СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, Номер 8, 2022

Современные проблемы координационной химии

редакторы рубрики Т. М. Буслаева, К. Жижин

Новые комплексные соли – предшественники пористых наносплавов Pd–Ir–Rh
М. В. Гладышева, П. Е. Плюснин, Ю. В. Шубин, А. А. Ведягин, С. В. Коренев 1041

Синтез, структура и магнитные свойства дитопных ферроценилборатных *трис*-пиридиноксиматных псевдоклатрохелатов железа, кобальта и никеля(II)
С. А. Белова, А. С. Белов, Н. Н. Ефимов, А. А. Павлов, Ю. В. Нелюбина, В. В. Новиков, Я. З. Волошин 1050

Исследование спин-кроссовера в комплексах железа(II) с 2,6-*бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином и *клозо*-боратными анионами
А. Д. Иванова, Л. Г. Лавренова, Е. В. Коротаев, С. В. Трубина, А. Я. Тихонов, В. В. Кривенцов, С. А. Петров, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1058

Самопроизвольная изомеризация $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ходе комплексообразования кобальта(II) с фенантролином
В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, С. Е. Короленко, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 1070

Новые координационные соединения нитрата скандия с карбамидом – предшественники для получения наноразмерного оксида скандия
И. А. Караваев, Е. В. Савинкина, М. С. Григорьев, Г. А. Бузанов, И. В. Козерожец 1080

Комплексные соединения перхлоратов цинка(II) и меди(II) с никотинамидом: синтез, строение, цитотоксичность
Н. С. Рукк, Н. С. Каберник, Г. А. Бузанов, Л. Г. Кузьмина, Г. А. Давыдова, С. К. Белусь, Е. И. Кожухова 1087

Комплексообразование в процессе сорбции ионов палладия(II) химически модифицированными кремнеземами
Т. М. Буслаева, Г. В. Эрлих, Е. В. Волчкова, П. Г. Мингалев, Н. С. Панина 1095

Синтез комплексов золота(I) с 10-(арил)феноксарсинами
М. Ф. Галимова, А. Б. Добрынин, Э. И. Мусина, Р. Р. Мусин, А. А. Карасик 1108

Синтез и свойства неорганических соединений

Взаимодействие карбонатов кальция и стронция с раствором KF
П. П. Федоров, А. А. Лугинина, Н. Ю. Табачкова, А. А. Александров, Л. В. Бадьянова, С. В. Кузнецов 1116

Синтез и термодинамические свойства индата магния
О. Н. Кондратьева, М. Н. Смирнова, Г. Е. Никифорова, А. В. Хорошилов, А. А. Архипенко, В. М. Гуревич 1127

Люминесцентные свойства боратов $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3 : M$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3 : M$ (M = Tb, Bi), полученных экстракционно-пиролитическим методом
Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, М. А. Медков, Д. Х. Шлык 1134

Поведение дифторидов металлов MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) в расплаве нитрата натрия
И. И. Бучинская 1146

Координационные соединения

Синтез и строение карбоксилатов тетра(*пара*-толил)сурьмы *p*-$Tol_4SbOC(O)R$ ($R = C_6H_3F_2$-2,3, $C_6H_3F_2$-3,4, $C_6H_3F_2$-2,5)
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, А. Н. Ефремов 1151

Теоретическая неорганическая химия

Возможности квантово-химического моделирования доменных границ в кластерном приближении модели Изинга для материалов семейства дигидрофосфата калия
С. П. Долин, Т. Ю. Михайлова, Н. Н. Бреславская 1156

Расчет коэффициентов вязкости расплавов в системах SrF_2–RF_3 (R = La, Gd, Tb, Yb, Lu)
Н. И. Сорокин 1163

Физикохимия растворов

Радиояркостные свойства водных растворов гидроксидов щелочных металлов в миллиметровой области спектра
А. К. Лященко, А. Ю. Ефимов, И. М. Каратаева 1167

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах 0...–66°C
Е. А. Фролова, Д. Ф. Кондаков, В. П. Данилов 1172

Неорганические материалы и наноматериалы

Модификация поверхности угольных электродов наночастицами оксида марганца
В. В. Чернявина, А. Г. Бережная, Я. А. Дышловая 1175

Исследование особенностей процессов фазообразования в высокоглиноземистой области системы CaO–Al_2O_3
М. А. Трубицын, Л. В. Фурда, М. Н. Япрынцев, Н. А. Воловичева 1183

Синтез, структура и фазовый состав высокоэнтропийной керамики (HfTiCN)-TiB_2
Н. С. Евсеев, А. Е. Матвеев, П. Ю. Никитин 1194

EDN: WRBNMV
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1041–1049

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.9

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПОРИСТЫХ НАНОСПЛАВОВ Pd–Ir–Rh

© 2022 г. М. В. Гладышева[a, b, *], П. Е. Плюснин[a], Ю. В. Шубин[a], А. А. Ведягин[c], С. В. Коренев[a]

[a] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

[b] *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

[c] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: m.gladysheva@g.nsu.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.
После доработки 11.02.2022 г.
Принята к публикации 14.02.2022 г.

Синтезированы новые комплексные соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI), являющиеся твердыми растворами на основе двойных комплексных солей (ДКС) – $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр. $F4\bar{3}c$). Исследовано термическое поведение соединений I–VI в различной газовой атмосфере. Конечными продуктами термолиза $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ в восстановительной (H_2) и инертной (He) атмосфере являются триметаллические пористые наносплавы Pd–Ir–Rh. В окислительной атмосфере конечными продуктами являются смеси оксидных фаз металлов с примесью металлической фазы. Исследованы структурные и морфологические свойства образующихся наносплавов. Полученные твердые растворы ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ использованы для синтеза сплавных наночастиц на поверхности оксидного носителя γ-Al_2O_3. Каталитическая активность и стабильность полученных образцов катализаторов испытаны в модельной реакции окисления CO в режиме форсированного термического старения.

Ключевые слова: палладий, иридий, родий, рентгенофазовый анализ, термический анализ, окисление CO

DOI: 10.31857/S0044457X2208013X

ВВЕДЕНИЕ

Пористые би- и полиметаллические наносплавы представляют собой трехмерные структуры, образованные поликристаллическими фрагментами (зернами), которые связаны между собой перемычками размером 5–200 нм [1–4]. Пористые наносплавы обладают рядом преимуществ по сравнению с нано- и макроразмерными металлическими частицами. В частности, для пористых наносплавов характерны устойчивость к спеканию при высоких температурах [5–7] и наличие контакта фрагментов между собой, обусловливающее высокую электропроводность [8, 9]. Поэтому пористые наносплавы находят применение во многих системах в качестве активных компонентов, например, в биосенсорах [10], катализаторах реакций восстановления органических веществ [11], электрокаталитических системах [12, 13]. Одним из подходов к синтезу пористых наносплавов является термолиз в восстановительной или инертной атмосфере соединений-предшественников, в качестве которых могут выступать комплексные соединения, содержащие необходимые компоненты получаемого сплава, например, двойные комплексные соли (**ДКС**) [14–16]. Преимущество использования комплексных солей в качестве предшественников заключается в том, что компоненты в прекурсоре перемешаны на молекулярном уровне, что позволяет получать пористые наносплавы, в которых металлы распределены равномерно [17–19].

Следует отметить, что палладийсодержащие катализаторы широко используются в окислении CO и углеводородов, в том числе в составе трехмаршрутных каталитических нейтрализаторов [20, 21]. Стабилизация монометаллических палладиевых катализаторов представляется достаточно сложной задачей, поскольку дисперсные частицы палладия склонны к поверхностной миграции и агломерации в более крупные структуры, что является основной причиной потери их активности [22]. Применение наносплавов позволяет решить эту проблему, а варьирование со-

отношения металлов в сплаве является основным инструментом управления активностью и стабильностью катализаторов, эксплуатируемых в условиях высоких температур [23].

В работе представлены синтез и исследование новой двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$, где $x = 0.2$, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8. Синтезированные соединения являются перспективными предшественниками для создания новых функциональных материалов – пористых наносплавов в системе Pd–Ir–Rh. Нанесенные на γ-Al_2O_3 наносплавы Pd–Ir–Rh с варьируемым соотношением металлов были сопоставлены по активности и стабильности в реакции окисления CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$, $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ синтезировали согласно методикам [24]. В работе использовали дистиллированную воду, ацетон (ос. ч.), этанол (ректификат), аммиак водный (ос. ч.), азотную кислоту (ос. ч.), $NaNO_2$ (ч. д. а.), $IrCl_4 \cdot nH_2O$ (ОАО "Красцветмет", $\omega_{Ir} = 52.86\%$), $RhCl_3 \cdot nH_2O$ (ОАО "Красцветмет", $\omega_{Rh} = 37.53\%$), Pd металлический (ОАО "Красцветмет", $\omega_{Pd} = 99.99\%$).

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в таблетках KBr (400–4000 $см^{-1}$).

Элементный анализ на содержание H и N выполняли на приборе Euro EA 3000 по стандартной методике. Анализ на содержание металлов проводили атомно-эмиссионным методом на спектрометре Thermo Scientific, iCAP-6500. Для этого навеску соли растворяли при нагревании в азотной кислоте, упаривали до минимального объема, переносили в мерную колбу и доводили до метки 0.5 M раствором HNO_3. Содержание аналитов (Pd, Ir, Rh) составляло 100–400 мкг/мл.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Диапазон углов 2θ составлял 5°–60° для комплексных соединений и 5°–135° для продуктов термолиза, шаг сканирования 0.05°. Образцы готовили нанесением суспензии растертого в этаноле образца на плоскую сторону кюветы из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309$ Å), приготовленный аналогичным способом.

Однофазность полученных соединений установлена в результате индицирования порошковых рентгенограмм по аналогии с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом рентгеноструктурного анализа. Индицирование дифрактограмм продуктов термолиза проводили с использованием данных картотеки PDF [25]. Уточнение параметров решетки осуществляли полнопрофильным методом с помощью программы PowderCell 2.4 [26].

Синхронный термический анализ, включающий в себя одновременное проведение термогравиметрических определений, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрического анализа выделенного газа, проводили на приборе STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsch, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos. Эксперименты выполняли в атмосфере гелий-водородной смеси (10 об. % H_2 в He, 30 мл/мин) и в атмосфере синтетического воздуха (20 об. % O_2 в Ar, 50 мл/мин). Использовали тигли из Al_2O_3, скорость нагрева составляла 10 град/мин в диапазоне температур 30–1000°C. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [27].

Эксперименты по изучению морфологии осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8230 FE-SEM (Япония) с ускоряющим напряжением от 5 до 30 кВ в режимах вторичных, обратно-отраженных и прошедших электронов. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ. Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с помощью ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещали в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходило испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку. Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на двухсторонний проводящий скотч.

Синтез двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I). К 5 мл водного раствора $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ (0.8338 г, 2.79 ммоль) добавляли при перемешивании 5 мл водного раствора $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ (1.0000 г, 1.86 ммоль). Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 10°C, после чего выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 1.114 г, 83%.

	H	Ir	N	Pd	$\sum_{тг}$(Pd + Ir)
Найдено, %:	2.3;	26.9;	22.2;	21.8;	47.9.
Для $H_{36}Ir_2N_{24}O_{24}Pd_3$ (1460.13 г/моль)					
вычислено, %:	2.48;	26.33;	23.02;	21.86;	48.19.

Таблица 1. Аналитические данные продуктов синтеза ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI)

Соединение	Задано*	Получено (АЭС)	H, %**	Ir, %	N, %	Pd, %	Rh, %	$\sum_{ТГ}$ M, %
I	3 : 2	3 : 2	2.3/2.48	26.9/26.33	22.2/23.02	21.8/21.86	–	47.9/48.19
II	3 : 1.6 : 0.4	3 : 1.6 : 0.4	2.6/2.55	21.0/21.59	23.0/23.60	22.4/22.41	2.8/2.89	46.3/46.89
III	3 : 1.2 : 0.8	3 : 1.2 : 0.8	2.6/2.61	16.9/16.61	23.5/24.21	22.8/22.99	5.8/5.93	5.8/5.93
IV	3 : 1.0 : 1.0	3 : 1.0 : 1.0	2.6/2.65	14.5/14.02	23.3/24.52	23.4/23.29	7.3/7.51	44.6/44.82
V	3 : 0.8 : 1.2	3 : 0.8 : 1.2	2.7/2.68	11.6/11.37	24.2/24.85	24.2/23.60	8.8/9.13	46.3/46.89
VI	3 : 0.4 : 1.6	3 : 0.4 : 1.6	2.7/2.75	5.7/5.84	24.9/25.52	24.2/25.52	12.5/12.50	41.7/42.57

* n(Pd) : n(Ir) : n(Rh).

** Найдено/вычислено.

Синтез твердых растворов $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI). Синтез осуществляли аналогично синтезу ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ и $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ [28] смешением водного раствора $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и совместного водного раствора с заданным мольным соотношением $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$.

Типичный синтез твердого раствора на примере $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.6}[Rh(NO_2)_6]_{0.4}$ (II). К 2 мл водного раствора $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ (0.2515 г, 0.84 ммоль) прибавляли при перемешивании 3 мл водного раствора, содержащего $Na_3[Ir(NO_2)_6]$ (0.2414 г, 0.45 ммоль) и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ (0.0503 г, 0.11 ммоль). Мольное соотношение Pd : Ir : Rh в реакционной смеси составляло 3 : 1.6 : 0.4. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 10°C, затем полученный светло-желтый осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 320 мг, 80%.

Образцы нанесенных катализаторов $Pd_{0.6}(Ir_xRh_{1-x})_{0.4}/Al_2O_3$ ($\sum\omega = 0.2\%$) готовили пропиткой γ-Al_2O_3 (Sasol, Germany) водным раствором $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$. Затем образец высушивали в сушильном шкафу в течение 12 ч при 105°C и прокаливали в атмосфере аргон–водородной смеси (10 об. % H_2 в Ar, 30 мл/мин) в течение 1 ч. Образцы катализаторов $Pd_{0.6}(Ir_xRh_{1-x})_{0.4}/\gamma$-$Al_2O_3$ ($\sum\omega = 0.2\%$) были исследованы в реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения на установке проточного типа [29]. Режим форсированного термического старения применяли для оценки стабильности катализаторов в отношении дезактивации активного компонента – наносплава $Pd_{0.6}(Ir_xRh_{1-x})_{0.4}$. Поток реакционной смеси, состоящей из 0.15 об. % CO, 14.0 об. % O_2 и азота (остальное), подавали в реактор со скоростью 334 мл/мин. Скорость подъема температуры во всех случаях составляла 10 град/мин. На выходе контролировали концентрацию CO при помощи газового анализатора Ultramat 6 (Siemens, Germany). Каждый образец подвергали семи каталитическим циклам нагрева–охлаждения при варьировании конечной температуры цикла, при этом конечная температура для первого и второго циклов составляла 320°C, для третьего и четвертого циклов – 600°C, для последующих трех циклов – 800°C. В качестве критерия активности использовали параметр T_{50} (температуру 50%-ного превращения CO). Чем ниже значение этого параметра, тем выше активность катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI) протекает в водном растворе с высоким выходом (80–85%), что обусловлено низкой растворимостью получаемых координационных соединений. В ходе синтеза образуется безводная фаза ДКС, изоструктурная $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ [27], при перекристаллизации возможно получение моногидратов координационных соединений, как в случае $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2 \cdot H_2O$ [28] и $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2 \cdot H_2O$ [30]. В ходе синтеза твердых растворов ДКС образуется продукт, соотношение металлов в котором близко к задаваемому, что обусловлено близкими значениями произведений растворимости $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ и $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ (табл. 1).

ИК-спектроскопия

В табл. 2 представлены волновые числа основных колебаний ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (**I**) и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.6}[Rh(NO_2)_6]_{0.4}$ (**II**), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.2}[Rh(NO_2)_6]_{0.8}$ (**III**), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.0}[Rh(NO_2)_6]_{1.0}$ (**IV**), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.8}[Rh(NO_2)_6]_{1.2}$ (**V**) и

Таблица 2. Значения волновых чисел ($см^{-1}$) основных полос в ИК-спектрах $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.6}[Rh(NO_2)_6]_{0.4}$ (II), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.2}[Rh(NO_2)_6]_{0.8}$ (III), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.0}[Rh(NO_2)_6]_{1.0}$ (IV), $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.8}[Rh(NO_2)_6]_{1.2}$ (V) и $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.4}[Rh(NO_2)_6]_{1.6}$ (VI)

I	II	III	IV	V	VI	Отнесение [31]
3269	3269	3268	3268	3268	3267	$\nu_{as}(NH_3)$
1626	1626	1626	1626	1626	1625	$\delta(HNH)$
1397	1396	1396	1396	1396	1396	$\nu_{as}(NO_2)$
1327	1338 1326	1337	1325	1325	1336	$\nu_s(NO_2)$
1273	1272	1272	1270	1271	1270	$\delta_s(HNH)$
828	827	827	827	826	826	$\delta(ONO) + \rho_r(NH_3)$
780	780	779	779	779	776	$\rho_r(NH_3)$
649	649	649	649	649	649	$\rho_\omega(NO_2)$
	618	619	618	618	617	
511 484	512	495	513	–	–	$\nu(Pd–N)$
405	405	406	418	418	418	$\nu(Ir–N) + \nu(Rh–N)$

$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.4}[Rh(NO_2)_6]_{1.6}$ (**VI**). Отнесение сделано на основании сопоставления спектров и литературных данных [28, 31]. ИК-спектр представляет собой суперпозицию колебаний гексанитрометаллат-анионов и катиона тетрааминпалладия. Спектры ДКС I и твердых растворов ДКС II–VI подобны между собой. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3300–3200, 1625, 1396, 1325, 1270, 826, 780, 650 $см^{-1}$, характерные для колебаний координированных молекул NH_3 и NO_2^-. В ИК-спектрах комплексных солей присутствуют интенсивные полосы поглощения при 510 и 410 $см^{-1}$, характерные для колебаний связей Pd–N и Ir–N, Rh–N. Значения частот основных колебаний ДКС I и твердых растворов ДКС II–VI отличаются от литературных данных не более чем на 30 $см^{-1}$.

Дифрактограммы поликристаллических ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ полностью проиндицированы по данным исследования монокристалла ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$, структура которой установлена ранее [28]. Полученные данные свидетельствуют об изоструктурности ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$. Изоструктурность комплексных солей обеспечивает возможность синтеза твердых растворов $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ в широкой области составов, что подтверждено экспериментально – получены твердые растворы ДКС во всей области составов (рис. 1).

ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ [28] и твердые растворы ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI) разлагаются подобно. Термолиз соединения I в восстановительной атмосфере (рис. 2а) протекает в две плохо разделенные ступени в диапазоне температур 150–240°C и сопровождается экзотермическим эффектом. Основными газообразными продуктами термического разложения являются H_2O (m/z = 18, 17), NH_3 (m/z = 17, 15) и незначительные количества N_2 (m/z = 28, 14). Конечным продуктом термолиза $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ в восстановительной атмосфере является пористый наносплав $Pd_{0.6}Ir_{0.4}$. Масса конечного продукта составляет 46.3% от исходной навески, что хорошо согласуется с расчетным значением $\sum_x$ = = 46.89%. В окислительной атмосфере ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (рис. 2б) разлагается в четыре плохо разделенные ступени в диапазоне температур 175–400°C и сопровождается экзотермическим эффектом на протяжении всего разложения. Первые две плохо разделенные ступени термолиза соединения I протекают в диапазоне температур 175–275°C. Основными газообразными продуктами являются H_2O (m/z = 18, 17) и N_2 (m/z = 28, 14). На следующих третьей и четвертой плохо разделенных ступенях, протекающих в диапазоне температур 275–400°C, происходит полное разложение ДКС, при этом основными газообразными продуктами являются H_2O (m/z = = 18, 17), N_2 (m/z = 28, 14) и незначительные количества оксидов азота NO (m/z = 30) и N_2O (m/z = 44). Конечным продуктом термолиза $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ в окислительной атмосфере, согласно данным РФА, является смесь оксидов PdO и IrO_2 с примесью металлической фазы.

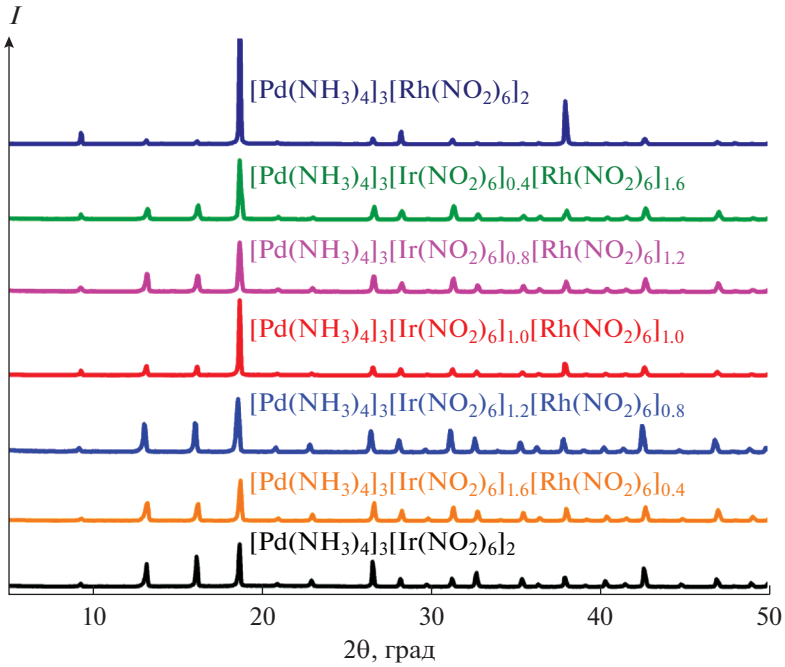


Рис. 1. Дифрактограммы ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ [28] и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI).

Масса конечного продукта составляет 54.4% от исходной. Экспериментальное значение занижено по сравнению с теоретически рассчитанным из предположения, что в ходе термолиза образуются только оксидные фазы ($\sum_x$ = 55.86%), что также подтверждает образование металлической примеси наряду со смесью оксидных фаз.

Согласно данным РФА, в ходе термолиза комплексных соединений I–VI в восстановительной атмосфере образуются однофазные твердые растворы на основе ГЦК-ячейки (рис. 3). При увеличении содержания Ir в наносплаве параметр элементарной ячейки (**ПЭЯ**) закономерно увеличивается, что также подтверждает наличие трех металлов в заданном в эксперименте соотношении (табл. 3, рис. 4). Данные СЭМ подтверждают пористую структуру продукта термолиза $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ – биметаллического наносплава (рис. 5). Таким образом, ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ и твердые растворы ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI) являются перспективными предшественниками би- и полиметаллических пористых наносплавов.

Синтезированные образцы триметаллических катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения. На рис. 6 в качестве примера представлены температурные зависимости для образца $Pd_{0.6}(Ir_{0.4}Rh_{0.6})_{0.4}/Al_2O_3$. Все кривые имеют классическую S-образную форму. Смещение кривых в сторону бóльших температур относи-

Таблица 3. Характеристики металлических фаз – продуктов термолиза ДКС при 400°C в восстановительной атмосфере (10 об. % H_2 в He)

Соединение	Состав фаз	ПЭЯ фаз, Å	ОКР, нм
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$	$Pd_{0.6}Ir_{0.4}$	3.853(2)	7.4
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.6}[Rh(NO_2)_6]_{0.4}$	$Pd_{0.6}(Ir_{0.8}Rh_{0.2})_{0.4}$	3.853	8.8
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.2}[Rh(NO_2)_6]_{0.8}$	$Pd_{0.6}(Ir_{0.6}Rh_{0.4})_{0.4}$	3.855	8.9
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{1.0}[Rh(NO_2)_6]_{1.0}$	$Pd_{0.6}(Ir_{0.5}Rh_{0.5})_{0.4}$	3.856	9.2
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.8}[Rh(NO_2)_6]_{1.2}$	$Pd_{0.6}(Ir_{0.4}Rh_{0.6})_{0.4}$	3.858	9.4
$[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{0.4}[Rh(NO_2)_6]_{1.6}$	$Pd_{0.6}(Ir_{0.2}Rh_{0.8})_{0.4}$	3.860	9.4
$[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$	$Pd_{0.6}Rh_{0.4}$	3.864	9.5

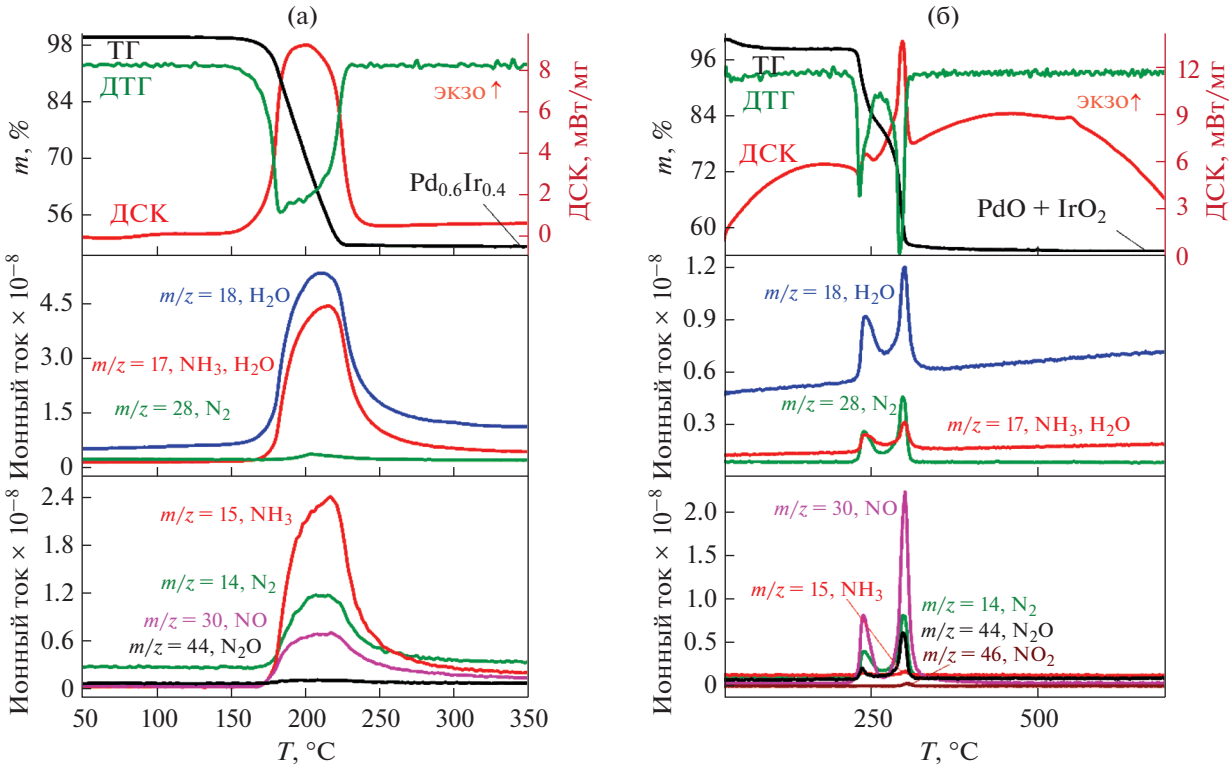


Рис. 2. Кривые термического анализа $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I): а – в восстановительной атмосфере (10 об. % H_2 в He); б – в окислительной атмосфере (20 об. % O_2 в Ar, 50 мл/мин). Скорость нагрева 10 град/мин.

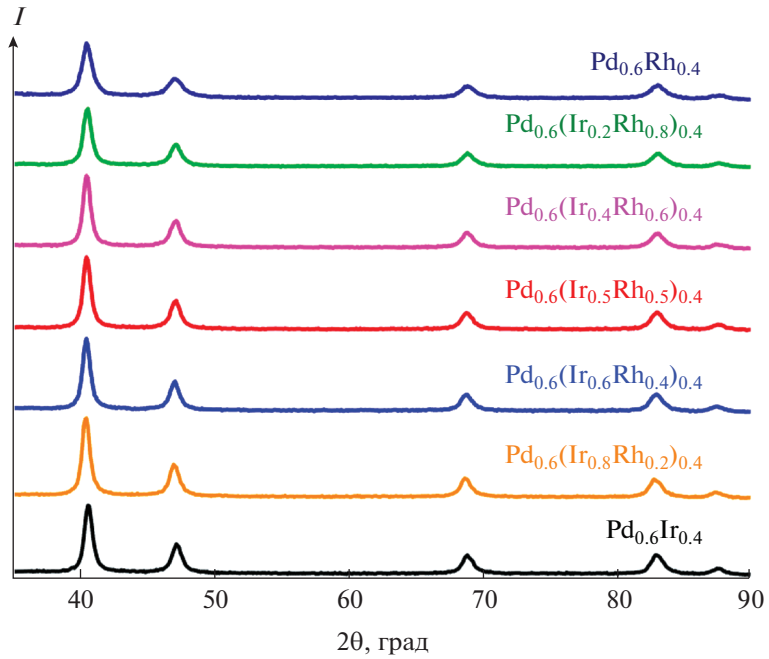


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термолиза ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI) при 400°C в восстановительной атмосфере (10 об. % H_2 в He).

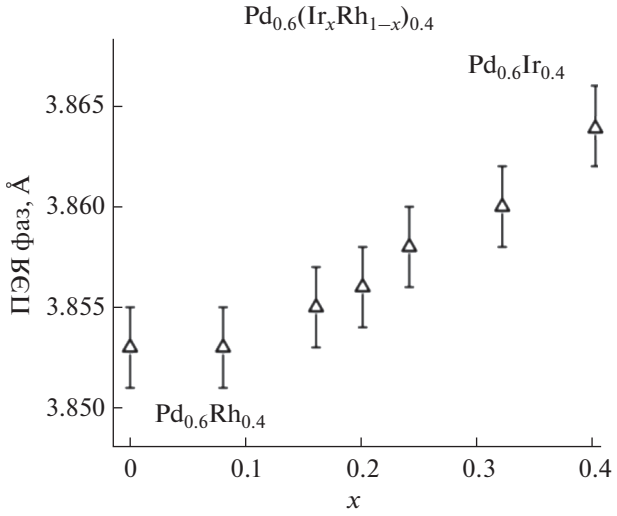


Рис. 4. Зависимость ПЭЯ продуктов термолиза ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I), $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ и твердых растворов ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI) от мольного содержания Ir.

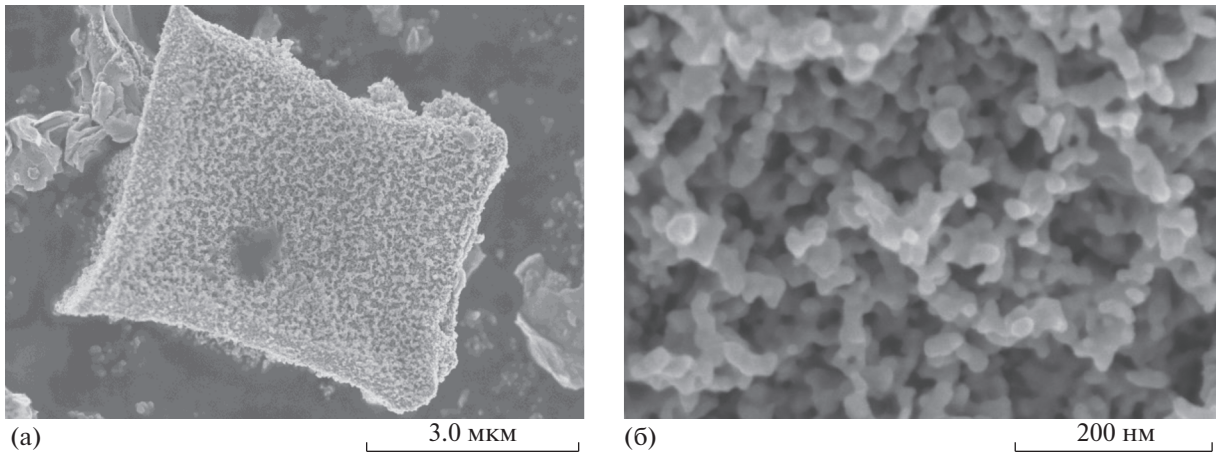


Рис. 5. СЭМ-изображения продукта термолиза $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ при 400°C в восстановительной атмосфере (10 об. % H_2 в He).

тельно конечной температуры предшествующего цикла указывает на снижение каталитической активности в результате термического старения. Для удобства сопоставления образцов на рис. 7а и 7б представлены зависимости параметра T_{50} от номера цикла. Видно, что для всех образцов характерны схожие зависимости. Наибольшую активность образцы проявляют в исходном состоянии, однако уже после первого цикла параметр T_{50} увеличивается на 30–40°C. Дальнейшее увеличение параметра связано с эффектами термического старения при 600 и 800°C.

Сравнивая образцы между собой, можно заметить, что соотношение Ir : Rh в катализаторах существенно влияет на их активность и стабильность. При минимальной температуре испытания (320°C) увеличение доли иридия приводит к монотонному падению активности (увеличению параметра T_{50}). После высокотемпературных обработок (цикл 5, 60°C и цикл 7, 800°C) поведение образцов меняется. Более высокую активность и приемлемую стабильность демонстрируют катализаторы $Pd_{0.6}(Ir_{0.2}Rh_{0.8})_{0.4}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Pd_{0.6}(Ir_{0.4}Rh_{0.6})_{0.4}/\gamma\text{-}Al_2O_3$, в которых содержание иридия не превышает 0.032 мас. %. Увеличение содержания иридия приводит к снижению общей каталитической активности несмотря на то, что содержание палладия – наиболее активного металла из присутству-

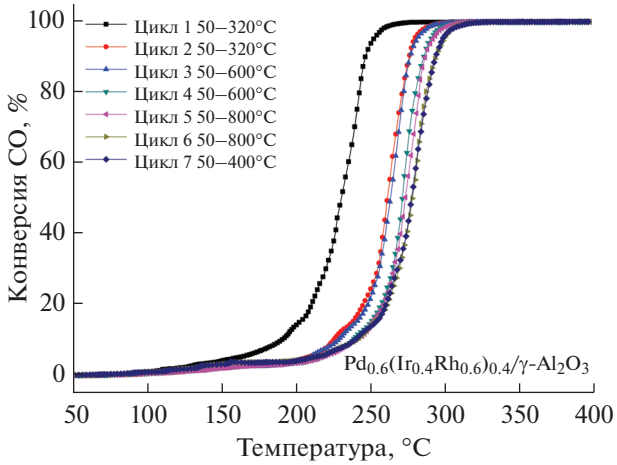


Рис. 6. Температурные зависимости конверсии CO в режиме форсированного термического старения для образца $Pd_{0.6}(Ir_{0.4}Rh_{0.6})_{0.4}/Al_2O_3$.

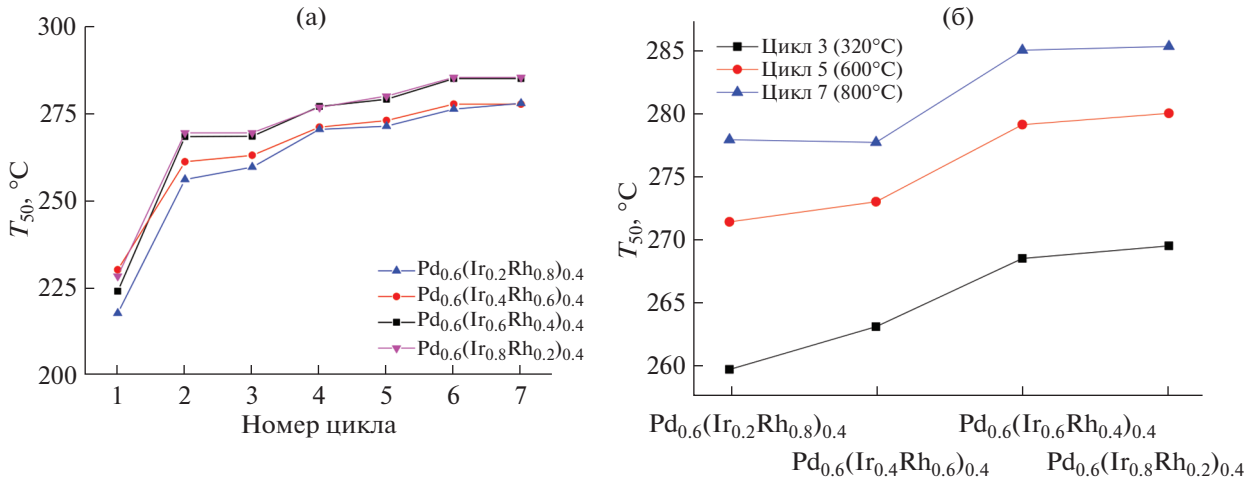


Рис. 7. Зависимость параметра T_{50} от номера цикла (а) и соотношения Ir : Rh (б) в ходе испытаний триметаллических образцов в условиях форсированного термического старения.

ющих в сплаве – остается неизменным. Полученные данные показывают, что при большем содержании Ir в сплаве наблюдается обратный синергический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы новая двойная комплексная соль $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$ (I) и твердые растворы на ее основе $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$ (II–VI). Методом РФА подтверждена изоструктурность полученных координационных соединений. Показана возможность получения би- и триметаллических пористых наносплавов в системах Pd–Ir, Pd–Rh и Pd–Ir–Rh при термолизе комплексных солей и их твердых растворов в восстановительной и инертной атмосфере. Изучена каталитическая активность триметаллических образцов $Pd_{0.6}(Ir_xRh_{1-x})_{0.4}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ($\sum\omega = 0.2\%$) в реакции окисления CO. Показано, что практический интерес представляют системы, в которых соотношение Ir : Rh не превышает 2 : 3, что соответствует общему содержанию иридия в катализаторе 0.032 мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00414).

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопические исследования образцов твердых растворов ДКС выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИНХ СО РАН (проект № 121031700315-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sohn H., Xiao Q., Seubsai A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 24. P. 21435. https://doi.org/10.1021/acsami.8b21661
2. *Thanh T.D., Balamurugan J., Lee S.H. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 85. P. 669. https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.075
3. *Wang X., Liao J., Li H. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 37. P. 17543. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.147
4. *Anumol E.A., Halder A., Nethravathi C. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 24. P. 8721. https://doi.org/10.1039/c1jm10287g
5. *Huang S., Xu H., Li H. et al.* // Fuel Process. Technol. 2021. V. 218. P. 106858. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106858
6. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 845. https://doi.org/10.1021/cr040090g
7. *Zhang B., Li G., Zhai Z. et al.* // AIChE J. 2021. V. 67. № 7. P. 1. https://doi.org/10.1002/aic.17295
8. *Weissmüller J., Viswanath R.N., Kramer D. et al.* // Science (80-). 2003. V. 300. № 5617. P. 312. https://doi.org/10.1126/science.1081024
9. *Kramer D., Viswanath R.N., Weissmüller J.* // Nano Lett. 2004. V. 4. № 5. P. 793. https://doi.org/10.1021/nl049927d
10. *Zhao Y., Tian L., Fan Y. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 23. P. 13066. https://doi.org/10.1007/s10853-021-06157-w
11. *Mauriello F., Ariga-Miwa H., Paone E. et al.* // Catal. Today. 2019. № November 2018. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.071
12. *Ryu J., Choi J., Lim D.H. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 174–175. P. 526. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.019
13. *Lu L.* // Microchim. Acta. 2019. V. 186. № 9. https://doi.org/10.1007/s00604-019-3772-3
14. *Popov A.A., Shubin Y.V., Bauman Y.I. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 49. https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb430
15. *Rajar K., Alveroglu E.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 592. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.026
16. *Wang D., Zhao P., Li Y.* // Sci Rep. 2011. V. 1. P. 37. https://doi.org/10.1038/srep00037
17. *Avisar S., Shner Y., Abu-Reziq R. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 891. P. 161936. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161936
18. *Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Комаров В.Ю. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 4. P. 449. https://doi.org/10.26902/JSC_id90372
19. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1834. https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S1070363221090310
20. *Osaki T., Yamada K., Watari K. et al.* // Catal. Lett. 2012. V. 142. № 1. P. 95. https://doi.org/10.1007/s10562-011-0692-1
21. *Liu X., Wang R., Song L. et al.* // Catal. Commun. 2014. V. 46. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.003
22. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 102. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.033
23. *Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 749. P. 155. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.250
24. *Chernyaev I.* // Synthesis of Complex Compounds of Platinum Group Metals. M.: Nauka, 1964.
25. *Powder Diffraction File*, PDF-2/Release 2009. International Centre for Diffraction Date: USA, 2009.
26. *Sheldrick G.M.* SHELXTL-97, Progr. Refinement Cryst. Struct. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1998.
27. NETZSCH Proteus Thermal Analysis, v. 6.1.0. Selb/ NETZSCH-Gerätebau GmbH: Bayern, Germany, 2013.
28. *Rybinskaya A.A., Plyusnin P.E., Bykova E.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. № 3. P. 527.
29. *Vedyagin A.A., Gavrilov M.S., Volodin A.M. et al.* // Top. Catal. 2013. V. 56. № 11. P. 1008. https://doi.org/10.1007/s11244-013-0064-8
30. *Rybinskaya A.A., Shusharina E.A., Plyusnin P.E. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 4. P. 836.
31. *Nakamoto K.* // Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 1991.

EDN: OASCXL
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1050–1057

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИТОПНЫХ ФЕРРОЦЕНИЛБОРАТНЫХ *ТРИС*-ПИРИДИНОКСИМАТНЫХ ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. С. А. Белова[a, b], А. С. Белов[a, b], Н. Н. Ефимов[a], А. А. Павлов[b], Ю. В. Нелюбина[b], В. В. Новиков[b], Я. З. Волошин[a, b, *]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[b] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия*
**e-mail: voloshin@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.
После доработки 28.12.2021 г.
Принята к публикации 30.12.2021 г.

Трис-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, никеля и кобальта(II) с апикальным ферроценильным заместителем были получены с приемлемым выходом (50–70%) в кипящем этаноле темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима с ферроценилбороновой кислотой на соответствующем ионе M^{2+} как матрице. Состав и строение выделенных в виде ионных ассоциатов с перхлорат-анионом новых дитопных соединений были установлены с помощью элементного анализа, электронной спектроскопии поглощения, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. По данным магнетометрии, псевдоклатрохелат железа(II) является диамагнитным соединением, тогда как температурные зависимости магнитной восприимчивости комплексов никеля и кобальта(II) характерны для высокоспиновых систем с $S = 1$ и 3/2 соответственно. В псевдоклатрохелатах железа и никеля(II), по данным рентгеноструктурного анализа, длины связей Ni–N (2.15–2.17 Å) характерны для высокоспиновых комплексов Ni^{2+}, тогда как в его аналоге, содержащем Fe(II), они незначительно превышают 2 Å, что указывает на низкоспиновое состояние иона Fe^{2+}.

Ключевые слова: макроциклические соединения, клатрохелаты, клеточные комплексы, комплексы железа, комплексы кобальта, комплексы никеля, полиядерные соединения, ферроцен, рентгеновская дифракция, магнитометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22080037

ВВЕДЕНИЕ

Инкапсулирование иона металла внутри полости жесткого трехмерного лиганда определяет целый ряд интересных физических и химических свойств полученных клеточных комплексов этого катиона [1], а именно: необычно высокую химическую устойчивость комплекса в различных средах и в разных степенях окисления его металлоцентра, включая стабилизацию необычных низких [1, 2] или редких высоких [3–6] окислительных состояний, неклассические проявления эффекта Яна–Теллера в этих (псевдо)макробициклических соединениях, температурные спиновые переходы и т.д. Для клатрохелатов [1] и псевдоклатрохелатов кобальта(II) [7] ранее была обнаружена медленная магнитная релаксация в отсутствие внешнего магнитного поля, т.е. они проявляют [8–16] свойства мономолекулярных магнитов, в ряде случаев характеризующихся исключительно высокими (для комплексов кобальта(II)) барьерами перемагничивания. Магнитные свойства комплексов металлов этого типа в значительной степени зависят от ряда факторов, включая их электронное и пространственное (химическое) строение, природу донорных атомов и геометрию координационного полиэдра, наличие собственного ядерного магнитного момента у инкапсулированного иона металла и окружающих его ядер и даже от гораздо менее очевидного влияния супрамолекулярной организации [1] и полиморфизма [9] их кристаллов. Все вышеперечисленные факторы определяют возможность использования соединений этого типа для создания молекулярных магнитных материалов и устройств. В связи с этим значительный фундаментальный и практический интерес представляет направленный дизайн новых политопных (многоцентровых) молекулярных (псевдо)клеточных комплексов *d*-металлов с медленной магнитной релаксацией и способностью к внешнему переключению степени взаимодействия между их магнитно- и редокс-активными металлоцентрами. Так, биядерные псевдоклатро-

хелатные комплексы могут быть получены сшивкой *3d*-металлсодержащими кислотами Льюиса, в частности, ферроценилбороновой кислотой. Предполагалось, что магнитное взаимодействие между металлоцентрами полученной гибридной молекулы можно регулировать путем селективного окисления или восстановления редокс-активного фрагмента, который включен в апикальный заместитель при клатрохелатном остове. Поэтому нами были получены новые ферроценилборатные *трис*-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, кобальта и никеля(II), методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура комплексов железа и никеля(II), а методом магнитометрии изучены их магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе использовали коммерческие реагенты (Sigma-Aldrich) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NaHCO_3$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, гидроксиламин гидрохлорид, 2-ацетилпиридин, ферроценилбороновую кислоту {$FcB(OH)_2$}, сорбенты и органические растворители без дополнительной очистки. $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ получали согласно [17]. 2-Ацетилпиридиноксим (AcPyOxH) был получен по методике [18].

Элементный анализ (C, H, N) выполняли на микроанализаторе Carlo Erba (модель 1106). Содержание железа определяли спектрофотометрически. Содержание кобальта и никеля устанавливали методом рентгеновской флуоресценции. Все эти определения были выполнены в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Масс-спектры MALDI-TOF в положительной и отрицательной областях регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF-MS BrukerAutoflex II (BrukerDaltonics) в режиме reflecto-mol. Ионизацию вызывали УФ-лазером с длиной волны 337 нм. Образцы помещали на стальную пластину, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Точность измерений составляла 0.1%.

Спектры ^1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР растворов в CD_2Cl_2 и CD_3CN регистрировали на спектрометрах Bruker Avance 600 и Varian Inova 400. Измерения проводили относительно остаточных сигналов этих растворителей: CD_2Cl_2 (^1H 5.32 м.д., ^{13}C 54.00 м.д.), CD_3CN (^1H 1.94 м.д., ^{13}C 1.32 м.д.). Обработку данных осуществляли с использованием программы Mestrenova 12.0.0.

Электронные спектры поглощения (**ЭСП**) растворов комплексов в ацетонитриле и хлористом метилене регистрировали в диапазонах 190–1000 и 230–1000 нм соответственно на спектрофотометре Agilent Cary 60. Индивидуальные гауссовы компоненты этих спектров рассчитывали с помощью программы Fityk [19].

Магнитные измерения проводили на магнитометре Quantum Design PPMS-9. Мелкодисперсный порошкообразный образец соответствующего комплекса суспендировали в органическом масле и герметично запечатывали в полиэтиленовый пакетик. Статическую магнитную восприимчивость измеряли в диапазоне температур 3–300 K во внешнем магнитном поле 5 кЭ. Учитывали диамагнитную поправку пакетика и масла; диамагнитный вклад этого комплекса оценивали с использованием констант Паскаля [20]. Намагниченность образца измеряли при напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне 0–5 Тл при температурах 2, 4 и 6 K. Измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в диапазонах частот 10–100, 100–1000 и 1000–10 000 Гц в переменных магнитных полях амплитудой 5, 3 и 1 Э соответственно. Измерения выполняли как в нулевом, так и в магнитном поле напряженностью 1 кЭ в диапазоне температур 2–16 K.

Синтез комплексов

$[Fe(AcPyOx)_3(BFc)](ClO_4)$ (1). 2-Ацетилпиридиноксим (0.27 г, 1.98 ммоль), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (0.46 г, 3.3 ммоль), $NaHCO_3$ (0.28 г, 3.3 ммоль) и ферроценилбороновую кислоту (0.17 г, 0.73 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (3 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и добавляли $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.13 г, 0.66 ммоль) и этанол (4 мл). Полученную смесь кипятили в течение 30 мин, выпавший темно-красный осадок отфильтровывали, промывали этанолом (12 мл, в 3 порции), диэтиловым эфиром (10 мл, в 2 порции) и гексаном (5 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (20 мл, в 4 порции), отфильтрованный экстракт упарили досуха, твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.36 г (72%).

	C	H	N	Fe
Найдено, %:	48.95;	3.87;	11.18;	14.75.
Для $C_{31}H_{30}N_6O_7BClFe_2$				
вычислено, %:	49.17;	3.97;	11.10;	14.81.

Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 657 $[M–ClO_4^-]^+$. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2, δ, м.д.): 2.66 (с, 9H, CH_3), 4.25–4.48 (м, 9H, Fc), 7.00 (д, 3H, 6-Py), 7.48 (т, 3H, 5-Py), 7.93 (д, 3H, 3-Py), 8.05 (т, 3H, 4-Py). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2, δ, м.д.): 13.69 (с, CH_3), 69.65, 70.54, 73.12 (все уш. с, Fc), 124.96 (с, 3-Py), 126.13 (с, 5-Py), 138.39 (с, 4-Py), 153.36 (с, 6-Py), 158.59 (с, 2-Py), 160.32 (с, C=N). ЭСП (CH_3CN), λ_{max}, нм (ε × $\times 10^{-3}$, моль$^{-1}$ л см$^{-1}$): 200 (80), 226 (12), 249 (23),

278 (7.3), 290 (14), 299 (7.4), 358 (4.7), 431 (2.3), 463 (5.2), 484 (3.8), 519 (15).

[Co(AcPyOx)$_3$(BFc)](ClO$_4$) (2). 2-Ацетилпиридиноксим (0.27 г, 1.98 ммоль), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (0.18 г, 1.3 ммоль), $NaHCO_3$ (0.28 г, 3.3 ммоль) и ферроценилбороновую кислоту (0.17 г, 0.73 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (3 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и добавляли $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.24 г, 0.66 ммоль) и этанол (4 мл). Полученную смесь кипятили в течение 40 мин, выпавший светло-коричневый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (30 мл, в 6 порций), диэтиловым эфиром (10 мл, в 2 порции) и гексаном (5 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (20 мл, в 4 порции), отфильтрованный экстракт упаривали досуха, твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.26 г (52%).

	C	H	N	Fe	Co
Найдено, %:	48.79;	3.88;	10.97;	7.25;	7.60.
Для $C_{31}H_{30}N_6O_7BClCoFe$					
вычислено, %:	48.98;	3.95;	11.06;	7.37;	7.77.

Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 660 [M–ClO_4^-]$^+$. ^{1}H ЯМР (CD_2Cl_2, δ, м.д.): –2.78 (уш. с, 3H, 3-Py), 2.53 (уш. с, 9H, CH_3), 14.62 (уш. с, 3H, 4-Py), 24.87 (уш. с, 5H, Cp (незамещ.)), 27.20 (уш. с, 2H, β-Cp), 56.67 (уш. с, 2H, α-Cp), 80.35 (уш. с, 3H, 5-Py), 397.23 (уш. с, 3H, 6-Py). ЭСП (CH_3CN), λ_{max}, нм (ε × 10^{-3}, моль$^{-1}$ л см$^{-1}$): 201 (48), 221 (25), 249 (8.6), 262 (2.7), 277 (15), 341 (5.3), 415 (0.6), 426 (0.8).

[Ni(AcPyOx)$_3$(BFc)](ClO$_4$) (3). 2-Ацетилпиридиноксим (0.28 г, 2.0 ммоль), ферроценилбороновую кислоту (0.15 г, 0.64 ммоль), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (0.08 г, 0.58 ммоль) и $NaHCO_3$ (0.1 г, 1.17 ммоль) растворяли/суспендировали в этаноле (5 мл) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали 5 мин и прибавляли $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.21 г, 0.58 ммоль) и этанол (5 мл). Полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 1 ч. Выпавший ярко-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (10 мл, в 2 порции), диэтиловым эфиром (14 мл, в 2 порции) и гексаном (7 мл). Продукт экстрагировали хлористым метиленом (9 мл, в 3 порции), отфильтрованный экстракт упаривали досуха и твердый остаток высушивали в вакууме. Выход 0.28 г (64%).

	C	H	N	Fe	Ni
Найдено, %:	48.94;	3.84;	10.95;	7.50;	7.60.
Для $C_{31}H_{30}N_6O_7BClFeNi$					
вычислено, %:	48.98;	3.95;	11.06;	7.37;	7.77.

Масс-спектр (MALDI-TOF), *m/z*: 659 [M–ClO_4^-]$^+$. ^{1}H ЯМР (CD_2Cl_2, δ, м.д.): –24.00 (уш. с, 9H, CH_3), 3.72 (уш. м, 9H, Fc), 15.46 (уш. с, 3H, 4-Py), 44.13 (уш. с, 3H, 5-Py), 59.23 (уш. с, 3H, 3-Py), 137.32 (уш. с, 3H, 6-Py). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max}, нм (ε × × 10^{-3}, моль$^{-1}$ л см$^{-1}$): 252 (21), 263 (2.6), 288 (13), 312 (11), 353 (0.8), 381 (0.7), 776 (0.011), 828 (0.008), 898 (0.016).

Рентгеновская дифракция

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов [Fe(AcPyOx)$_3$(BFc)](ClO$_4$) · 2$CHCl_3$ (**1** · 2$CHCl_3$) и [Ni(AcPyOx)$_3$(BFc)](ClO$_4$) · 2CH_2Cl_2 (**2** · 2CH_2Cl_2), полученных медленным упариванием растворов соответствующих псевдоклатрохелатов в смесях хлороформ–гептан и хлористый метилен–гексан соответственно, проводили на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [21] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Структурные данные для этих комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2124333–2124334; http://www.ccdc.cam.ac.uk/).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Трис-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, никеля и кобальта(II) **1**–**3** с апикальным ферроценильным заместителем при сшивающем атоме бора были получены с приемлемым выходом (50–70%) по схеме 1 в кипящем этаноле в качестве растворителя темплатной конденсацией 2-ацетилпиридиноксима с ферроценилбороновой кислотой на соответствующем ионе M^{2+} как матрице. $NaHCO_3$ прибавляли для нейтрализации выделяющихся ионов H^+, а перхлорат-анион был выбран в качестве противоиона, поскольку он образует устойчивые ионные ассоциаты с крупными полуклатрохелатными катионами.

Состав и строение полученных новых дитопных соединений установлены с помощью элементного анализа, ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии; их магнитные характеристики определены методом, описанным в Экспериментальной части.

В катионной области MALDI-TOF масс-спектров полученных ферроценилборатных *трис*-пиридиноксиматов *3d*-металлов наблюдаются ин-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения комплексов **1** · $2CHCl_3$ и **3** · $2CH_2Cl_2$

Параметр	**1** · $2CHCl_3$	**3** · $2CH_2Cl_2$
Брутто-формула	$C_{33}H_{32}BCl_7Fe_2N_6O_7$	$C_{33}H_{34}BCl_5FeN_6NiO_7$
M	995.30	1699.51
T, K	120	120
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Z	4	4
Z'	1	1
a, Å	10.3980(13)	10.524(3)
b, Å	12.4045(16)	17.089(5)
c, Å	30.434(4)	21.029(5)
α, град	90	90
β, град	91.910(3)	99.186(6)
γ, град	90	90
V, Å^3	3923.3(9)	3733.4(18)
$\rho_{выч}$, г/см^3	1.687	1.653
μ, см$^{-1}$	12.72	13.07
F(000)	2016	1896
$2\theta_{max}$, град	54	54
Число измеренных отражений	32634	26283
Число независимых отражений	8565	8153
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	5801	4975
Количество уточняемых параметров	507	490
$R1$	0.0650	0.0640
$wR2$	0.1351	0.1824
GOF	1.053	0.997
Остаточная электронная плотность (eÅ^{-3}) (d_{max}/d_{min})	0.840/–0.821	1.268/–0.883

тенсивные пики соответствующих псевдоклатрохелатных катионов $[M{-}ClO_4^-]^+$, характерные для ионных ассоциатов этого типа [23]. Экспериментально обнаруженное изотопное распределение в этих пиках хорошо согласуется с их теоретически рассчитанными моделями.

Число, положение и мультиплетность сигналов в ^{1}H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектрах растворов полученных соединений, а также соотношение интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ^{1}H ЯМР подтвердили состав и симметрию их молекул. В спектрах диамагнитного комплекса железа(II) наблюдаются характеристические сигналы метильной группы и гетероциклического фрагмента хелатирующего лигандного синтона, а также характеристические сигналы апикального ферроценильного заместителя при атоме бора. Комплексы кобальта и никеля(II) с этим же псевдоинкапсулирующим лигандом являются высокоспиновыми парамагнитными соединениями, что следует из больших величин химических сдвигов сигналов лигандных протонов в их ^{1}H ЯМР-спектрах (до почти 400 м.д. в случае соединений кобальта(II)). В последнем случае, по данным [11], преобладает псевдоконтакный вклад в величины химических сдвигов, который также оказывает влияние на положение сигналов протонов апикального ферроценильного заместителя (вызывает смещение этих сигналов в область слабых полей и значительное увеличение разницы между положениями сигналов протонов в его Ср-циклах). Соответствующие смещения химических сдвигов $\delta 1_H$ увеличиваются для протонов тех групп, которые находятся ближе к инкапсулированному парамагнитному металлоцентру Co^{2+}. В спектре ^{1}H ЯМР комплекса никеля(II) **3**, напротив, превалирующим является контактный

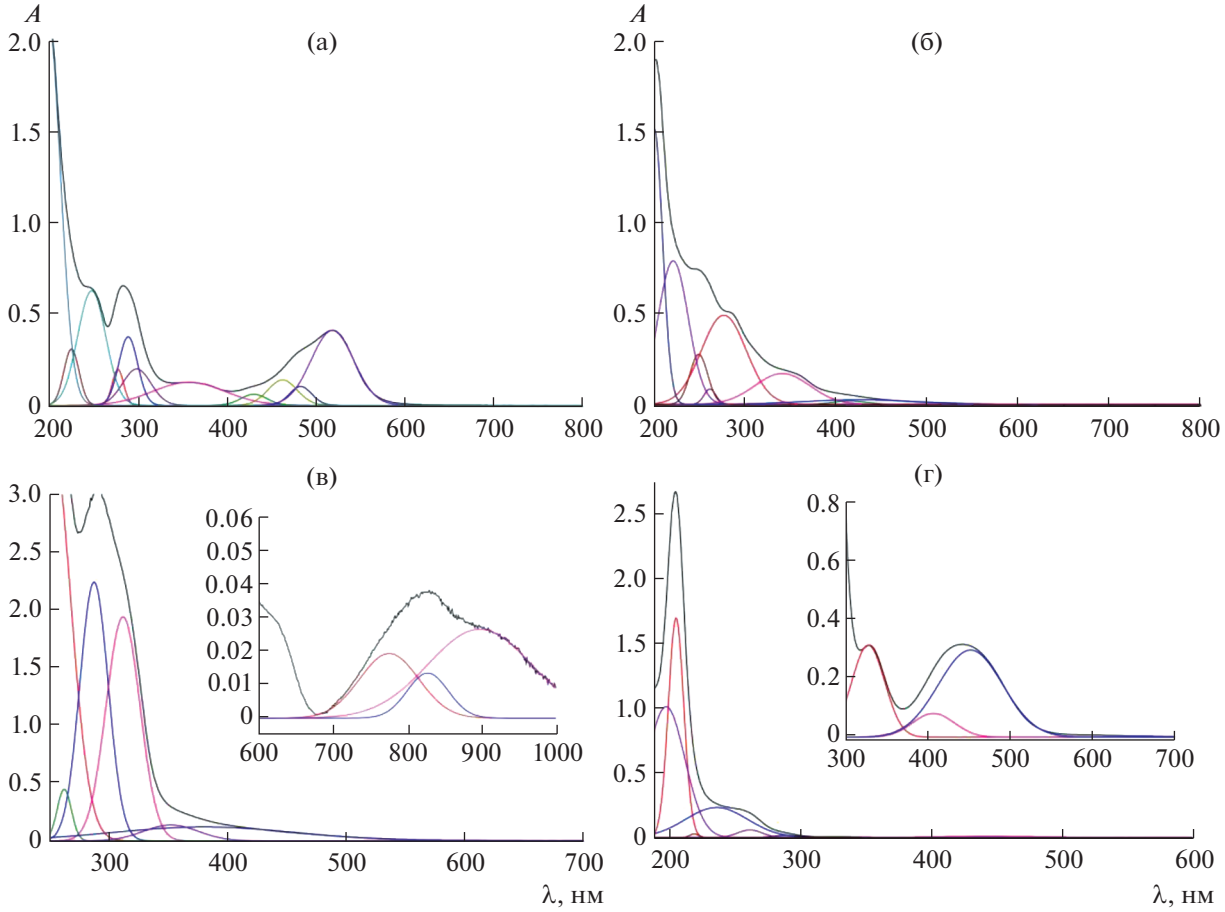


Рис. 1. Разложение ЭСП ацетонитрильных растворов комплексов железа **1** (а), кобальта **2** (б), никеля(II) **3** (в) и исходной ферроценилбороновой кислоты (г) на их гауссовы компоненты. На вставках приведены фрагменты этих спектров в ближнем УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах (г и в соответственно).

вклад [11], который оказывает влияние в основном на сигналы протонов хелатирующего лигандного синтона, практически не влияя при этом на сигналы протонов апикальной группы. Действительно, сигналы протонов ферроценильного заместителя в этом спектре имеют вид неразрешенного мультиплета, который незначительно (на ~0.6 м.д.) смещен в область сильных полей по сравнению с таковыми в спектре ^{1}H ЯМР его диамагнитного Fe(II)-содержащего псевдоклатрохелатного аналога.

Разложение ЭСП раствора диамагнитного комплекса **1** в ацетонитриле (рис. 1а) позволило выделить в его видимой области три менее интенсивные ($\varepsilon \sim 2–5 \times 10^3$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосы в диапазоне 430–485 нм, а также более интенсивную ($\varepsilon \sim 1.5 \times 10^4$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосу около 520 нм. Все эти полосы были отнесены в [24] к полосам переноса заряда (**ППЗ**) металл–лиганд Fe$d \rightarrow$ Lπ^*. Большая серия полос, наблюдающаяся в УФ-области этого спектра, отнесена к π–π^*-переходам как в хелатирующих пиридиноксиматных лигандных фрагментах, так и в ферроценильном заместителе при сшивающем атоме бора. Характерные для производных ферроцена [24] низкоинтенсивные ($\varepsilon \sim 30–150$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосы *d*–*d*-переходов в видимом диапазоне в области 350–450 нм маскируются вышеупомянутыми интенсивными ППЗ металл–лиганд. В спектре исходной ферроценилбороновой кислоты (рис. 1г) интенсивные ($\varepsilon \sim 3–30 \times \times 10^3$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосы ППЗ и малоинтенсивные ($\varepsilon \sim 30–120$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосы *d*–*d*-переходов наблюдаются в области 200–240 и при ~410 и 450 нм соответственно.

ЭСП его Co(II)-содержащего аналога **2** (рис. 1б), образованного тем же ферроценилсодержащим инкапсулирующим лигандом, содержит в УФ-области аналогичные лиганд-центрированные полосы, в то время как в видимой области обнаружены две значительно менее интенсивные ($\varepsilon \sim 6–8 \times 10^2$ моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) полосы при 415 и 426 нм соответственно, отнесенные к *d*–*d*-переходам в апикальном ферроценильном заместителе. ЭСП их Ni(II)-содержащего аналога **3**, помимо вышеупо-

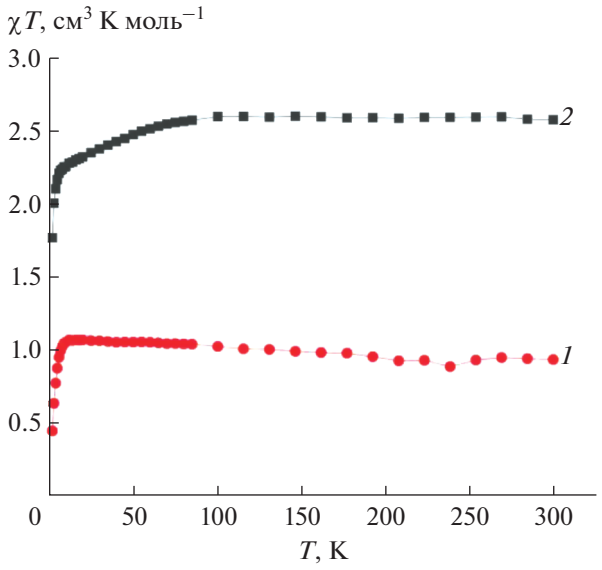


Рис. 2. Температурные зависимости χT для комплексов **2** (*2*) и **3** (*1*) в магнитном поле 5 кЭ.

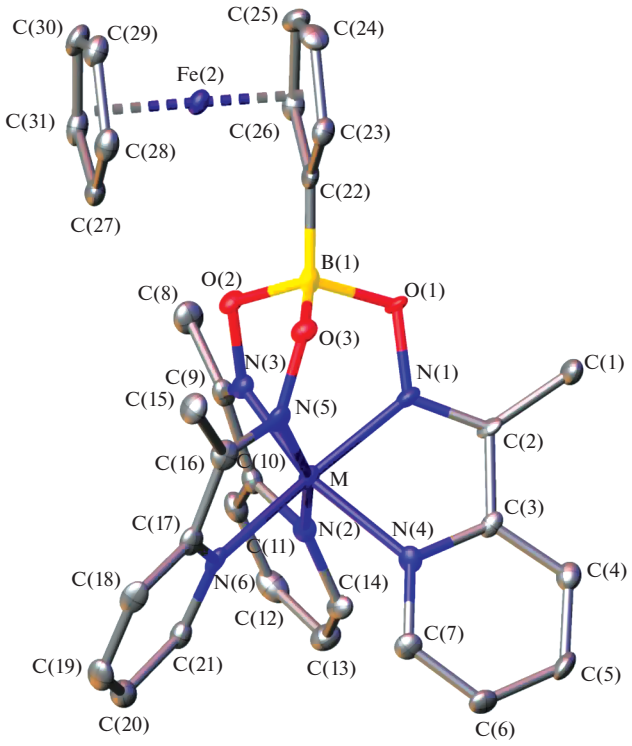


Рис. 3. Общий вид псевдоклатрохелатных катионов $[Fe(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ (M = Fe^{2+}) и $[Ni(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ (M = Ni^{2+}). Атомы водорода не показаны для ясности, а остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний (p = = 50%).

мянутых высокоинтенсивных лиганд-центрированных полос, содержит также низкоинтенсивные (ε ~ 8–16 моль$^{-1}$ л см$^{-1}$) широкие полосы в области 770–900 нм, отнесенные к полосам *d*–*d*-переходов для гексакоординирующего иона Ni^{2+} [24, 25].

Вышеописанное спиновое состояние полученных псевдоклатрохелатов *3d*-металлов было подтверждено данными магнитометрических экспериментов. Комплекс железа(II) **2** является диамагнитным соединением во всем исследованном диапазоне температур 3–300 K. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для высокоспинового комплекса никеля(II) **3** с электронной конфигурацией d^8 (рис. 2, кривая *1*) свидетельствует о постоянстве величины χT = = 1.0 см^3 K моль$^{-1}$ до 10 K, что соответствует чисто спиновому значению, ожидаемому для системы с электронным спином $S = 1$. Уменьшение величины χT при температурах ниже 10 K связано, по-видимому, с эффектом насыщения под влиянием внешнего магнитного поля (эффект Зеемана) на заселенности квантовых магнитных уровней инкапсулированного иона Ni^{2+}. Напротив, в случае высокоспинового псевдоклатрохелата кобальта(II) **2** с электронной конфигурацией d^7 величины χT при температурах выше 100 K находятся в пределах 2.5–2.6 см^3 K моль$^{-1}$ (рис. 2, кривая *2*), что выше чисто спиновой величины 1.87 см^3 K моль$^{-1}$ для системы с электронным спином $S = 3/2$. Это свидетельствует о наличии спин-орбитального взаимодействия в случае комплекса **2**: уменьшение величины χT ниже 100 K обычно объясняется влиянием расщепления в нулевом поле, которое является следствием вышеупомянутого спин-орбитального взаимодействия кристаллического поля лигандов. Такие магнитные зависимости характерны для высокоспиновых псевдоклатрохелатов кобальта(II) этого типа с высокой магнитной анизотропией [11]. С другой стороны, ранее [26] было показано решающее влияние электростатического поля, обусловленного ферроценом, на увеличение магнитной анизотропии и, как следствие, эффективного энергетического барьера перемагничивания ферроценоилацетоната диспрозия.

Это также согласуется с данными рентгеноструктурного анализа *трис*-пиридиноксиматных псевдоклатрохелатов железа и никеля(II) (рис. 3). Их монокристаллы, полученные медленным упариванием растворов в смесях хлороформ–гептан и хлористый метилен–гексан, содержат две сольватные молекулы соответствующего хлорсодержащего органического растворителя на одну формульную единицу комплекса, т.е. являются кристаллосольватами состава **1** · $2CHCl_3$ и **3** · $2CH_2Cl_2$.

По результатам проведенного для них рентгенодифракционного исследования, ионы Fe^{2+} и Ni^{2+}, инкапсулированные одним и тем же псевдо-

Таблица 2. Основные геометрические параметры псевдоклатрохелатных катионов $[Fe(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ и $[Ni(AcPyOx)_3(BFc)]^+$

Параметр	$[Fe(AcPyOx)_3(BFc)]^+$	$[Ni(AcPyOx)_3(BFc)]^+$
M–N, Å	1.890(4)–2.003(4)	2.151(7)–2.169(7)
φ, град[а]	35.3(2)	27.3(2)
h, Å[б]	2.247(3)	2.417(3)
S(ТП)[в]	7.908	4.729
S(ТАП)[в]	2.469	5.277

[а]Угол ТП–ТАП искажения $M^{II}N_6$-координационного полиэдра (M = Fe, Ni).

[б]Высота этого полиэдра.

[в]"Меры симметрии", характеризующие отклонения формы полиэдра от ТП и ТАП соответственно.

макробициклическим лигандом, при 120 K находятся в разных спиновых состояниях, что однозначно следует из анализа геометрических параметров соответствующих $M^{II}N_6$-координационных полиэдров (табл. 2). Длины связей Ni–N (2.15–2.17 Å) иона никеля(II) с шестью донорными атомами азота трех хелатирующих пиридиноксиматных синтонов в псевдоклатрохелатном катионе $[Ni(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ характерны для высокоспиновых комплексов этого иона с азотсодержащими гетероциклическими лигандами [27], тогда как в катионе $[Fe(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ они незначительно превышают 2 Å, что указывает на низкоспиновое состояние иона Fe^{2+} [28–30]. Кроме того, их $M^{II}N_6$-координационные полиэдры имеют геометрию, близкую к промежуточной между тригональной призмой (**ТП**, угол искажения φ = 0°) и тригональной антипризмой (**ТАП**, φ = 60°), однако степень этого искажения зависит от природы инкапсулированного иона металла. Его геометрия в катионе $[Fe(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ ближе к ТАП, как и ожидалось для низкоспинового иона железа(II), тогда как в катионе $[Ni(AcPyOx)_3(BFc)]^+$ она ближе к ТП; соответствующие углы искажения φ составляют 35.3(2)° и 27.3(2)° соответственно (табл. 1). Для более надежного описания такого ТП–ТАП искажения удобно использовать так называемые "меры симметрии" [31]. Чем меньше величина "меры симметрии", соответствующей выбранному идеальному многограннику, такому как ТП или ТАП, тем точнее координационный полиэдр может быть описан этим многогранником. Величины таких "мер симметрии", оцененные на основе рентгенодифракционных данных для комплексов **1** · $2CHCl_3$ и **3** · $2CH_2Cl_2$ с использованием программы Shape 2.1 [29] (табл. 2), позволяют описать геометрию координационного полиэдра FeN_6 в псевдоклатрохелате железа(II) как искаженную ТП, а полиэдра NiN_6 в его никель(II)-содержащем аналоге как искаженную ТАП.

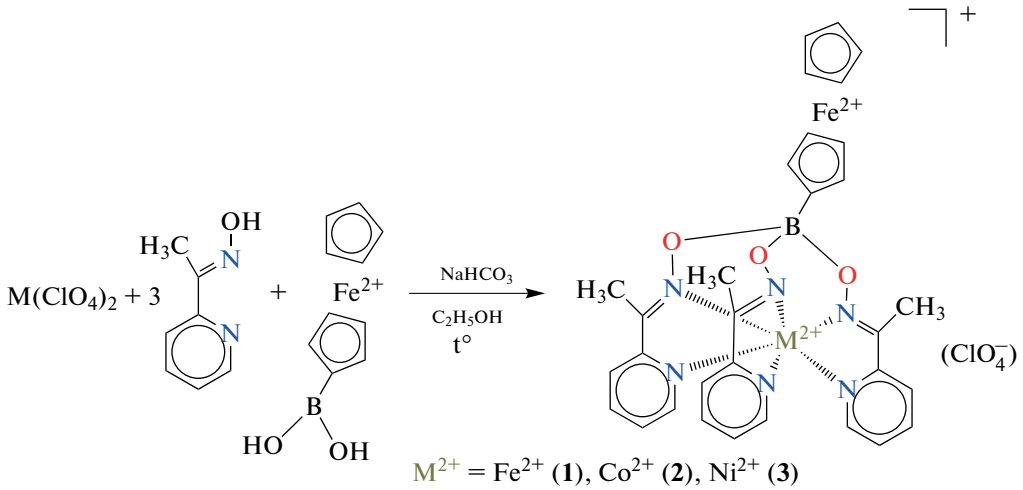


Схема 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами получены первые ферроценилборатные *трис*-пиридиноксиматные псевдоклатрохелаты железа, кобальта и никеля(II) и методом РСА установлена кристаллическая и молекулярная структура комплексов железа и никеля(II) этого типа. Их спиновые состояния и температурные зависимости магнитных свойств изучены с использованием метода магнитометрии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при под-

держке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Магнитные измерения для полученных клеточных комплексов *3d*-металлов, проведенные на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, поддержаны Российским научным фондом (21-73-20145). Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. MALDI-TOF масс-спектры получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам-XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р.* Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница, 2019.
2. *Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 3436.
3. *Tomyn S., Shylin S.I., Bykov D. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14099.
4. *Shylin S.I., Pavliuk M.V., D'Amario L. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 3335.
5. *Shylin S.I., Pavliuk M.V., D'Amario L. et al.* // Faraday Discuss. 2019. V. 215. P. 162.
6. *Shylin S.I., Pogrebetsky J.L., Husak A.O. et al.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 11060.
7. *Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats (Menkach) S.V. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3062.
8. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9792.
9. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4111.
10. *Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Y.V. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3251.
11. *Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 6943.
12. *Varzatskii O.A., Kats S.V., Pavlov A.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 413.
13. *Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 4941.
14. *Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A. et al.* // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 1001.
15. *Алешин Д.Ю., Павлов А.А., Белова С.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1288. https://doi.org/10.1134/S0044457X1912002X
16. *Belov A.S., Voloshin Y.Z., Pavlov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5845.
17. *Hynes M.J., O'Shea M.T.* // Dalton Trans. 1983. № 2. P. 331.
18. *Aakeröy C.B., Sinha A.S., Epa K.N. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 92. P. 11289.
19. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
20. *Bain G.A., Berry J.F.* // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.
22. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
23. *Кац С.В., Севериновская О.В., Варзацкий О.А. и др.* // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. № 3. С. 314.
24. *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984.
25. *Дудкин С.В., Савкина С.А., Белов А.С. и др.* // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. С. 418.
26. *Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 6405.
27. *Ohtsu H., Tanaka K.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 9. P. 3024.
28. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2013.
29. *Асаченко А.Ф., Топчий М.А., Зелинский Г.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1308. https://doi.org/10.31857/S0044457X20100025
30. *Pomadchik A.L., Belov A.S., Lebed E.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1503. https://doi.org/10.1134/S0036023620100162
31. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.

EDN: FAVFWD
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1058–1069

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 541.49+537.622

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) с 2,6-*БИС*(4,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ И *КЛОЗО*-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

© 2022 г. А. Д. Иванова[a], Л. Г. Лавренова[a, *], Е. В. Коротаев[a], С. В. Трубина[a], А. Я. Тихонов[b], В. В. Кривенцов[c], С. А. Петров[d], К. Ю. Жижин[e], Н. Т. Кузнецов[e]

[a] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

[b] *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия*

[c] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

[d] *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия*

[e] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

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

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.
После доработки 15.01.2022 г.
Принята к публикации 25.01.2022 г.

Синтезированы новые координационные соединения железа(II) с 2,6-*бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином (L) и *клозо*-борат(2-)-анионами состава $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$, $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$. Соединения идентифицированы и исследованы методами CHN-анализа, электронной (спектроскопии диффузного отражения), ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Структура координационного узла комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ получена в процессе моделирования спектров EXAFS. Лиганд координируется к иону железа(II) тридентатно-циклическим способом двумя атомами азота циклов имидазола и атомом азота пиридина, координационный узел – FeN_6. Изучение зависимости магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне 80–500 K показало, что в полученных соединениях проявляется высокотемпературный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$.

Ключевые слова: синтез координационных соединений, железо(II), 2,6-*бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин, *клозо*-борат(2-)-анионы, спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$

DOI: 10.31857/S0044457X22080177

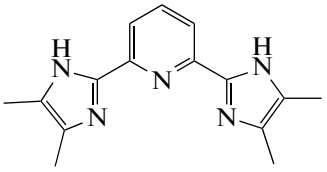
ВВЕДЕНИЕ

Явление спин-кроссовера (**СКО**) неизменно привлекает внимание исследователей и интенсивно изучается [1–9]. СКО наблюдается в комплексах металлов с электронной конфигурацией $3d^4$–$3d^7$ преимущественно в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом окружении лигандов. Под влиянием внешних условий (температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов) спиновая мультиплетность центрального атома может изменяться. Соединения с СКО обладают способностью к существованию в двух состояниях с достаточно продолжительным временем жизни: низкоспиновом (**НС**) и высокоспиновом (**ВС**). Это служит предпосылкой для их использования в качестве элементной базы электронных устройств [3, 10–15]. Комплексы железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами являются перспективным классом соединений, обладающих такими свойствами. При определенной силе поля лиганда в них наблюдается СКО $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Новосибирской группой ранее были синтезированы и исследованы представительные ряды комплексов железа(II) с двумя классами полиазотистых лигандов: 1,2,4-триазолами [16–19] и *трис*(пиразол-1-ил)метанами [4, 9]. Получена серия соединений железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными и различными внешнесферными анионами. Необходимо отметить, что интерес к 1,2,4-триазолам в качестве лигандов среди исследователей, занимающихся спин-кроссовером, не ослабевает на протяжении ряда лет. Совсем недавно были опубликованы две работы, в которых сообщается о новом, довольно неожиданном применении комплексов, синтези-

рованных в нашей группе [20, 21]. В статье [20] описан новый подход к развитию 4D-печати, основанный на применении нанокомпозитов, обладающих СКО. Создание 4D-принтера заключается в применении умных, реагирующих на изменение внешних условий материалов, которые позволяют изменять форму и/или функциональность 3D-печатного объекта. Чтобы отличить эти объекты от статических 3D-печатных структур, использовали термин 4D-печать, где четвертое измерение относится ко времени. Для достижения этой цели в качестве комплекса, обладающего СКО, авторами был выбран и успешно применен синтезированный нами ранее комплекс железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом состава $Fe(NH_2trz)_3SO_4$ [18]. Работа [21] посвящена поиску зависимости чувствительности взрывчатых веществ, обладающих СКО, от состояния центрального атома. Авторами был исследован полученный нами ранее комплекс перхлората железа(II) с незамещенным 1,2,4-триазолом состава $Fe(Htrz)_3(ClO_4)_2$ [16, 19], в котором проявляется СКО. Исследование взаимосвязи между характеристиками спин-кроссовера и чувствительностью комплекса к внешним воздействиям – удару, трению и т.д. показало, что наблюдается корреляция между НС- или ВС-формой комплекса и его чувствительностью. Обнаружено, что $Fe(Htrz)_3(ClO_4)_2$ в НС-форме имеет более низкую чувствительность к удару по сравнению с ВС-формой этого комплекса. Авторы ожидают, что соединения, обладающие СКО и чувствительностью к внешним воздействиям, станут новым классом переключаемых взрывчатых веществ.

В настоящее время мы занимаемся синтезом и исследованием комплексов Fe(II) с 2,6-*бис*(имидазол-2-ил)пиридинами. Нами и другими авторами были получены и изучены комплексы Fe(II) с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином и различными внешнесферными анионами [22–26], которые обладают спин-кроссовером. Наряду с лигандами данного класса проводится изучение СКО в комплексах железа(II) с 2,6-*бис*(пиразол-1-ил)пиридином и его производными [27–29]. В продолжение наших исследований мы получили комплексы ряда солей железа(II) с новым синтезированным нами лигандом – 2,6-*бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином (L) [30], в которых наблюдается СКО $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. В данной работе мы синтезировали и изучили комплексы железа(II) с L и *клозо*-борат(2-)-ионами состава $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$.

Соединения, содержащие кластерные анионы бора, перспективны для создания цитотоксических препаратов и препаратов для нейтронозахватной терапии опухолей [31–35]. Изучение полученных нами ранее комплексов железа(II) с рядом полиазотистых лигандов, содержащих в качестве внешнесферных анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [26, 36, 37], показало, что в них наблюдается спин-кроссовер. Представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении.



2,6-*Бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин (L)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ фирмы AcrosOrganics, аскорбиновую кислоту "мед.", этанол "ректификат". $K_2B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $K_2B_{12}H_{12}$ получали по методике [38]. Все реагенты использовали без дополнительной очистки. 2,6-*Бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин (L) синтезировали по методике [30], его спектральные характеристики соответствуют приведенным в литературе.

Синтез комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ (1 · $2H_2O$), $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ (2 · H_2O). Навеску 0.07 г (0.25 ммоль) соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяли в 6 мл дистиллированной воды, подкисленной 0.05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору при перемешивании прибавляли соли *клозо*-боратов: 0.09 г (0.4 ммоль) $K_2B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ или 0.09 г (0.4 ммоль) $K_2B_{12}H_{12}$ в 5 мл воды. Затем медленно при перемешивании к каждому из полученных растворов прибавляли нагретый раствор 0.15 г (0.54 ммоль) L в 5 мл этанола. Сразу после смешивания растворов выпадали бордовые осадки, которые перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 ч. Осадки отфильтровывали, промывали по два раза 1 мл воды и 1 мл этанола, высушивали на воздухе. Выход соединений **1** и **2** составил 93 и 95% соответственно.

	C	H	N
Найдено, %:	48.9;	6.3;	18.4.
Для $C_{30}H_{48}B_{10}FeN_{10}O_2$			
вычислено, %:	48.4;	6.5;	18.8.
Найдено, %:	46.9;	6.5;	17.8.
Для $C_{30}H_{50}B_{12}FeN_{10}O_2$			
вычислено, %:	46.9;	6.6;	18.2.

Элементный анализ лиганда и комплексов на C, H, N проводили на приборе Euro EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Дифрактометрическое исследование поликристаллических соединений выполнено на дифрак-

тометре Shimadzu XRD 7000 (излучение CuK_α, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) при комнатной температуре.

Рентгеновские спектры поглощения в области Fe *K*-края (150 до края–800 эВ выше края поглощения) получены на 8 канале накопителя ВЭПП-3 СЦСТИ (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения) ИЯФ СО РАН [39]. Спектры получены в стандартном режиме на пропускание с использованием ионизационных камер, заполненных смесями газов Ar/He (мониторирующий детектор) и Xe (финальный детектор). В качестве входного кристалла монохроматора использовали прорезной монокристалл Si(111). Энергия накопительного кольца во время измерений составляла 2 ГэВ при значении тока 70–140 мА. Для проведения измерений образцы смешивали с порошковой целлюлозой в качестве наполнителя и прессовали в таблетки. Количество образца рассчитывали таким образом, чтобы скачок поглощения составлял величину $\Delta\mu_x$ = 0.8–1.0 на Fe *K*-крае. Для измерения спектров поглощения при повышенной температуре для комплексов в ВС-состоянии образцы помещали в трубчатую печь, открытую с концов. Температуру в середине печи, где находился образец, поддерживали с помощью терморегулятора ТЕРМОДАТ 10K на уровне 420 ± 5 K.

ИК-спектры поглощения комплексов снимали на ИК-фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области 4000–400 $см^{-1}$ и Vertex 80 области 400–100 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле и полиэтилене. ИК-спектры лиганда регистрировали в таблетках KBr на спектрометре Bruker Vector-22, УФ-видимый спектр лиганда получали с использованием спектрофотометра Hewlett-Packard HP 8453.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C лиганда записывали на спектрометре Bruker AV-300 при 300 и 75 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточного растворителя (ДМСО-d_6: 2.50 м.д. для ядер ^{1}H и 39.5 м.д. для ядер ^{13}C), температуры плавления – на приборе Mettler Toledo FP-900.

Спектры диффузного отражения Кубелки–Мунка регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

Статическую магнитную восприимчивость образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80–520 K. Температурную стабилизацию образца с точностью 1 K во время измерения осуществляли с помощью ПИД-регулятора DTB9696 фирмы Delta Electronics. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла ~2–3 град./мин. Напряженность внешнего магнитного поля 7.3 кЭ при проведении исследований поддерживали с точностью стабилизации ~2%. Для исследования синтезированных соединений, содержащих кристаллизационную воду, образцы запаивали с атмосферным воздухом в кварцевые ампулы. Для исследования дегидратированных комплексов исходные соединения помещали в открытые кварцевые ампулы, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки 10^{-2} мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. Температуры прямого ($T_c\uparrow$) и обратного ($T_c\downarrow$) переходов определяли исходя из условия $d^2\mu_{эф}/dT^2 = 0$. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле $\mu_{эф} = \left(8\chi'_M T\right)^{1/2}$, где χ'_M – молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм атомов по схеме Паскаля.

Мессбауэровские спектры комплексов измеряли при комнатной температуре на спектрометре NP-610 с источником ^{57}Co (Rh). В результате обработки спектров находили изомерный сдвиг δ (относительно α-Fe) и квадрупольное расщепление ε.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ получали из водно-этанольных растворов при концентрации соли железа(II) ~0.1 моль/л и стехиометрическом соотношении Fe : L. В качестве восстановителя и слабоподкисляющего реагента к раствору железа(II) добавляли аскорбиновую кислоту. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор *клозо*-боратов железа(II) из водного раствора $FeSO_4$ с использованием полуторакратного избытка солей $K_2B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ или $K_2B_{12}H_{12}$. На второй стадии к полученным растворам добавляли раствор лиганда в этаноле. Комплексы получали с высоким выходом (>90%).

Параметры микроструктуры комплексов (состав и строение ближайших сфер окружения вокруг атома железа) получены на основании данных EXAFS-спектроскопии. Выделение осциллирующей части спектра поглощения (EXAFS-функции) из общего спектра проводили в программе VIPER 10.17 [40]. Функции радиального распределения вокруг атома железа получены преобразованием Фурье домноженных (взвешенных) на k^3 EXAFS-функций в диапазоне волновых чисел Δk = 2.0–13.0 $Å^{-1}$ (рис. 1).

В качестве исходной модели для расчета спектров комплексов в низкоспиновом состоянии использовали структуру комплекса с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином вследствие схожести структур координационного узла иона железа(II) с этим и исследуемым в данной работе лигандом (2,6-*бис*(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пири-

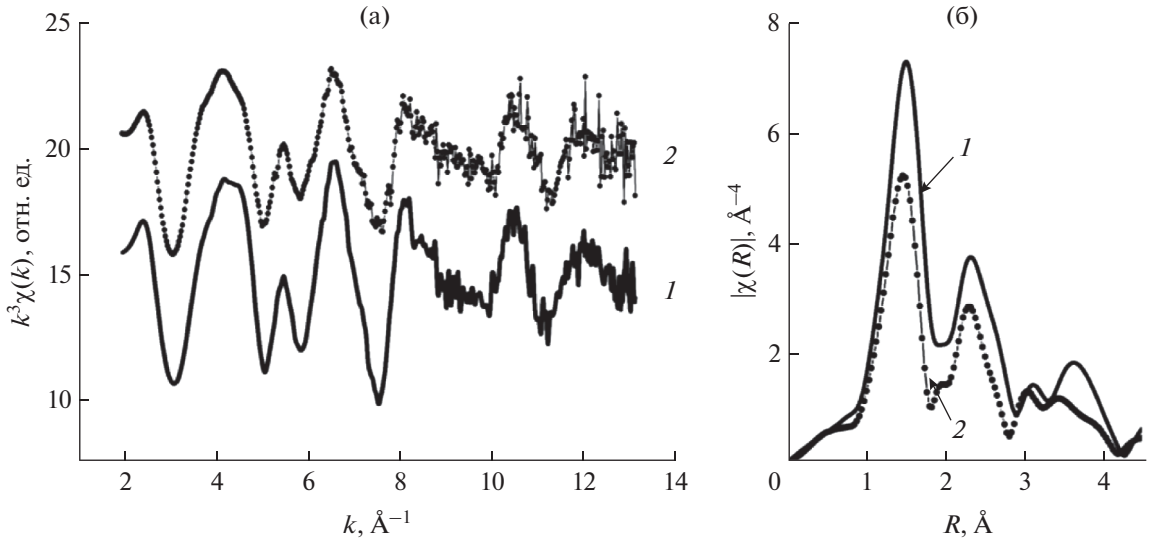


Рис. 1. Экспериментальные $\chi(k)k^3$ EXAFS-спектры в области Fe *K*-края поглощения (а) и функции радиального распределения без учета фазового сдвига (б) для исследуемых комплексов: $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ – сплошная линия, $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ – пунктирная линия.

дином) и предположение, что к иону железа(II) координируются два лиганда по тридентатно-циклическому типу. Моделирование локального окружения вокруг атома железа (межатомные расстояния R_i, координаты атомов, углы) проводили в программе EXCURVE 98 [41] для целой молекулы в приближении многократного рассеяния без учета атомов водорода, CH_3-групп и анионов, так как они оказывают слабое влияние на форму EXAFS-спектра вследствие структурной удаленности от центрального атома железа. Это позволило снизить количество варьируемых параметров в процессе моделирования. Процедура моделирования была проведена в диапазоне волновых векторов Δk = 3.0–12 Å^{-1} со взвешивающим коэффициентом $w = k^3$ и значением фактора амплитудного подавления $S_0^2 = 1.0$. Структура координационного узла и данные о локальном окружении атома железа, полученные при моделировании спектров EXAFS, приведены на рис. 2 и в табл. 1 соответственно.

На рис. 3 представлены (для сравнения) экспериментальный и модельный спектры комплекса $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ в НС-состоянии.

Измерения спектров поглощения для комплексов в высокоспиновом состоянии удалось выполнить только для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ с более низкой температурой перехода. На рис. 4 приведены XANES-спектры в области Fe

Таблица 1. Структура координационного узла комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ по данным EXAFS. R_i – межатомные расстояния, $2\sigma_i^2$ – фактор Дебая–Валлера, F_i – индекс, характеризующий статистическую ошибку подгонки

Связь	R_i, Å		Углы	ω, град	
	1 · $2H_2O$	**2** · H_2O		**1** · $2H_2O$	**2** · H_2O
Fe(1)–N(1)	1.96	1.96	N(1)Fe(1)N(8)	106	104
Fe(1)–N(3)	1.98	1.82	N(1)Fe(1)N(6)	93.7	92.7
Fe(1)–N(4)	1.95	1.95	N(1)Fe(1)N(9)	94.5	94.6
Fe(1)–N(6)	1.94	1.95	N(1)Fe(1)N(3)	75.9	80.2
Fe(1)–N(8)	1.87	1.95	N(3)Fe(1)N(9)	101	100
Fe(1)–N(9)	1.96	1.96	N(3)Fe(1)N(4)	78.0	83.4
$2\sigma^2$ (Fe–N), Å^2	0.011	0.015	$F_i^{(a)}$	1.6	2.1

Примечание. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния и углы ± 1% (для ближайшей сферы окружения). [a] $F_i = \sum_i^N w_i^2 \left(\chi_i^{\exp}(k) - \chi_i^{th}(k)\right)^2$, $w_i = \dfrac{k_i^n}{\sum_i^N k_i^n \left|\chi_j^{\exp}(k)\right|}$.

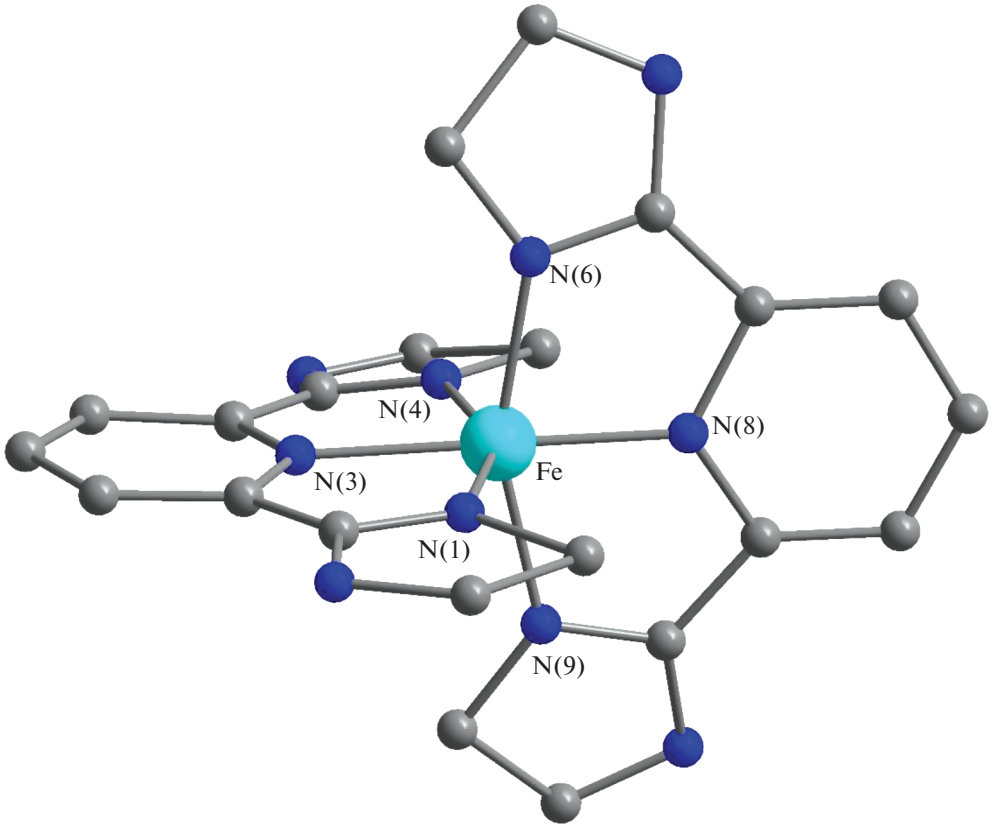


Рис. 2. Общий вид структуры координационного узла, полученный в процессе моделирования EXAFS-спектров комплексов $[FeL_2]A_2$, где $A = B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$.

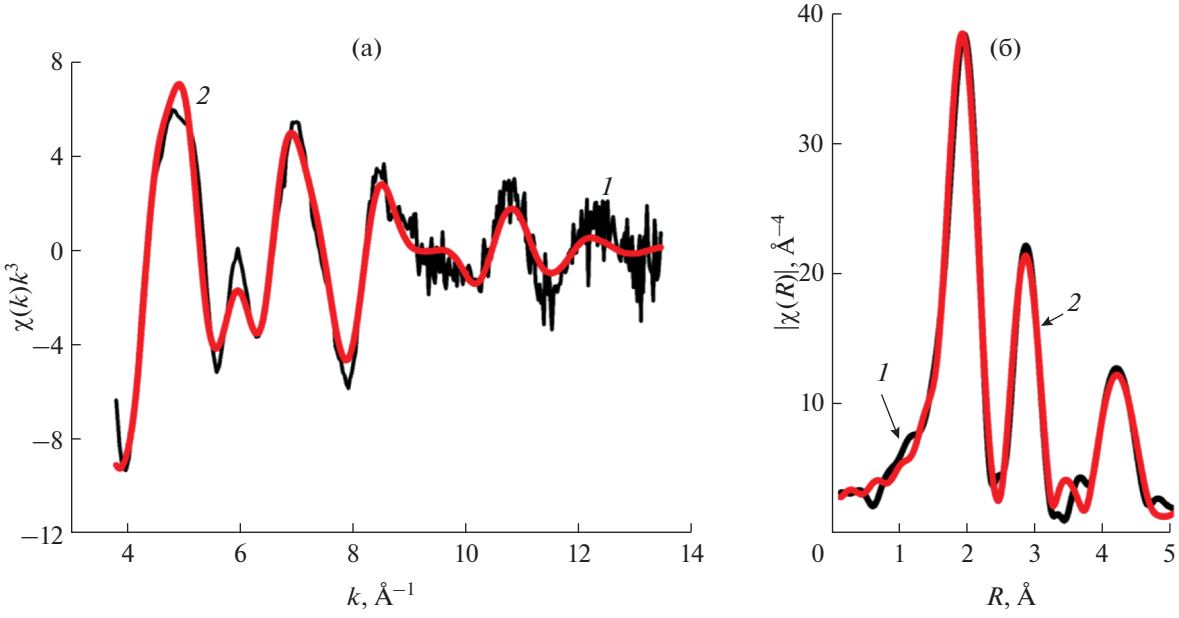


Рис. 3. Сравнение экспериментального (*1*) и модельного (*2*) EXAFS-спектров (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ в НС-состоянии.

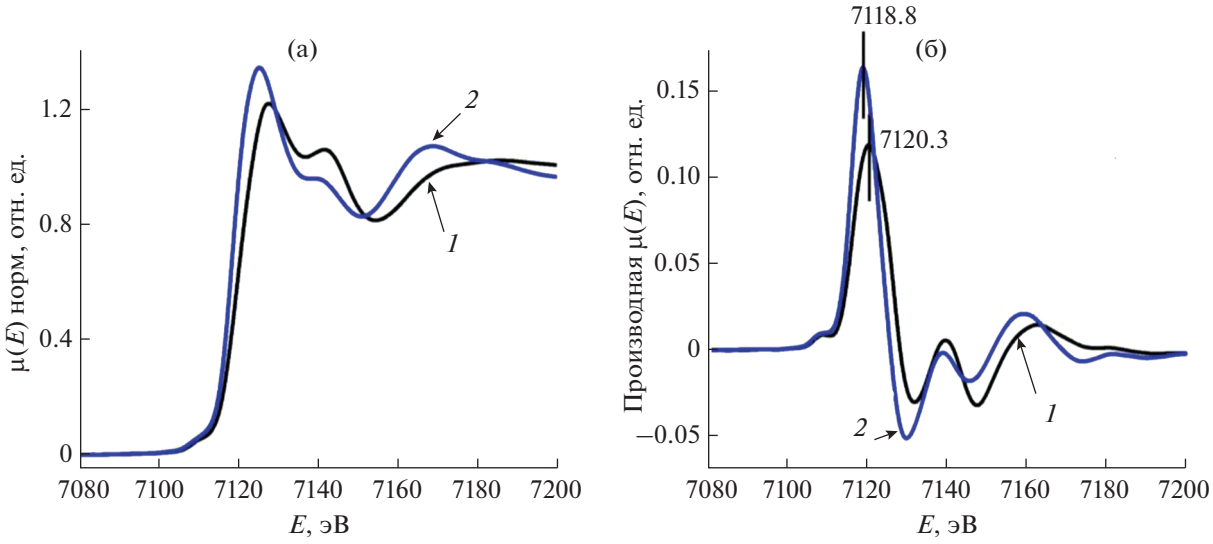


Рис. 4. XANES-спектры в области Fe *K*-края (а) и первые производные (б) для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ в НС- (300 K, кривая *1*) и ВС- (420 K, кривая *2*) состояниях.

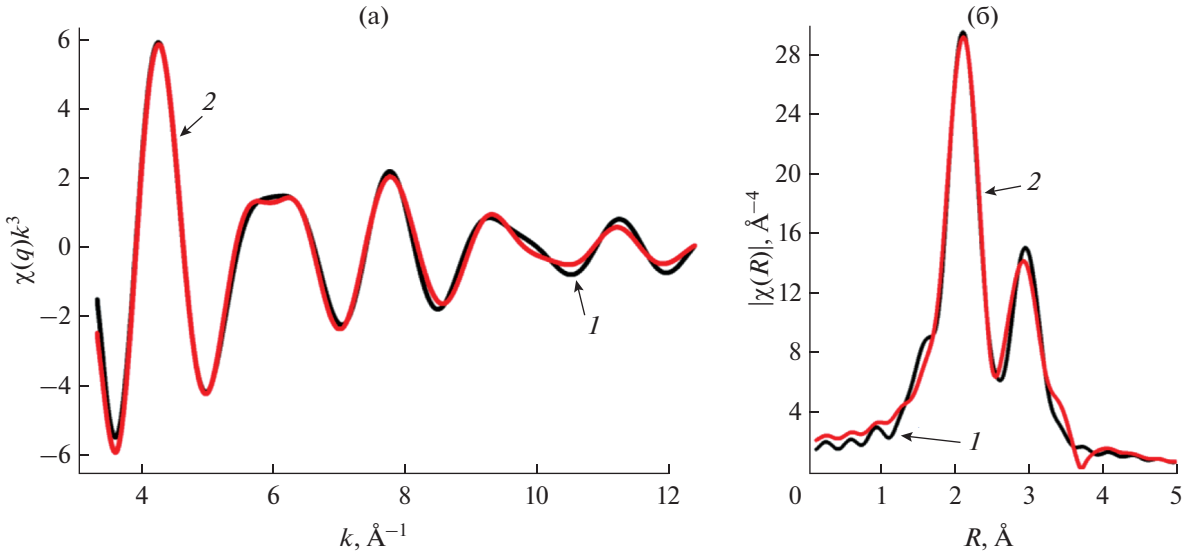


Рис. 5. Сравнение экспериментального (*1*) и модельного (*2*) EXAFS-спектров (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ в ВС-состоянии.

K-края поглощения и первые производные для комплекса в НС- и ВС-состоянии.

Как видно из рис. 4, при нагреве комплекса до 420 K наблюдается сдвиг края поглощения в область меньших энергий на 1.5 эВ, обусловленный сдвигом незанятых состояний и увеличением межатомных расстояний от центрального атома железа до соседних атомов (Fe–N) [37, 42]. Это происходит вследствие того, что сила кристаллического поля лиганда в низкоспиновом состоянии комплекса выше, чем в высокоспиновом.

Для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ в ВС-состоянии моделирование EXAFS-спектра проведено в однократном приближении для фильтрованного в реальном пространстве спектра ($\Delta R = 1.0–3.2$ Å). Координационные числа ближайших сфер окружения вокруг атома железа фиксированы в соответствии с октаэдрической структурой координационного узла комплекса, полученного в процессе моделирования EXAFS спектра комплекса в НС-состоянии в приближении многократного рассеяния. Усредненные данные локальной структуры вокруг атома железа для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot$

Таблица 2. Структура локального окружения атома железа для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ в НС- и ВС-состоянии по данным EXAFS

Соединение	Ц.А. (Fe)–рассеиватель	N_i	НС			ВС		
			R_i, Å	$2\sigma_i^2$, Å^2	F_i	R_i, Å	$2\sigma_i^2$, Å^2	F_i
$[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	Fe–N	6	1.95	0.011	2.1	2.17	0.016	1.2
(**1** $\cdot H_2O$)	Fe–C	8	2.80	0.013		3.00	0.020	
	Fe–C	4	3.19			3.46		

$\cdot H_2O$ в НС- и ВС-состоянии приведены в табл. 2, а сравнение модельных и экспериментальных спектров для данного комплекса в ВС-состоянии показано на рис. 5.

В табл. 3 приведены основные колебательные частоты L и комплексов **1**, **2**. В спектрах комплексов в области 3600–3500 см$^{-1}$ регистрируются полосы валентных колебаний O–H. В спектре L в интервале 3460–3200 см$^{-1}$ расположены широкие слаборазрешенные полосы валентных колебаний NH-групп, которые включены в водородные связи. В спектрах комплексов полосы ν(NH) заметно смещаются (3250 (**1**) и 3291 см$^{-1}$ (**2**)) по сравнению со спектром L и становятся более четкими, что, вероятно, связано с ослаблением водородных связей при комплексообразовании. В области 3200–2800 см$^{-1}$ наблюдаются полосы ν(CH) и ν(CH_3), а в диапазоне 2480–2430 см$^{-1}$ – полосы валентных колебаний B–H. Число и положение полос валентных и деформационных колебаний колец в спектрах комплексов **1**, **2** изменяются по сравнению со спектром L, что свидетельствует о координации атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и данными спектров **1**, **2** в дальней области, где проявляются валентные колебания металл–лиганд. Здесь обнаруживаются отсутствующие в спектре лиганда полосы при 294 и 295 см$^{-1}$, которые принадлежат валентным колебаниям Fe–N (табл. 3).

В СДО комплексов **1** $\cdot 2H_2O$ и **2** $\cdot H_2O$ присутствуют полосы поглощения, которые относятся к переходам $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов. В спектрах обоих комплексов отсутствует полоса $^5T_2 \rightarrow {}^5E$, относящаяся к высокоспиновому состоянию железа(II). Вследствие этого расчет параметров расщепления мы проводили по разности частот поглощения $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ [43]. Значения B рассчитывали по формуле: $16B = [\nu(^1A_1 \rightarrow {}^1T_2) - \nu(^1A_1 \rightarrow {}^1T_1)]$. Для вычисления значений C и Δ_{HC}, приведенных в табл. 4, использовали следующие приближения: $\nu_{HC} = \Delta_{HC} - C + 86B^2/\Delta_{HC}$; $C = 4.41B$ [44, 45]. Полученные данные близки к рассчитанным значениям Δ_{HC} для полученных нами ранее низкоспиновых комплексов железа(II) с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином и рядом внешнесферных анионов [25, 26]. Это свидетельствует о том, что 2,6-*бис*(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля. Рассчитанные величины параметров расщепления соответствуют неравенству, которое является условием проявления спин-кроссовера [44]: $19000 \le \Delta_{HC} \le 22000$ см$^{-1}$.

Мессбауэровские спектры обоих комплексов представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 6, табл. 5), параметры которых соответствуют НС-состоянию железа.

При сравнении параметров низкоспиновых дублетов с аналогичными параметрами соединений Fe(II) с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином, которые были изучены нами ранее [26], следует отметить увеличение и химических сдвигов, и величин квадрупольных расщеплений. Можно

Таблица 3. Основные колебательные частоты (см$^{-1}$) в спектрах L и комплексов

Соединение			Отнесение
L	$[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$	$[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	
	3515	3599 3568 3542	ν(H_2O)
3455 3215	3250	3291	ν(N–H)
3172 3107 3040	2955	3098 3066	ν(C–H)
2919 2862	2924 2857	2922 2855	ν(CH_3)
	2470	2480 2464 2431	ν(B–H)
1589 1567 1523	1598 1583 1528	1603 1587 1536 1526	$R_{кольца}$
	294	295	ν(M–N)

Таблица 4. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B, C, Δ_{HC}

Комплекс	$\lambda(^1A_1 \rightarrow {}^1T_2)$	$\lambda(^1A_1 \rightarrow {}^1T_1)$	$\nu(^1A_1 \rightarrow {}^1T_2) - \nu(^1A_1 \rightarrow {}^1T_1)$	B	C	Δ_{HC}
$[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$	405	519	5423	161.8	713.5	1.92×10^4
$[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	450	524	3138	155.6	686.2	1.92×10^4

Таблица 5. Параметры мессбауэровских спектров комплексов

Соединение	δ, мм/с	ε, мм/с	Г, мм/с
$[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$	0.296	0.49	0.27
$[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	0.311	0.55	0.25

предположить, что увеличение химических сдвигов связано с увеличением плотности 3*d*-электронов железа из-за большей электронной плотности на атомах азота, координирующихся к Fe(II), в случае комплексов с 2,6-*бис*(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином. Увеличение значений квадрупольных расщеплений, по-видимому, обусловлено увеличением градиента электрического поля на ядрах железа из-за уменьшения расстояния от внешнесферных анионов до железа(II), связанного с уменьшением размера лиганда.

Температурные зависимости χT исследуемых комплексов и их дегидратированных аналогов представлены на рис. 7, 8. Спин-кроссовер наблюдается как для синтезированной фазы комплекса $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$, так и для его дегидрата. Величина χT $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ в эмпирически подобранном температурном диапазоне стабильности комплекса достигает значения ~1.53 K см^3/моль. Комплекс полностью не переходит в высокоспиновое состояние ($\chi T^{теор}$ = 3 K см^3/моль) при нагреве до 520 K. Кристаллизационная вода существенно не сказывается на достигаемых в рассматриваемом температурном диапазоне величинах χT. Вместе с тем остаточная величина χT в низкоспиновом состоянии для дегидратированного комплекса увеличивается до 0.21 K см^3/моль по сравнению с 0.1 K см^3/моль для исходного $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$. Остаточное значение $\chi T \neq 0$ может быть обусловлено наличием температур-

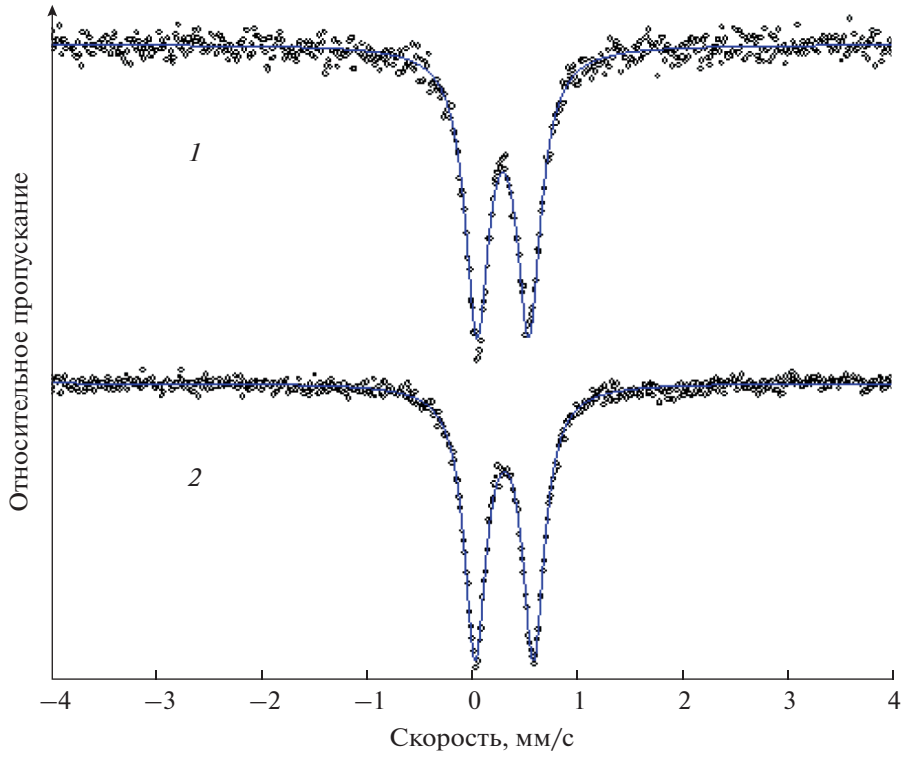


Рис. 6. Мессбауэровские спектры комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ (*1*) и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ (*2*).

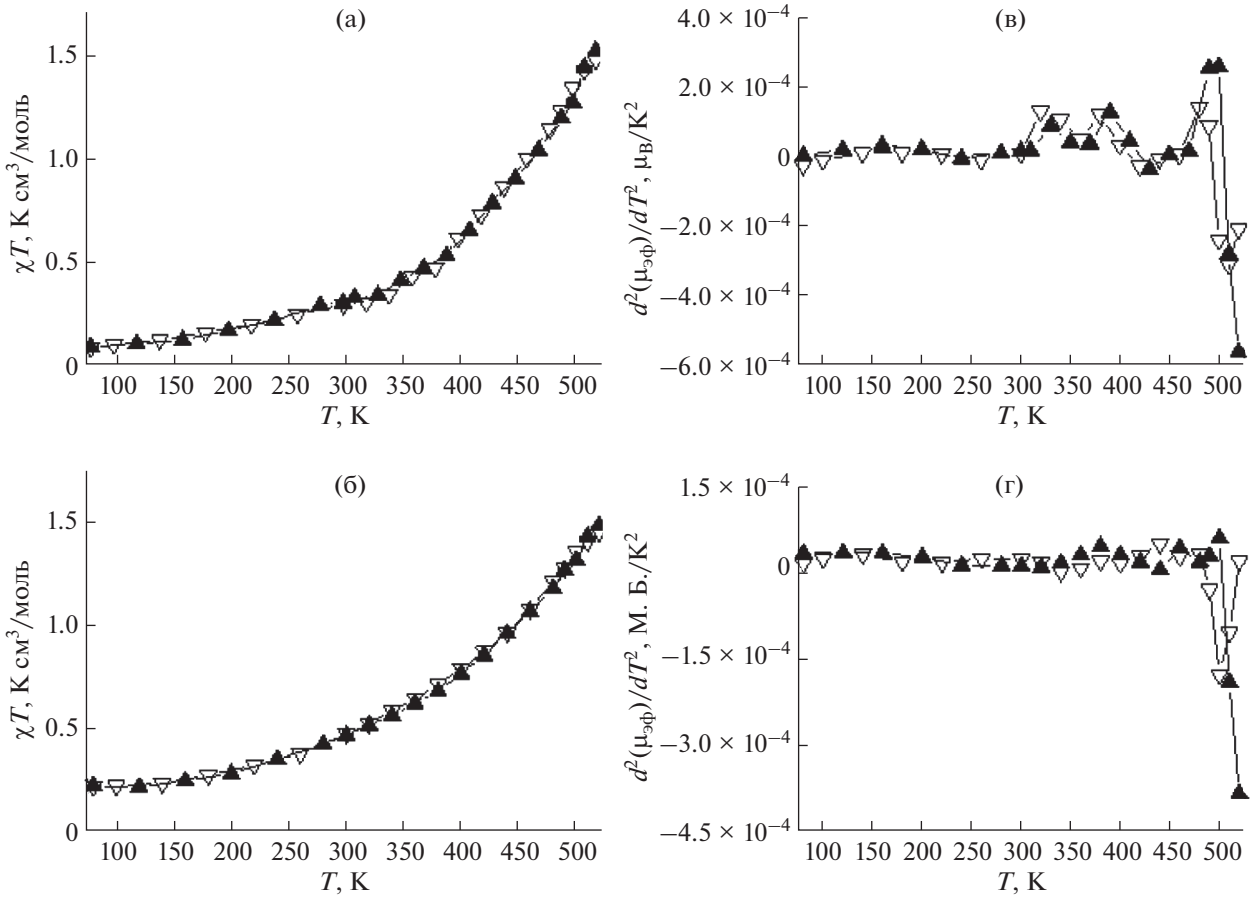


Рис. 7. Температурные зависимости $\chi T(T)$ (а, б) и $d^2(\mu_{эф}(T))/dT^2$ (в, г) для комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ (а, в) и $[FeL_2]B_{10}H_{10}$ (б, г).

но-независимого парамагнетизма либо частичным "размораживанием" орбитального момента. Несмотря на неполный спин-кроссовер, в изученном температурном диапазоне выполняется условие $d^2(\mu_{эф}(T))/dT^2 = 0$, что позволяет определить температуры переходов (рис. 7в, 7г). Температуры прямого ($T_c\uparrow$) и обратного ($T_c\downarrow$) переходов для $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ представлены в табл. 6. Видно, что температуры перехода при дегидратации несколько снижаются, в то время как гистерезис существенно не изменяется. Таким образом, дегидратация комплекса $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ наиболее существенно сказывается на температуре прямого и обратного переходов.

Таблица 6. Характеристики спин-кроссовера в исследуемых комплексах

Соединение	$T_c\uparrow$, K	$T_c\downarrow$, K	ΔT_c, K
$[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$	505	492	13
$[FeL_2]B_{10}H_{10}$	502	488	14
$[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$	395	387	8
$[FeL_2]B_{12}H_{12}$	325	325	0

В отличие от предыдущих комплексов, для $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12}$ наблюдается полный спин-кроссовер (рис. 8). Следует отметить, что по сравнению с предыдущей парой комплексов наблюдаемые температуры прямого СКО ($T_c\uparrow$) ниже на 110–177 K (табл. 6). Величина χT для данных комплексов в высокоспиновом состоянии составляет 2.88 K см^3/моль, что близко к теоретическому значению 3.0 K см^3/моль для Fe(II) в высокоспиновом состоянии и согласуется с экспериментальными величинами 2.76–3.92 K см^3/моль для комплексов переходных металлов с конфигурацией $3d^6$ [46]. В низкоспиновом состоянии величина остаточного магнитного момента составляет 0.03 K см^3/моль для $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ и 0.18 K см^3/моль для $[FeL_2]B_{12}H_{12}$. Таким образом, наличие кристаллизационной воды, как и в случае $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{10}H_{10}$, обусловливает более низкие величины остаточного магнитного момента.

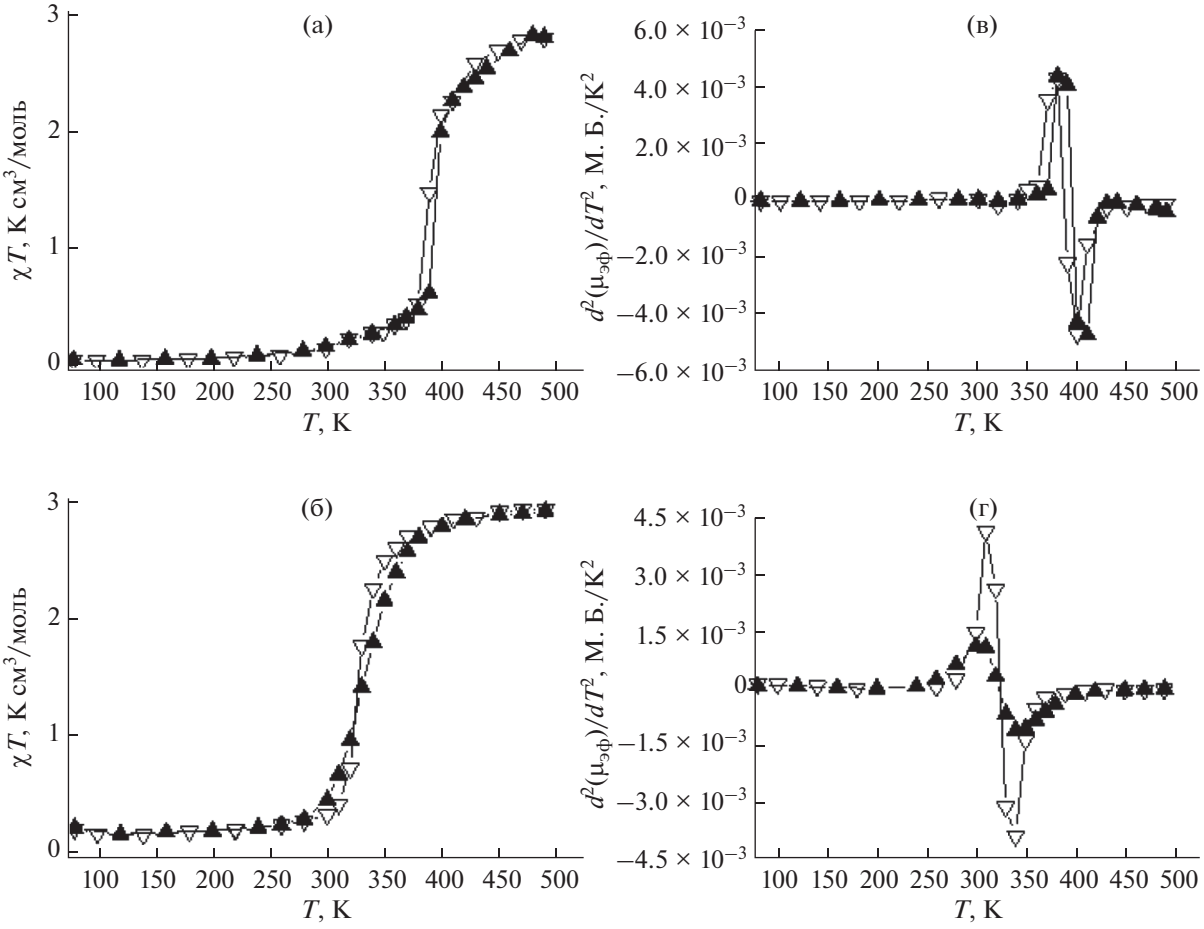


Рис. 8. Температурные зависимости χT (T) (а, б) и $d^2(\mu_{эф}(T))/dT^2$ (в, г) для комплексов $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ (а, в) и $[FeL_2]B_{12}H_{12}$ (б, г).

Для комплекса $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ на кривой зависимости $\chi T(T)$ можно отметить наличие гистерезиса (8°, табл. 6). При переходе к дегидратированному комплексу $[FeL_2]B_{12}H_{12}$ наблюдается снижение температуры перехода, а гистерезис на кривой отсутствует. Таким образом, кристаллизационная вода для $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12}$ оказывает более существенное влияние на параметры спин-кроссовера, чем в случае предыдущей пары комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые комплексы *клозо*-боратов железа(II) с 2,6-*бис*(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином состава $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$. Показано, что и исходные соединения, и их дегидратированные аналоги обладают термоиндуцированным спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Следует отметить, что замена аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ на $B_{12}H_{12}^{2-}$ в составе дегидратированных комплексов приводит к изменению значения температуры прямого СКО ($T_c\uparrow$) на 177 K. Сравнение выполнено для дегидратов комплексов с целью исключения влияния сольватных молекул воды. Кроме того, отметим общую тенденцию к снижению температур прямого и обратного переходов и увеличению остаточного магнитного момента при удалении кристаллизационной воды для комплексов $[FeL_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ и $[FeL_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-63-46026) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 121031700313-8, 121031700314-5, 1021051403061-8-1.4.1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds. Gutlich P., Goodwin H. Springer, 2004. P. 233.
2. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications / Wiley&Sons, 2013. 562 p.
3. *Kahn O., Krober J., Jay C.* // Adv. Mater.1992. V. 4. P. 718. https://doi.org/10.1002/adma.19920041103
4. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 843. https://doi.org/10.3390/cryst10090843
5. *Shatruk M., Phan H., Chrisostomo B.A., Suleimenova A.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289. P. 62. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.09.018
6. *Feltham H.L.C., Barltrop A.S., Brooker S.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.10.006
7. *Scott H.S., Staniland R.W., Kruger P.E.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 362. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.001
8. *Melnikova E.K., Aleshin D.Yu., Nikovskiy I.A. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 793. https://doi.org/10.3390/cryst10090793
9. *Lavrenova L.G.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2018. V. 67. № 7. P. 1142. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2195-3
10. *Gamez P., Costa J.S., Quesada M., Aromi G.* // Dalton Trans. 2009. P. 7845. https://doi.org/10.1039/B908208E
11. *Hayami S., Holmes S.M., Halcrow M.A.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 7775. https://doi.org/10.1039/C5TC90128F
12. *Matsuda M., Isozaki H., Tajima H.* // Chem. Lett. 2008. V. 37. № 3. P. 374. https://doi.org/10.1246/cl.2008.374
13. *Muller R.N., Elst V., Laurent S.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 8405. https://doi.org/10.1021/ja0349599
14. *Letard J.-F., Daro N., Aymonier C. et al.* EP Pat. 2391631, 2011.
15. *Bousseksou A., Vieu C., Letard J.-F. et al.* EU Pat. 1430552, 2004.
16. *Lavrenova L.G., Larionov S.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 1998. V. 24. № 6. P. 379.
17. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 670. https://doi.org/10.1002/ejic.201200980
18. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Ikorskii V.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 1. C. 22. https://doi.org/10.1023/A:1021834715674
19. *Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 5. С. 654.
20. *Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al.* // J. Mater. Chem C. 2020. V. 8. P. 6001. https://doi.org/10.1039/D0TC01532F
21. *Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al.* // JACS. 2020. V. 142. P. 4842. https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835
22. *Boča M., Jameson R.F., Linert W.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 290. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.010
23. *Boča R., Baran P., Boča M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 278. P. 190. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00023-1
24. *Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotaev E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Т. 65. № 1. С. 30. https://doi.org/10.1134/S0036023620010106
25. *Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 5834. https://doi.org/10.1039/D0NJ00474J
26. *Ivanova A.D., Lavrenova L.G., Korotaev E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1687. https://doi.org/10.1134/S0036023620110078
27. *Cook L.J.K., Mohammed R., Sherborne G. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289. P. 2. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.006
28. *Pavlov A.A., Aleshin D.Yu., Nikolskiy I.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. № 23. P. 2819. https://doi.org/10.1002/ejic.201900432
29. *García-López V., Palacios-Corella M., Gironés-Pérez V. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12199. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01526
30. *Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120746. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120746
31. *Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2002. № 8. С. 1256.
32. *Hawthorne M.F.* // Molecular Medicine Today. 1998. V. 4. № 4. P. 174. https://doi.org/10.1016/S1357-4310(98)01226-X
33. *Zhu Y., Lin Y., Zhu Y.Z. et al.* // J. Nanomaterials. 2010. V. 2010. Art. 409320. https://doi.org/10.1155/2010/409320
34. *Спрышкова Р.А.* Биологические основы нейтронно-захватной терапии на Боре-10: Экспериментальное исследование. Дис. ... д-ра биол. наук. М., 1999.
35. *Hawthorne M.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1993. V. 32. P. 950. https://doi.org/10.1002/anie.199309501

36. *Bushuev M.B., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 3. P. 190. https://doi.org/10.1134/S107032840803007X

37. *Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 650. https://doi.org/10.1134/S0036023613060211

38. *Miller H.C., Muetterties E.L.* // Inorg. Synth. 1967. V. 10. P. 81.

39. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyakov A.V. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005

40. *Klementiev K.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 209. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309

41. *Binsted N., Campbell J.W., Gurman S.J., Stephenson P.C.* SERC Daresbury Laboratory Report, 1991.

42. *Vlasenko V.G., Kubrin S.P., Garnovskii D.A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136970. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136970

43. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.

44. *Hauser A.* // Top Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 49. https://doi.org/10.1007/b13528

45. *Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H.* Multiplets of transition – metal ions in crystals. N.Y.–London: Academic Press Pure and Applied Physics, 1970. 331 p.

46. *Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T.* Modern magnetochemistry. St. Petersburg: Nauka, 1994.

EDN: KJHVEO
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1070–1079

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.271

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ В ХОДЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II) С ФЕНАНТРОЛИНОМ

© 2022 г. В. В. Авдеева[a], *, А. С. Кубасов[a], С. Е. Короленко[a], Л. В. Гоева[a], Е. А. Малинина[a], Н. Т. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 31.12.2021 г.
Принята к публикации 11.01.2022 г.

В работе изучена реакция комплексообразования кобальта(II) с 1,10-фенантролином (Phen) в присутствии аниона $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$. При соотношении Co : Phen = 1 : 2 в ацетонитриле в течение нескольких часов образуется биядерный комплекс кобальта(II) с мостиковыми атомами хлора и кластерным анионом бора в качестве противоиона $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$. Однако при медленной кристаллизации (в течение месяца) наблюдается самопроизвольная изомеризация $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$. Методом РСА установлено, что в кристалле конечного соединения $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2][trans\text{-}B_{20}H_{18}]_{1/3}[iso\text{-}B_{20}H_{18}]_{2/3}$ впервые наблюдается сокристаллизация обеих изомерных форм октадекагидроэйкозаборатного аниона. Наличие *iso*-формы кластерного аниона также подтверждается данными ИК-спектроскопии: в спектре продукта появляется полоса валентных колебаний мостиковых групп BHB при 1773 $см^{-1}$, которые отсутствуют в *trans*-форме борного кластера.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, УФ-облучение, изомеризация, сокристаллизация изомеров

DOI: 10.31857/S0044457X22080025

ВВЕДЕНИЕ

Координационная химия полиэдрических кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6–12) [1–5] является предметом многолетних исследований. С позиции принципа “жестких” и “мягких” кислот и оснований, сформулированного Пирсоном, кластерные анионы бора можно отнести к мягким основаниям, что объясняет получение большого числа комплексов с металлами, являющимися мягкими кислотами (медь(I), серебро(I), свинец(II), кадмий(II)), в которых они входят во внутреннюю координационную сферу металла [6–10]. В то же время с металлами, которые относятся к промежуточным кислотам Пирсона (цинк(II), железо(II), кобальт(II), никель(II) и др.), кластерные анионы бора играют роль противоионов [11–13], а в случае некоторых металлов, являющихся жесткими кислотами Пирсона (железо(III), кобальт(III) и др.), *клозо*-бороводородные анионы, как правило, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, снижая степень окисления металла [11].

Кластерные анионы бора обладают трехмерной ароматичностью и делокализованной электронной плотностью [14, 15], что позволяет замещать концевые атомы водорода на различные функциональные группы [16–20]. Замещенные производные кластерных анионов бора также способны образовывать комплексы с атомами металлов, действуя как лиганды внутренней сферы (за счет координации B–H-групп атомом металла или за счет координации функциональной группы введенного заместителя) или как противоионы [21–24].

Макрополиэдрический димерный кластерный анион бора $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ легко образуется при мягком окислении *клозо*-декаборатного аниона в присутствии солей железа(III) или церия(IV) в водном растворе [25–28] или электрохимическом окислении [29]. Координационная способность димерного кластера менее изучена по сравнению с кластерами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12). Для него получен ряд смешаннолигандных комплексов серебра с Ph_3P и комплексов свинца(II) с Bipy, которые содержат координированный кластерный анион бора [30–32]. Кроме того, известны структуры *трис*-хелатных комплексов марганца(II), железа(II), кобальта(II) и никеля(II) $[ML_3][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ (L =

= Bipy, Phen) [33–35] и комплекса железа(II) с циклопентадиенильным лигандом [CpFe(Cp-CH_2-NMe_2Et)]$_2$[*trans*-$B_{20}H_{18}$] [36]; во всех указанных соединениях кластер бора находится во внешней сфере металла.

Известно, что в растворе солей аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ацетонитриле под действием УФ-облучения кластерный анион бора переходит в *изо*-изомер [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$, а при нагревании раствора происходит обратный процесс [37–41]:

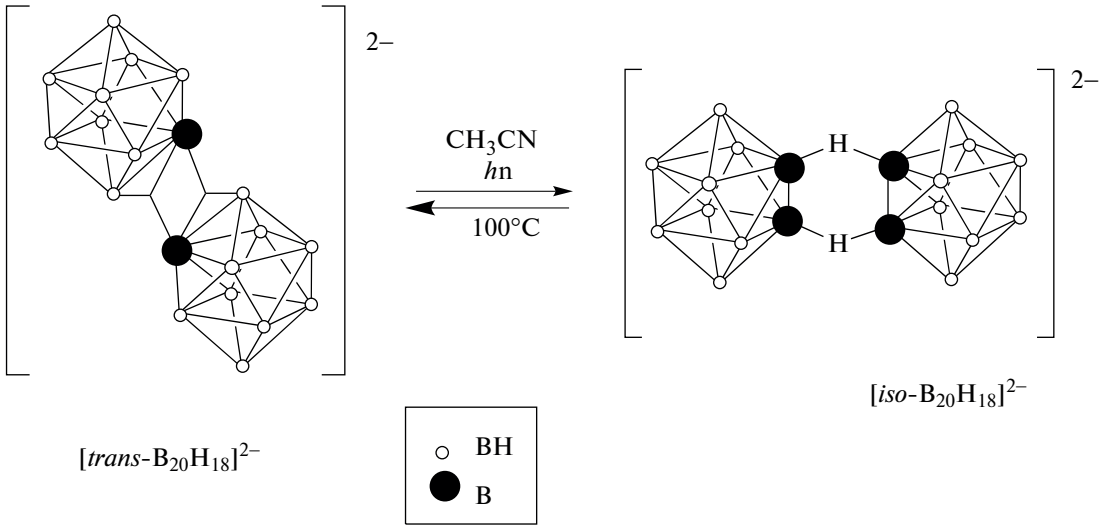


Схема 1.

В работе [42] показано, что процесс изомеризации [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow$ [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ может протекать и без УФ-облучения: медленная (~1 мес.) кристаллизация комплекса [$Ag_2(Ph_3P)_6$[*trans*-$B_{20}H_{18}$]] из ДМФА приводит к образованию изомерного комплекса [$Ag_2(Ph_3P)_6$[*iso*-$B_{20}H_{18}$]].

Твердофазная обратимая изомеризация [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-} \leftrightarrow$ [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$обнаружена в кристаллах комплексов серебра(I) с трифенилфосфином и свинца(II) с 2,2'-бипиридином [30, 31].

В настоящей работе исследована реакция комплексообразования хлорида кобальта(II) с 1,10-фенантролином в ацетонитриле в присутствии аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$, обнаружена возможность самопроизвольного протекания процесса изомеризации [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow$ [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в отсутствие УФ-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. Ацетонитрил (чистый для ВЭЖХ), безводный $CoCl_2$ (98.0%) и безводный Phen (98%) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 по известной методике [43]. $(Et_3NH)_2$[*trans*-$B_{20}H_{18}$] получали мягким окислением *клозо*-декаборатного аниона водным раствором $FeCl_3$ по методике [25].

Синтез [(Phen)$_2$Co(μ-Cl)$_2$Co(Phen)$_2$][*trans*-$B_{20}H_{18}$] (1). $CoCl_2$ (1.2 ммоль) растворяли в ацетонитриле (15 мл), добавляли раствор $(Et_3NH)_2$[*trans*-$B_{20}H_{18}$] (1.2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и к полученному раствору прибавляли двукратный избыток Phen (3.6 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Реакционный раствор приобретал розовый цвет, и начинали образовываться кристаллы соответствующего цвета. Через 5 ч окрашенные кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 77%.

	H	C	N	B
Найдено, %:	4.35;	50.26;	9.71;	18.2.
Для $C_{48}H_{50}N_8Co_2B_{20}Cl_2$				
вычислено, %:	4.41;	50.40;	9.80;	18.9.

ИК-спектр, $см^{-1}$: ν(BH) 2525, 2493; ν(Phen) 1614, 1582, 1447, 1390, 1347, 1330, 1242, 1157, 1005, 872, 725, 690; π(CH) 845, 732.

Синтез [(Phen)$_2$Co(μ-Cl)$_2$Co(Phen)$_2$][*trans*-$B_{20}H_{18}]_{1/3}$[*iso*-$B_{20}H_{18}]_{2/3}$ (2). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике, но полученный раствор герметично закрывали для предотвращения улетучивания растворителя и оставляли в темноте. Кристаллы розового цвета начинали образовываться в течение 2–3 нед. Спустя месяц кристаллы отфильтровывали и высушивали

на воздухе. Выход 63%. Кристалл **2** · CH_3CN отбирали непосредственно из реакционного раствора.

	H	C	N	B
Найдено, %:	4.30	0.31;	9.63;	18.7.
Для $C_{48}H_{50}N_8Co_2B_{20}Cl_2$				
вычислено, %:	4.41;	50.40;	9.80;	18.9.

ИК-спектр, $см^{-1}$: ν(BH) 2530, 2495, $ν(BH)_{BHB}$ 1773; ν(Phen) 1615, 1582, 1449, 1391, 1347, 1328, 1245, 1155, 1008, 872, 725, 691; π(CH) 845, 732.

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение содержания бора и кобальта методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП "Люмекс" Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 $см^{-1}$, разрешение 1 $см^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в ЦКП ИОНХ РАН в Cu$K_α$-излучении в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.01125°. Для получения дифрактограмм образцы тщательно истирали в агатовой ступке.

РСА. Наборы дифракционных отражений получены в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2. Структура расшифрована прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении, неводородные атомы растворителя – в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экв}$ ($U_{изо}$) соответствующего неводородного атома ($1.5U_{изо}$ для CH_3-групп).

При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [44]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [45].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры **2**·2 CH_3CN приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2127924).

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

Параметр	**2** · CH_3CN
Брутто-формула	$C_{50}H_{53}B_{20}Cl_2Co_2N_9$
M	1184.97
T, K	150.15
Пр. гр., Z	$C2/c$
a, Å	15.735(2)
b, Å	14.614(2)
c, Å	24.551(3)
α, град	90
β, град	93.866(2)
γ, град	90
V, $Å^3$	5632.7(13)
Z	4
D_x, $г/см^3$	1.397
$μ_{Mo}$, $мм^{-1}$	0.731
Излучение	Mo$K_α$ (λ = 0.71073)
F(000)	2416.0
Интервал углов θ, град	3.808–48.284
Число отражений:	
измеренных	21135
независимых (N) [R_{int}]	4509 [0.1017]
с $I > 2σ(I)$ (N_o)	0.0807
$R1$, $wR2$ по N_o	0.0474, 0.0896
$R1$, $wR2$ по N	0.0978, 0.1073
GOOF	0.996
$Δρ_{max}$ /$Δρ_{min}$, $э/Å^3$	1.097/–0.801

Анализ поверхности Хиршфельда был выполнен с использованием программы Crystal Explorer 17.5 [46]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и d_{norm}: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от –0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении реакции комплексообразования хлорида кобальта(II) с 1,10-фенантролином (Phen) было обнаружено, что при трехкратном

избытке лиганда образуется *трис*-хелатный желтый комплекс $[Co(Phen)_3]Cl_2$, двукратный избыток лиганда приводит к образованию симметричного биядерного комплекса $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2]Cl_2$ розового цвета, а при эквимольном соотношении реагентов образуется асимметричный комплекс $[Cl_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2]$ [46] голубого цвета (схема 2).

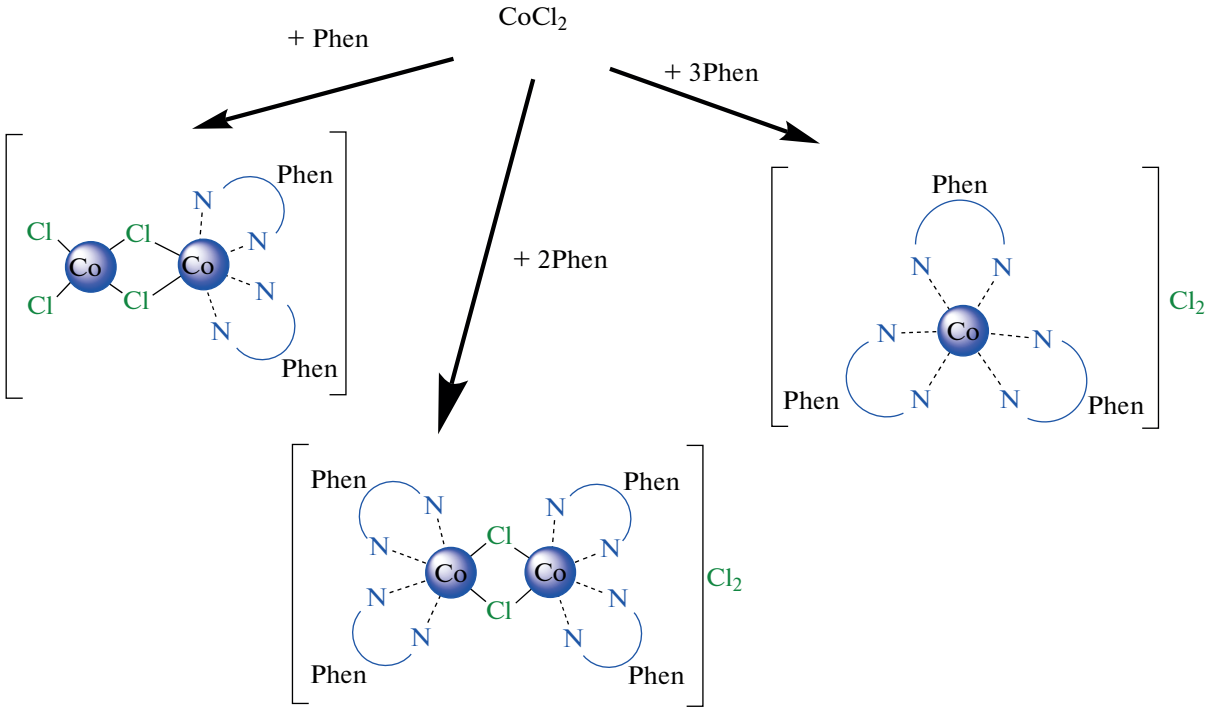


Схема 2.

При проведении реакции комплексообразования кобальта(II) в присутствии кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ установлено, что симметричный биядерный комплекс образуется только в случае декахлор-*клозо*-декаборатного аниона $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2][B_{10}Cl_{10}]$, тогда как в случае двух других кластерных анионов бора из реакционного раствора выпадают *трис*-хелатные комплексы $[Co(Phen)_3][An]$ (An = $= [B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$) [47].

В настоящей работе установлено, что проведение аналогичной реакции в присутствии октадекагидроэйкозаборатного аниона также приводит к стабилизации биядерного комплекса кобальта и выведению его из реакционного раствора, что может быть объяснено большим объемом аниона:

$$CoCl_2 + 2Phen + [trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow \rightarrow [(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2][trans\text{-}B_{20}H_{18}]. \quad (1)$$

Полученное соединение **1** идентифицировано при помощи ИК-спектроскопии и элементного анализа. Кроме того, цвет соединения (розовый) соответствует окраске биядерных комплексов с противоионами Cl^- и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ [47]. В ИК-спектре соединения наблюдается полоса валентных колебаний связей BH с максимумами около 2500 $см^{-1}$, а также полный набор колебаний координированных молекул Phen в области 1600–700 $см^{-1}$.

Ранее при изучении реакции комплексообразования серебра(I) с Ph_3P было обнаружено, что анион $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ самопроизвольно переходит в *изо*-форму с течением времени. При взаимодействии $[Ag(Ph_3P)_3NO_3]$ с анионом $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА из концентрированных растворов образуется комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$, а в случае медленной (~1 мес.) кристаллизации из разбавленного раствора в ДМФА конечным продуктом является комплекс $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso\text{-}B_{20}H_{18}]]$, в котором наблюдается полная конверсия *транс*-формы эйкозаборатного аниона в *изо*-форму.

В настоящей работе были созданы условия, при которых реагенты находились длительное время в растворенном виде в ацетонитриле. Для этого реакционный раствор герметично закрывали и оставляли в темном месте. Через месяц полученные кристаллы отфильтровывали и изучали

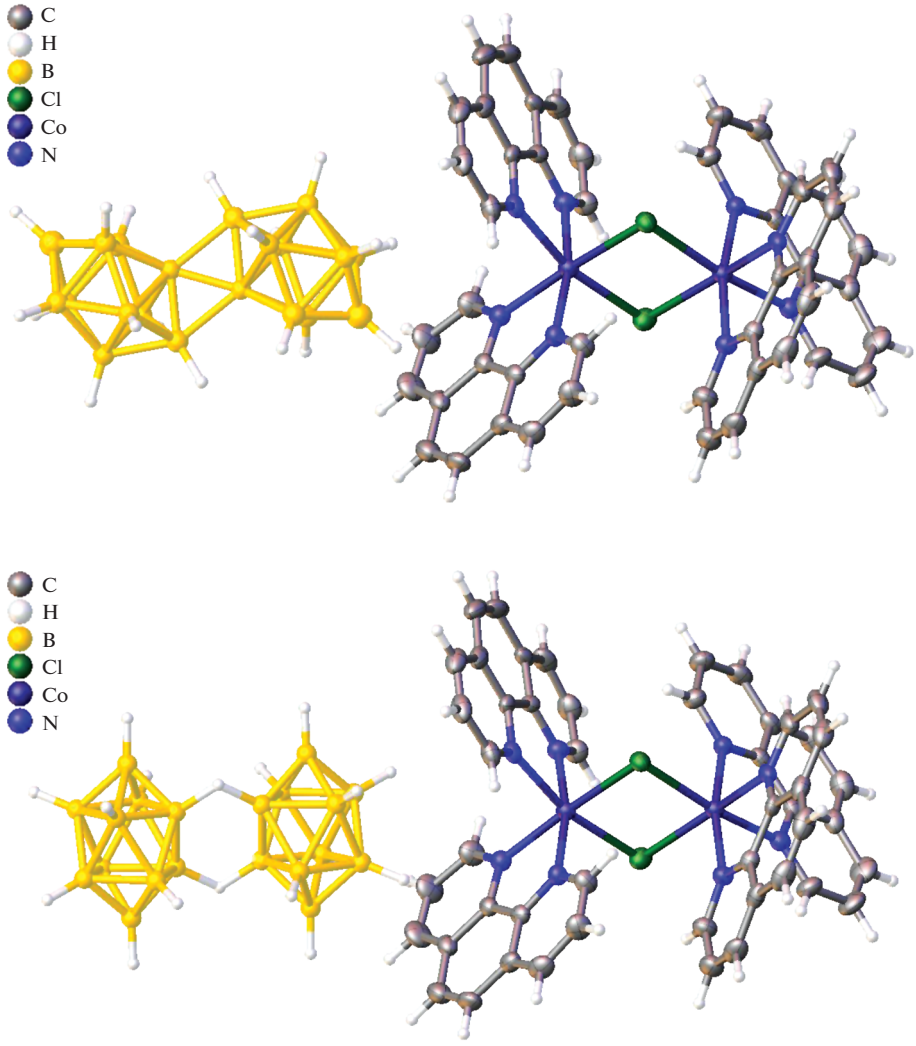


Рис. 1. Строение комплекса **2** · CH_3CN. Анионы [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ сокристаллизованы в соотношении 1 : 2.

методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

По данным элементного анализа, кристаллы отвечают той же формуле $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2][B_{20}H_{18}]$, однако в ИК-спектре наблюдается появление новой полосы при 1773 $см^{-1}$, что указывает на появление связи BHB в составе соединения, которая наблюдается в анионе [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$. Согласно данным РФА, соединения изоструктурны.

Кристаллы соединения **2** · CH_3CN построены из комплексных анионов [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в соотношении 1 : 2, биядерных катионов $[(Phen)_2Co(\mu\text{-}Cl)_2Co(Phen)_2]^{2+}$ и сольватных молекул растворителя. Окружение металла искаженно-октаэдрическое. Длина связи B–B в анионах согласуется с таковой в ранее описанных структурах [30] (рис. 1). В моноклинных ячейках комплекса **2** · CH_3CN анионы расположены в центре инверсии, а катионы – на оси второго порядка. Катионы и анионы образуют катионно-анионные слои, параллельные плоскости *bc* (рис. 2).

Межмолекулярные взаимодействия между анионами $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ и окружающими молекулами растворителя и катионами исследованы методом анализа поверхности Хиршфельда аниона [47–50]. Данный инструмент дает хорошее визуальное представление о наличии межмолекулярных контактов в кристаллах и их длине. При этом изомерные кластерные анионы бора [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ исследовали раздельно с построени-

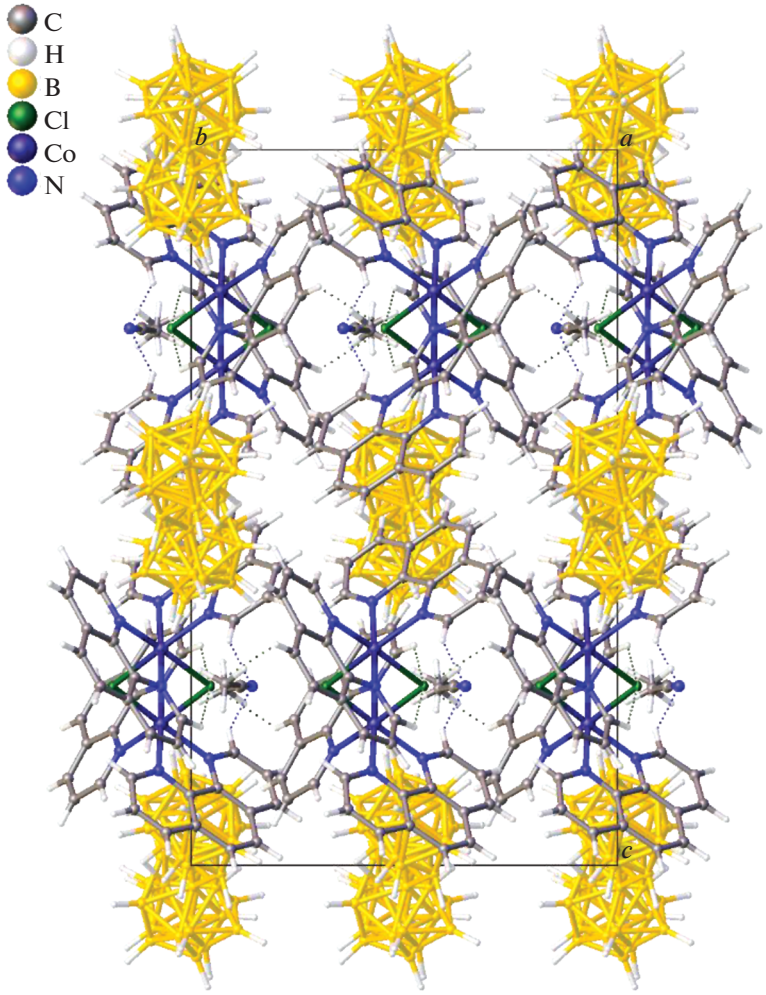


Рис. 2. Проекция структуры на плоскость *bc* (показаны оба аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$).

ем поверхности для каждого бороводородного аниона.

Анализ поверхности Хиршфельда анионов в полученных комплексах показывает, что наиболее сильные нековалентные взаимодействия образуются между атомами водорода CH- и CH_3-групп и ребрами или гранями *клозо*-боратного аниона (рис. 3 и 4). Красными пятнами на поверхности Хиршфельда аниона показаны контакты CH...B, длина которых меньше суммы ван-дер-вальсовых радиусов атомов (3.02 Å для суммы B + H). Вероятно, это связано с тем, что электронная плотность в указанных соединениях локализована по борному остову.

Отметим, что в *клозо*-декаборатном анионе, согласно расчетным данным, отрицательные заряды (метод NBO и NPA) делокализованы по атомам бора (~ –0.2e на атоме бора), в то время как на атомах водорода заряд чуть больше 0 (~ +0.05e) [48–51].

Анализ 2D-развертки поверхности Хиршфельда анионов $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ показывает, что на контакты BH...HC анионов приходится 81.5–92.4% поверхности аниона, остальные 7.6–15.3% отвечают контактам (B)H...C (рис. 3 и 4). Интересно, что соотношение контактов BH...HC и (B)H...C для двух изомерных форм аниона практически одинаковое в обоих случаях.

Изучение координационной химии кобальта(II) с органическими анионами расширяет представление о многообразии структур моноядерных, биядерных и полимерных комплексов кобальта, что открывает новые возможности для синтеза координационных полимеров, MOF и соединений с заданными свойствами [52–56].

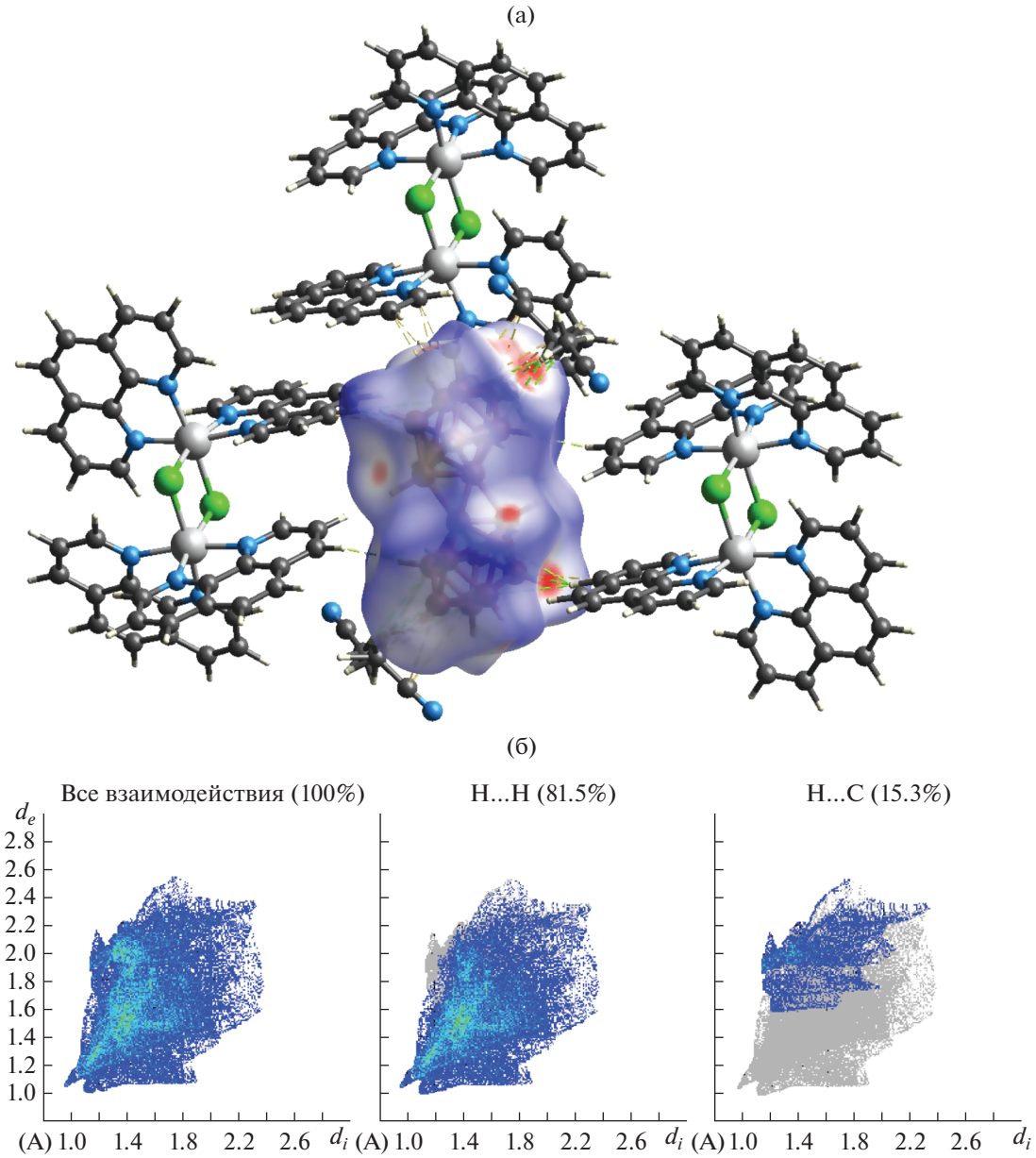


Рис. 3. d_{norm} поверхность Хиршфельда для аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ (а) и 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона, а также границы H...H и H...C/C...H контактов (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучено комплексообразование хлорида кобальта(II) с 1,10-фенантролином в присутствии октадекагидро-эйкозаборатного аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ и обнаружена самопроизвольная изомеризация аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$, при этом, по данным РСА, оба изомерных кластерных аниона бора сокристаллизуются в одном кристалле.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

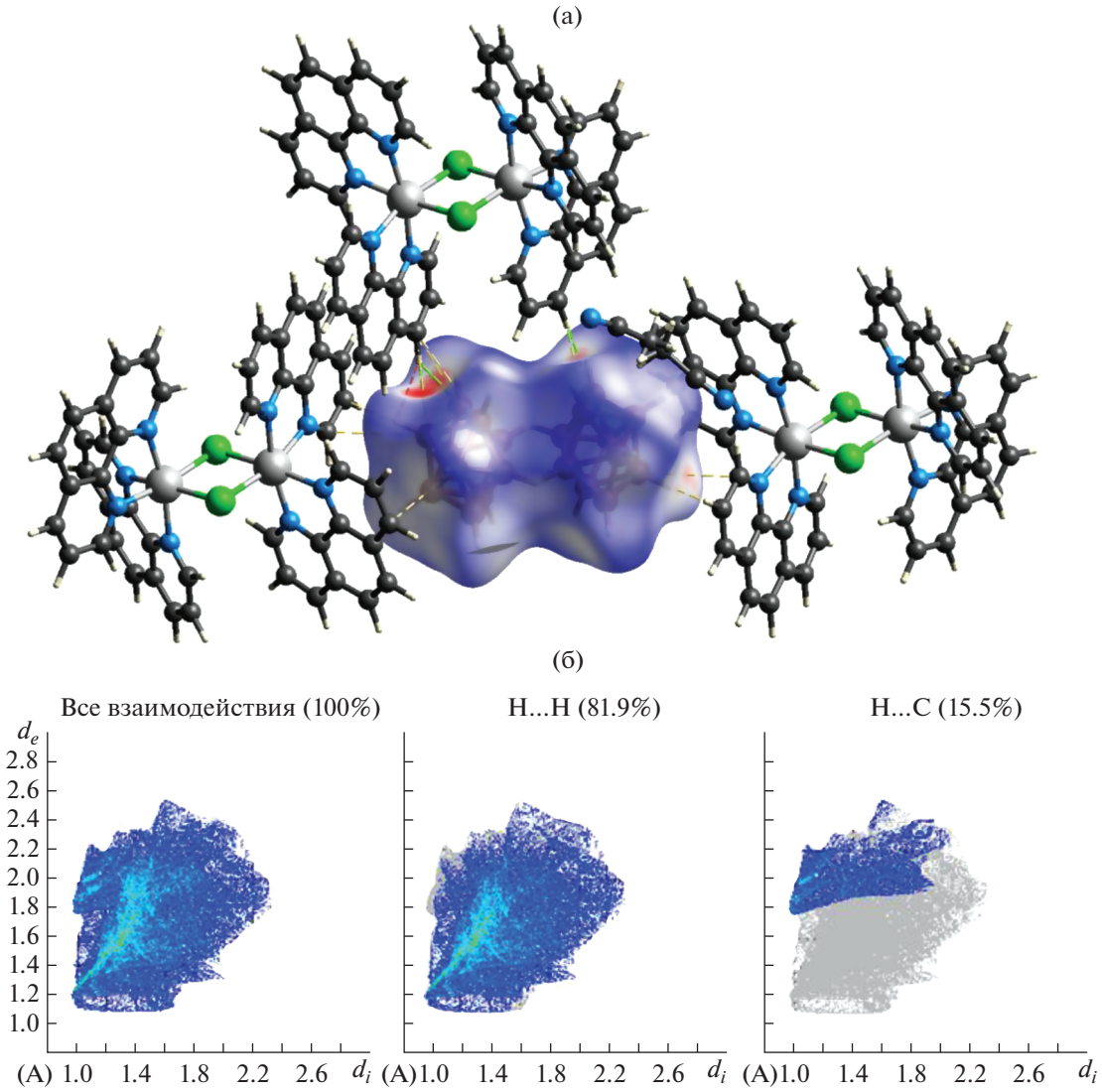


Рис. 4. d_{norm} поверхность Хиршфельда для аниона [*iso*-$B_{20}H_{18}$]$^{2-}$ (а) и 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона, а также границы H...H и H...C/C...H контактов (б).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* Polyhedral Boranes. N.Y.: Dekker, 1968.
2. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, 1997.
3. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S., CRC Press, 2012.
4. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
5. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9
6. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. P. 60. https://doi.org/10.3390/cryst6050060
7. *Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 184. P. 11456. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566
8. *Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114902. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902

9. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335. https://doi.org/10.1134/S003602362003002X
10. *Korolenko S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 527. P. 120587. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120587
11. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 514. https://doi.org/10.1134/S0036023620040026
12. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1343. https://doi.org/10.1134/S0036023620090119
13. *Malinina E.A., Vologzhanina A.V., Avdeeva V.V. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 183. P. 114540. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114540
14. *King B.R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. https://doi.org/10.1021/cr000442t
15. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. https://doi.org/10.1021/cr0300892
16. *Sivaev I.B.,* Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1289. https://doi.org/10.1134/S0036023621090151
17. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 139. https://doi.org/10.1134/S0036023621020133
18. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1726. https://doi.org/10.1134/S0036023619140067
19. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089. https://doi.org/10.1134/S0036023610140019
20. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
21. *Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. https://doi.org/10.3390/cryst10050389
22. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121989. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989
23. *Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 187. https://doi.org/10.1134/S0036023621020121
24. *Malinina E.A., Korolenko S.E., Zhdanov A.P. et al.* // J. Cluster Sci. 2020. V. 32. P. 755. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01840-5
25. *Chamberland B.L., Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1450. https://doi.org/10.1021/ic50020a025
26. *Hawthorne M.F., Pilling R.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3873. https://doi.org/10.1021/ja00968a044
27. *Hawthorne M.F., Shelly K., Li F.* // Chem. Commun. 2002. P. 547. https://doi.org/10.1039/B110076A
28. *Curtis Z.B., Young C., Dickerson R. et al.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760. https://doi.org/10.1021/ic50137a046
29. *Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 295. https://doi.org/10.1134/S0036023621030190
30. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819. https://doi.org/10.1002/chem.201703285
31. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 8870. https://doi.org/10.1039/C5CE00859J
32. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692. https://doi.org/10.1134/S0022476619050020
33. *Il'inchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. P. 1545. https://doi.org/10.1007/s11176-005-0464-y
34. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T.* // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 141. https://doi.org/10.1134/S0012500817060052
35. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740. https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740
36. *Sirivardane U., Chu S.S.C., Hosmane N.S. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1989. V. 45. P. 333. https://doi.org/10.1107/S0108270188010716
37. *Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 729.
38. *Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.
39. *Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.
40. *Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1865.
41. *Francés-Monerris A., Tuñón I., Monari A.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 6202. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b02760
42. *Firsova E.O., Avdeeva V.V., Privalov V.I. et al.* // Dokl. Chem. 2015. V. 465. P. 291. https://doi.org/10.1134/S0012500815120046
43. *Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885. https://doi.org/10.1021/ja00906a033
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
45. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
46. *Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K. et al.* // CrystalExplorer 17.5. University of Western Australia, Perth, Australia, 2017.
47. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029
48. *McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A.* // Chem. Commun. 2007. P. 3814.

49. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 114682. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682

50. *Kubasov A.S., Turyshev E.S., Novikov I.V. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 206. P. 115347. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115347

51. *Kubasov A.S., Golubev A.V., Bukov A.Yu. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1241. P. 120591. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591

52. *Li Y.P., Li G.L., Xin L.Y. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1397. https://doi.org/10.1134/S1070363221070197

53. *Dorovskikh S.I., Stabnikov P.A., Zelenina L.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1977. https://doi.org/10.1134/S107036322110008X

54. *Gubina N.V., Markarian A.A., Kolokolov D.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2118. https://doi.org/10.1134/S1070363221100224

55. *Zherebtsova M.M., Bogachev N.A., Skripkin M.Y. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1794. https://doi.org/10.1134/S1070363221090206

56. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1660. https://doi.org/10.1134/S0036023621110218

EDN: GHMMAS
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1080–1086

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.02

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА СКАНДИЯ С КАРБАМИДОМ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА СКАНДИЯ

© 2022 г. И. А. Караваев[a], *, Е. В. Савинкина[a], М. С. Григорьев[b], Г. А. Бузанов[c], И. В. Козерожец[c]

[a] *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия*

[b] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4,Москва, 119071 Россия*

[c] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: mister.karavaev@inbox.ru*

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.
После доработки 24.02.2022 г.
Принята к публикации 28.02.2022 г.

Изучено взаимодействие нитрата скандия с карбамидом (Ur) в водном растворе. Обнаружены два ранее неизвестных координационных соединения: $[Sc(H_2O)(Ur)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)(Ur)_2(H_2O)Sc](NO_3)_2$ и $[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$, для которых были разработаны методики синтеза; с помощью физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РСА, элементный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) определены их составы и установлены особенности строения, а также изучены процессы термолиза в широком интервале температур и фазовый состав продуктов термического разложения. Показано, что выделенные комплексы могут быть использованы для синтеза наноразмерного (20–50 нм) оксида скандия – компонента современных функциональных материалов.

Ключевые слова: нитрат скандия, карбамид, SCS-метод

DOI: 10.31857/S0044457X22080189

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС**), частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, **SCS**), с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов [1–6] в наноразмерном состоянии.

В данном методе в состав реакционной смеси входят различные компоненты, одни исполняют роль окислителя, другие – восстановителя (топлива). Инициатором экзотермической реакции служит нагревание. Основные задачи исследования в данной области сводятся к подбору топлива, мольного соотношения топливо : окислитель, температуры процесса. Обычно используются реакции горения растворов с участием органического топлива и нитратов различных элементов в качестве окислителя. При этом органические вещества, используемые в качестве топлива, могут выступать в роли лигандов. Особый интерес представляют легкодоступные амидные соединения, такие как карбамид (Ur), ацетамид, диметилформамид и другие. Получение новых амидных комплексов с нитратами ряда металлов и исследование их термического поведения открывают широкие возможности для разработки технологичных методов получения соответствующих наноразмерных оксидов и материалов на их основе методом SCS. Так, термическим разложением $[Fe(Ur)_6](NO_3)_3$, который был синтезирован несколькими методами, в том числе и без использования растворителя, были получены препараты $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ [7] со средним размером частиц 20–25 нм. Другим примером может служить использование термического разложения комплекса нитрата алюминия с карбамидом состава $[Al(Ur)_6](NO_3)_3$ для получения тонких пленок оксида алюминия [3].

Авторами [8] было отмечено, что при получении оксидов иттрия и европия методом SCS на одной из стадий образуются безводные комплексы с карбамидом, однако они не были выделены в чистом виде. Были синтезированы и исследованы комплексные соединения нитрата празеодима с мочевиной $[Pr(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ и $[Pr(Ur)_4(NO_3)_3]$,

пиролиз которых использовали для синтеза наноразмерных оксидов празеодима [9].

Отдельный интерес представляет получение и исследование в качестве предшественника в методе SCS соединений мочевины с нитратом скандия – элемента, который является связующим звеном между переходными и редкоземельными элементами. Сведения о составе и строении комплексных соединений нитрата скандия с мочевиной весьма противоречивы. Так, в работе [10] показано образование соединения состава $[Sc(Ur)_6](NO_3)_3$. Однако при изучении системы $Sc(NO_3)_3$–Ur–H_2O при 30°C было выявлено образование соединений $Sc(NO_3)_3 \cdot 7Ur$, $Sc(NO_3)_3 \cdot 4Ur$ и $Sc(NO_3)_3 \cdot Ur \cdot 3H_2O$ [11]. Структура соединения брутто-состава $Sc(NO_3)_3 \cdot 4Ur$ была изучена методом рентгеноструктурного анализа [12, 13] и показано, что она отвечает координационной формуле $[Sc(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$.

Целью настоящей работы является выделение новых карбамидных комплексов скандия, изучение их состава, строения, термического поведения, а также характеристик получаемого при их термическом разложении оксида скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дигидрат нитрата скандия, полученный растворением оксида скандия (99.6%, РЕАХИМ) в концентрированной азотной кислоте “ос. ч.” с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и мочевину (99.995%, РЕАХИМ).

Синтез соединения $[Sc(H_2O)(Ur)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)(Ur)_2(H_2O)Sc](NO_3)_2$ (**I**) осуществляли путем смешивания навесок твердых дигидрата нитрата скандия (1.6527 г, 0.0066 моль) и карбамида (1.5957 г, 0.027 моль). Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор оставляли при температуре 23–25°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 10–15 сут. Выход целевого продукта составил 75%.

	C	H	N	Sc
Найдено, %:	10.05;	3.83;	31.55;	9.32.
Для комплекса **I**				
вычислено, %:	9.81;	3.71;	31.47;	9.19.

Синтез соединения $[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ (**II**) осуществляли путем смешивания навесок твердых дигидрата нитрата скандия (1.0307 г, 0.0041 моль) и карбамида (1.0002 г, 0.0167 моль). Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Полученный раствор оставляли при температуре 5°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 5 сут. Выход целевого продукта составил 70%.

	C	H	N	Sc
Найдено, %:	4.00;	3.50;	25.96;	14.05.
Для комплекса **II**				
вычислено, %:	3.71;	3.42;	25.92;	13.88.

Содержание C, H, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnnigan, Italy) в ЦКП РТУ МИРЭА, содержание Sc – методом ICP-MS (iCAP 6300 Duo).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в области 4000–500 $см^{-1}$. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 $см^{-1}$.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью электронной микроскопии. Просвечивающую электронную микроскопию (**ПЭМ**) проводили на приборе Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на углеродные пленки путем распыления водной суспензии ультразвуком.

Регистрацию порошковых дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye, геометрия на отражение; диапазон углов $2\theta = 5°–50°$, шаг 0.01125°, время накопления сигнала 0.25 с) Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Поскольку полученные комплексы чувствительны к компонентам воздуха, для регистрации дифрактограмм использовали фторопластовые кюветы с прижимными кольцами для фиксации защитной полиимидной пленки Captone (толщина 7.6 мкм) для рентгеновских исследований. Пробоподготовку образцов проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М с остаточным содержанием паров воды не более 10 м.д.

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов I и II выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α) в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [14]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [15]) и уточнена полноматричным методом наименьших квад-

ратов (SHELXL-2018/3 [16]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекулы воды и OH-группы локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены без каких-либо ограничений. Атомы H NH_2-групп введены в геометрически вычисленные позиции с $U(H) = 1.2U_{экв}(N)$.

Комплексный термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборах Q500 и Q100 (Intertech, США) соответственно. Для проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии образцы готовили по стандартной методике. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин, ошибка измерения 0.01–0.02°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитрата скандия с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 4. Выбор соотношения реагентов был сделан на основе данных диаграммы растворимости системы $Sc(NO_3)_3$–Ur–H_2O [17]. В результате кристаллизации были получены комплексные соединения $[Sc(H_2O)(Ur)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)(Ur)_2(H_2O)Sc](NO_3)_2$ (I) и $[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ (II) с выходом ≥70%. Соединение I получено из нейтрального водного раствора, а соединение II – при подкислении реакционной смеси небольшим количеством азотной кислоты с целью подавления протолиза аквакатиона скандия. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие в данных комплексах исходных соединений. Экспериментальные дифрактограммы I, II и дифрактограммы, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа, демонстрируют хорошее сходство, что говорит о выделении индивидуальных веществ.

Исследование методом ИК-спектроскопии показало наличие координированных молекул воды в обоих комплексах (широкие полосы в интервале 3500–3200 $см^{-1}$). Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей. Показано, что в полученных комплексах координация молекулы карбамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I (ν(CO) 1654 $см^{-1}$) в сторону бóльших значений длин волн по сравнению со свободной мочевиной (1675 $см^{-1}$). Подтверждением координации нитрат-ионов как бидентатно-циклических лигандов являются полосы поглощения при 1490 (ν(N–O)), 1353 ($\nu_{as}(NO_2)$), 1041 ($\nu_s(NO_2)$) и 805 $см^{-1}$ ($\pi(NO_3)$) [18].

Кристаллическая и молекулярная структура полученных соединений определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические характеристики комплекса I, значения длин связей и валентных углов, параметры водородных связей представлены в Приложении (табл. S1–S3). Параметры моноклинной элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/n$) составляют: a = = 7.8070(3), b = 7.7740(3), c = 19.7300(7) Å, β = = 95.000(2)°, V = 1192.89(8) $Å^3$.

Соединение I имеет ионное строение и представляет собой биядерный комплекс, в котором два атома скандия соединены между собой двумя мостиковыми гидроксогруппами (рис. 1). Каждый атом скандия также координирует вокруг себя одну молекулу воды, две монодентатные молекулы карбамида и один нитрат-ион, выполняющий функцию бидентатно-циклического лиганда. Два нитрат-иона являются внешнесферными. Координационное число (**КЧ**) атомов скандия в полученном комплексе равно 7. Координационный полиэдр представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в которой две молекулы карбамида располагаются в аксиальной плоскости, а молекула воды, нитрат-ион и гидроксогруппы – в экваториальной плоскости.

Длины связей Sc–O молекулы карбамида несколько ниже по сравнению с длинами связей Sc–O молекулы воды (усредненные значения для комплекса I: Sc–O(Ur) 2.08 Å, Sc–O(H_2O) 2.19 Å). Длины связей Sc–O бидентатно-циклических нитрат-ионов значительно больше: Sc1–O2 2.298 Å, Sc1–O3 2.337 Å. Можно сделать вывод, что нитрат-ионы связаны с комплексообразователем слабее по сравнению с другими лигандами. Следует отметить, что координированные нитрат-ионы являются в незначительной степени искаженными. Различия между длинами связей в одной координированной нитратной группе составляют 0.039 Å.

В полученном комплексе значения валентных углов ScOC составляют 141°, что указывает на преимущественно ионный характер связи Sc–O по сравнению с идеализированным ковалентным связыванием, для которого угол равен 120° [19, 20].

На основании неполного рентгеноструктурного эксперимента было показано, что соединение II состава $[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ изоструктурно комплексам $[Sm(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ и $[Er(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ (CCDC 2107881, 2107882 [21]). Для комплекса II были определены параметры элементарной ячейки (пр. гр. P-1): a = = 9.63(1), b = 14.81(1), c = 15.27(1) Å, α = 67.54(2)°, β = 85.90(2)°, γ = 77.56(2)°, V = 1965(4) $Å^3$. Внутреннюю координационную сферу образуют: молекула воды, четыре монодентатные молекулы карбамида и два бидентатно-циклических нитрат-иона. Один нитрат-ион является внешне-

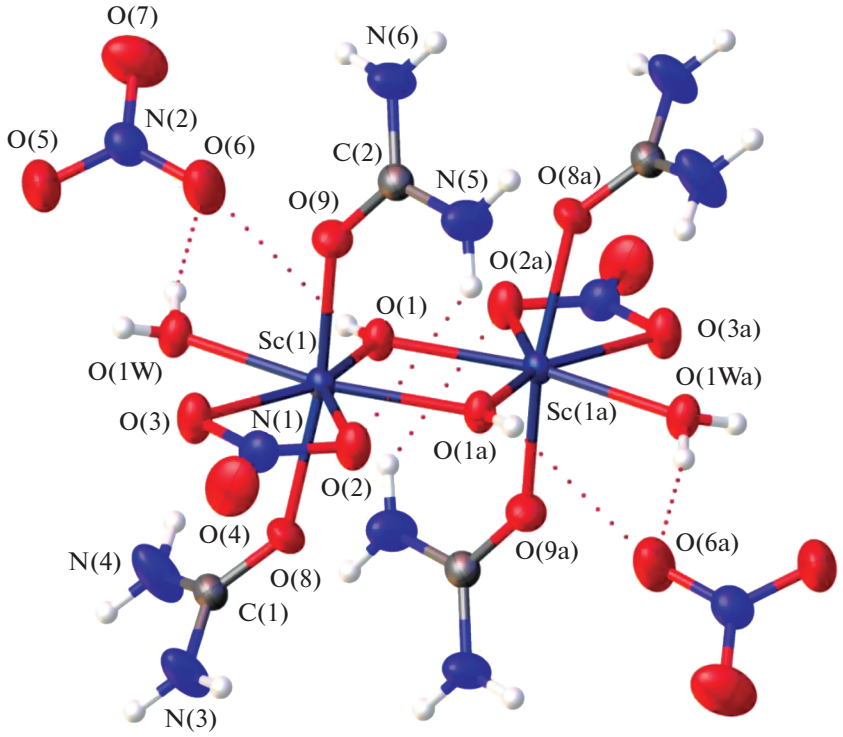


Рис. 1. Структура комплекса **I**.

сферным. Координационное число центрального атома равно 9. Координационный полиэдр представляет собой трешхапочную тригональную призму с атомами кислорода молекулы воды и двух нитрат-ионов в шапках призмы.

Следует отметить, что состав и структура соединений I и II отличаются от таковых для комплексного соединения нитрата скандия с мочевиной, опубликованных в работе [12], условия синтеза которого авторами не раскрыты. Авторами было получено безводное соединение состава $[Sc(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$, параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 11.722(3)$, $b = 11.146(2)$, $c = 7.484(2)$ Å, $\alpha = 93°57'(1')$, $\beta = 96°21'(1')$, $\gamma = 111°43'(1')$. Атом скандия находится в искаженном октаэдрическом окружении из атомов кислорода четырех молекул мочевины и двух монодентатных нитратных групп [12]. По-видимому, различия в составе и строении $[Sc(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ [12], I и II являются следствием различных условий синтеза (температура, природа растворителя, pH и др.).

Следует отметить, что для скандия, открывающего первый ряд *d*-элементов, наряду с обычным для этого ряда КЧ = 6 встречаются и более высокие координационные числа, например, в аквакатионе $[Sc(H_2O)_7]^{3+}$ и гидроксоаквакомплексе $[(H_2O)_5Sc(\mu\text{-}OH)_2Sc(H_2O)_5]^{4+}$, что связано с его большим радиусом [22]. Показано, что в очень разбавленных водных растворах среднее координационное число скандия в аквакомплексах может достигать 8.2 [23]. В комплексных соединениях с мочевиной, где анион не входит во внутреннюю сферу, например в $[Sc(Ur)_6]I_3$ и $[Sc(Ur)_6][I_3]_3$, КЧ(Sc) = 6 [24]. Нитрат-ион может входить во внутреннюю сферу скандия, повышая его координационное число, так как, с одной стороны, он обычно бидентатен, а с другой – имеет довольно маленький размер [25]. Так, в кристаллическом гексагидрате нитрата скандия $[Sc(H_2O)_4(NO_3)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$ КЧ(Sc) = 8, а в продукте его гидролиза $[(NO_3)(H_2O)_3Sc(\mu\text{-}OH)_2Sc(H_2O)_3(NO_3)](NO_3)_4$ КЧ = 7 [26]. В ранее описанном комплексе нитрата скандия с мочевиной $[Sc(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ [12, 13] предположено, что КЧ(Sc) = 6. В то же время в комплексном соединении нитрата скандия с бидентатным производным мочевины – биуретом (Bu) $[Sc(C_2H_5N_3O_2)_4](NO_3)_3$ нитрат-ионы являются внешнесферными, но КЧ(Sc) = 8 [27]. Более высокие координационные числа для скандия встречаются реже. Координационное число 9 найдено, например, в сокристаллизате $[Sc(H_2O)_3(NO_3)_3]$(18-crown-6) [28]. В синтезированном в настоящей работе соединении I наблюдается достаточно обычное для скандия КЧ 7, а в соединении II, отличающемся от ранее описанного $[Sc(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ [12, 13] дополнительной молекулой воды во внутренней сфере, – довольно редкое для скандия КЧ 9.

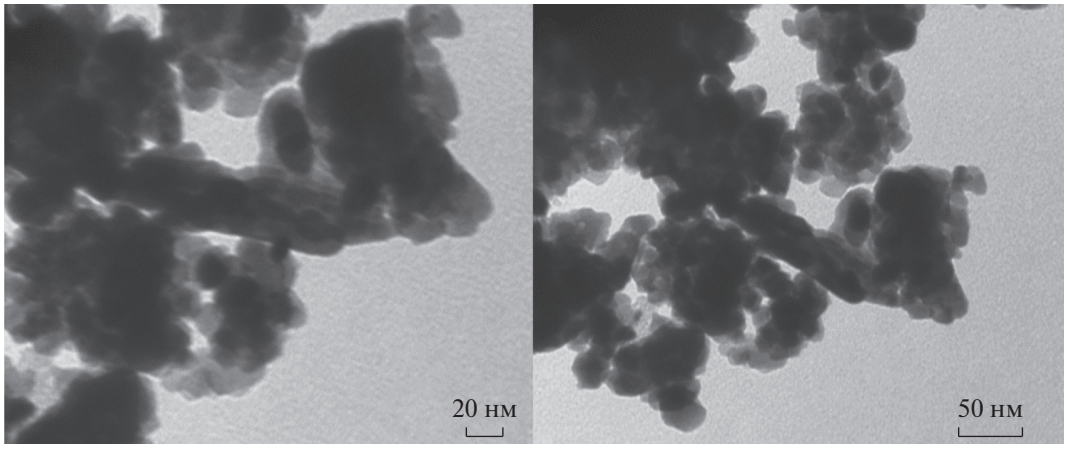


Рис. 2. Изображения наноразмерного Sc_2O_3, по данным ПЭМ.

Поскольку для синтеза оксида скандия методом СВС необходим комплекс с высоким содержанием топлива, было изучено более подробно термическое разложение соединения II.

Термический анализ комплекса II показал несколько ступеней разложения (см. Приложение). Состав продуктов на каждой стадии разложения был изучен методом ИК-спектроскопии. При температуре 155°C (эндоэффект) потеря массы образца составляет 7% и связана с удалением координированной молекулы воды и молекулы аммиака (превращение двух молекул мочевины в молекулу биурета). При этом в ИК-спектре наблюдается повышение симметрии колебаний в области 3500–3200 $см^{-1}$, что указывает на разрушение водородных связей между координированной молекулой воды и NH_2-группами. В интервале температур 200–250°C наблюдаются два эндоэффекта, которые обусловлены дальнейшим превращением координированных молекул карбамида в биурет, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полос поглощения координированного биурета (1646 ν(CO), 1505 ν(CN) + + ν(NH_2), 1127 $см^{-1}$ ν(CN) + ν(NH_2)). В интервале температур 291–350°C наблюдается сильный экзоэффект, отвечающий условиям СВС, который обусловлен взаимодействием биурета с нитрат-ионами. Суммарная потеря массы образца при протекании данного процесса составляет 56%. В результате указанного процесса формируется основной нитрат скандия предполагаемого состава $Sc_2O(NO_3)_4$. Наличие в ИК-спектре полосы поглощения при 1384 $см^{-1}$ свидетельствует о сохранении нитрат-ионов. Кроме того, в ИК-спектре наблюдается появление характеристических полос поглощения при 3439 (ν(OH + H_2O)), 636, 436 (ν(Sc–O), $\rho_\omega(H_2O)$) и 1632 $см^{-1}$ ($\delta(H_2O)$). Это связано с тем, что образующийся основной нитрат скандия имеет развитую поверхность и в процессе пробоподготовки образца к регистрации спектра при комнатной температуре быстро поглощает воду [29]. Необходимо отметить, что в ИК-спектре образца, полученного при данной температуре, отсутствуют полосы поглощения, характерные для карбонат-ионов (1420–1470, 1506–1558, 1347–1366 $см^{-1}$) [30]. Дальнейшее нагревание приводит к образованию оксидной фазы Sc_2O_3 (см. Приложение):

$$[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3 \xrightarrow[-H_2O,-NH_3]{t = 155^\circ C} [Sc(Bu)(Ur)_2(NO_3)_2]NO_3 \xrightarrow[-NH_3]{t = 200-250^\circ C} \rightarrow Sc(Bu)_x(Ur)_y(NO_3)_3 \xrightarrow{t = 291-350^\circ C} Sc_2O(NO_3)_4 \xrightarrow{t = 900^\circ C} Sc_2O_3$$

Схема последовательности химических превращений при термическом разложении комплекса II

Полученные после нагревания до 900°C соединений I и II твердые продукты были исследованы при помощи рентгенофазового анализа. РФА показал формирование в конечном продукте фазы оксида скандия Sc_2O_3 (см. Приложение), который находит широкое применение в различных областях науки и техники [31–33].

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения синтезированного наноразмерного порошка Sc_2O_3, полученного предложенным методом. Согласно представленным микрофотографиям, образец состоит из наноразмерных частиц размером 20–50 нм со средней степенью агломерации. Полученный размер частиц попадает в диапазон, от-

вечающий области существования наночастиц [34]. В работах [35, 36] методом горения раствора были синтезированы наноразмерные оксиды марганца и цинка с размером частиц, примерно соответствующим представленному оксиду скандия. Следует отметить, что предварительный синтез соответствующих комплексных соединений, аналогичных рассмотренным в настоящей работе, может быть применен для исследования процессов получения методом SCS не только простых, но и двойных оксидов [37–39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены и исследованы комплексом физико-химических методов анализа два новых комплексных соединения нитрата скандия с карбамидом $[Sc(H_2O)(Ur)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)_2(NO_3)(Ur)_2(H_2O)Sc](NO_3)_2$ (I) и $[Sc(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$ (II). Изучено термическое поведение соединения II на воздухе и установлена последовательность химических превращений, происходящих при его термолизе. Установлено, что конечным продуктом термического разложения соединений I и II является оксид скандия Sc_2O_3 со средним размером частиц 20–50 нм.

CCDC Deposition Number 2099932

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры I.

Таблица S2. Некоторые расстояния и углы связи в структуре I.

Таблица S3. Некоторые водородные связи в структуре I.

Рис. S1. ИК-спектры I (нижний синий) и II (верхний красный).

Рис. S2. ИК-спектры $[Sc(Ur)_4(H_2O)(NO_3)_2]NO_3$ (верхний синий) и продуктов его термического разложения при 230°C (средний красный) и 300°C (нижний зеленый).

Рис. S3. Порошковая рентгенограмма Sc_2O_3, полученного термическим разложением II.

Рис. S4. Порошковые рентгенограммы 1) Ur; 2) $Sc(NO_3)_3{\cdot}2H_2O$; 3) расчетная порошковая рентгенограмма для комплекса II; 4) экспериментальная порошковая рентгенограмма для комплекса II; 5) расчетная порошковая рентгенограмма для комплекса I; 6) экспериментальная порошковая рентгенограмма для комплекса I.

Рис. S5. Термический анализ II.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupin M.S., Peters G.E.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 73. № 1–2. P. 79. https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3
2. *Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I.* // Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides. Metal Oxides. 2018. P. 333.
3. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 2. P. 1379. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078
4. *Abu-Zied B.M.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 471. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007
5. *Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I.* // Fine Chem. Technol. 2020. V. 15. № 5. P. 54. [*Гетьман Е.И., Олексий Ю.А., Радио С.В., Арданова Л.И.* // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 54.] https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62
6. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279
7. *Asuha S., Zhao S., Jin X.H. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 21. P. 8897. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.082
8. *Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhny E.N., Boiko A.A.* // Fine Chem. Technol. 2017. V. 12. № 1. P. 31. [*Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Поддънежный Е.Н., Бойко А.А.* // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 1. С. 31.] https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-1-31-38
9. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875
10. *Kutek F., Dušek B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. № 5. P. 1544. https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80281-2
11. *Zholalieva Z., Sulajmankulov K., Ismailov M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1978. V. 23. № 3. P. 477. [*Жолалиева З., Сулайманкулов К., Исмаилов М.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 860.]

12. *Kuskov V.I., Treushnikov E.N., Soboleva L.V. et al.* // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1978. V. 239. № 5. P. 1097. [*Кусков В.И., Треушников Е.Н., Соболева Л.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1097.]

13. *Kuskov V.I., Treushnikov E.N., Belov N.V.* // Crystallogr. Rep. 1978. V. 23. № 6. P. 1196. [*Кусков В.И., Треушников Е.Н., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 6. С. 1196.]

14. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.

15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

17. Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates / Eds. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. London: Pergamon, 1983. 514 p.

18. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 536 с.

19. *Hay B.P., Hancock R.D.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 21. № 1. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00366-0

20. *Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 22. P. 5887. https://doi.org/10.1021/ic980641j

21. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759

22. *Cotton S.A.* // Comments Inorg. Chem. 2018. V. 38. № 3. P. 110. https://doi.org/10.1080/02603594.2018.1486303

23. *Smirnov P.R., Grechin O.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 3. P. 517. [*Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 474.] https://doi.org/10.1134/S0036024417030268

24. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 2. P. 347. https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1555328

25. *Sears J.M., Boyle T.J.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 154. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.005

26. *Boyle T.J., Sears J.M., Neville M.L. et al.* // J. Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 11831. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02030

27. *Harrison W.T.A.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2008. V. 64. № 5. P. m205. https://doi.org/10.1107/S010827010800824X

28. *Zhong-Sheng J., Yong-Sheng L., Shu-Gong Z. et al.* // Acta Chim. Sinica. 1987. V. 45. P. 1048.

29. *Telushchenko E.A., Kirillov A.M., Kopylovich M.N., Baev A.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 2. P. 269. [*Телущенко Е.А., Кириллов А.М., Копылович М.Н., Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 309.]

30. *Pasechnik L.A., Shirokova A.G., Koryakova O.V. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 7. P. 1070. [*Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Корякова О.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1086.] https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000044150.12253.3d

31. *Almalki S., Tekin S.B., Sedghi N. et al.* // Solid State Electron. 2021. V. 184. P. 108082. https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108082

32. *Permin D.A., Balabanov S.S., Snetkov I.L. et al.* // Opt. Mater. 2020. V. 100. P. 109701. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109701

33. *Kong P., Pu Y., Ma P., Zhu J.* // Vacuum. 2021. V. 191. P. 110332. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110332

34. *The Chemistry of Nanomaterials / Eds*. Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K. Wiley-VCH, 2004.

35. *Zhuravlev V.D., Khaliullin S.M., Ermakova L.V., Bamburov V.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1522. [*Журавлев В.Д., Халиуллин С.М., Ермакова Л.В., Бамбуров В.Г.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1317.] https://doi.org/10.1134/S003602362010023X

36. *Sa-nguanprang S., Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1102. https://doi.org/10.1134/S0036023620070189

37. *Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. T. 65. № 9. С. 1287. [*Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1155.] https://doi.org/10.1134/S0036023620090065

38. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Smirnova M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 957. [*Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 851.] https://doi.org/10.1134/S0036023621070068

39. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 9. P. 1834. https://doi.org/10.1134/S1070363221090310

EDN: VQTMPK
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1087–1094

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.562+546.47

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРХЛОРАТОВ ЦИНКА(II) И МЕДИ(II) С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

© 2022 г. Н. С. Рукк[a], *, Н. С. Каберник[a], Г. А. Бузанов[b], Л. Г. Кузьмина[b], Г. А. Давыдова[c], С. К. Белусь[d], Е. И. Кожухова[d]

[a] *МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия*

[b] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

[c] *Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Институтская ул, 3, Пущино, 142290 Россия*

[d] *Институт химических реактивов и особо чистых веществ Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", ул. Богородский вал, 3, Москва, 107076 Россия*

**e-mail: roukkn@inbox.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.
После доработки 07.02.2022 г.
Принята к публикации 09.02.2022 г.

Изучено взаимодействие гексагидратов перхлоратов цинка(II) и меди(II) с никотинамидом (Nia – никотинамид, ниацин, 3-пиридинкарбоксамид, $C_5H_4NC(O)NH_2$). Показано, что при мольных отношениях $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$: Nia = 1 : 2 в водных растворах образуются комплексные соединения состава $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**). Оба соединения являются ионными. Комплексный катион **1** представляет собой искаженный октаэдр, в котором молекулы никотинамида находятся в *транс*-положении друг к другу. Атом меди(II) в соединении **2** находится в центре квадрата, а координированные молекулы никотинамида также находятся в *транс*-положении Цитотоксичность соединений определена методом МТТ-теста по отношению к постнатальным стволовым клеткам пульпы зуба человека DPSC и к клеточной линии аденокарциномы молочной железы. Проведено также исследование антипролиферативной активности выделенных соединений по отношению к 10 линиям раковых клеток. Продемонстрирована эффективность воздействия соединения **1** на клеточные линии C6, Panc-1, U251 (жизнеспособность <15%).

Ключевые слова: комплексы переходных металлов, цитотоксичность, антипролиферативная активность

DOI: 10.31857/S0044457X22080220

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время онкологические заболевания, за исключением COVID-19 и болезней сердечно-сосудистой системы, являются основной причиной смертности во всем мире [1]. Лекарственные препараты на основе платины (цисплатин, оксалиплатин, карбоплатин и др.) широко применяются для химиотерапии опухолей различной природы. Их действие обусловлено образованием с дезоксирибонуклеиновой кислотой (**ДНК**) меж- и внутривитковых ковалентных связей через атомы азота N7 пуриновых оснований, что приводит к нарушению репликации, транскрипции, апоптозу, приостановке клеточной пролиферации и роста опухолей. Этот механизм является неспецифическим, и соединения платины проявляют серьезные побочные эффекты (нейро-, гепато- и нефротоксичность). В этой связи особый интерес представляют комплексные соединения переходных металлов, редкоземельных элементов с небольшими органическими лигандами в качестве потенциальных противораковых фармакологических препаратов нового поколения [2–9]. Действие противораковых препаратов на основе металлокомплексов базируется на образовании различных аддуктов с ДНК [10]. В связи с этим интеркаляцию рассматривают как один из наиболее важных способов нековалентного взаимодействия биологически активных частиц с молекулой ДНК, помимо электростатических взаимодействий и связывания в малом желобке ДНК [10, 11]. Другой мишенью в клетке могут быть циклинзависимые киназы, белки и аминокислоты, а также более сложные образования, например, отдельно взятые органеллы – митохондрии.

Многие органические соединения, используемые в фармацевтике, активируются или биотрансформируются ионами металлов, например катионами меди и цинка, принимающими участие в различных клеточных процессах и оказывающими комплексное воздействие на клетку [12].

Медь и цинк – незаменимые для живых организмов элементы, обеспечивающие протекание разнообразных биохимических реакций, а также способные проявлять противораковую активность.

Медьсодержащие частицы являются кофактором многих ферментов, например супероксиддисмутазы, нейтрализующей свободные кислородные радикалы. Они также проявляют селективную цитотоксичность по отношению к раковым клеткам вследствие пониженного содержания кислорода в областях, окружающих злокачественные новообразования, что приводит к восстановлению меди(II) в обедненных кислородом опухолевых клетках до меди(I), катализирующей образование активных форм кислорода, окислительному стрессу, разрывам двойной спирали ДНК и апоптозу. В ряде работ показана роль ионов меди как ингибиторов протеасом [13], возможно, они могут стимулировать аутофагию в клетках [14]. Известно, что атомы меди могут не только входить в состав противоопухолевого препарата, но и усиливать его действие [15].

Цинк является жизненно важным элементом, выступая в клетках как регуляторный ион [16]. Кроме того, цинк входит в состав ряда ферментов, выступающих в роли антиканцерогенов.

Никотинамид (Nia, амид никотиновой кислоты) – витамин B3, а также предшественник важнейшего кофермента никотинамидадениндинуклеотида. Известно, что никотинамид обладает определенными противоопухолевыми свойствами и может быть эффективен при терапии [17] и профилактике предракового состояния кожи (актинического кератоза) и плоскоклеточной карциномы (cutaneous squamous cell carcinoma) – второго по распространенности рака кожи [18]. Показано, что использование аминокислот и витаминов способствует повышению селективности препаратов [13].

В литературе имеются сведения о соединениях платины(II) *цис*-$[Pt(Nia)(NH_3)_2Cl]NO_3$ [19] и серебра(I) $[Ag(Nia)_2]NO_3 \cdot H_2O$ [20] с никотинамидом. Показано, что $[Ag(Nia)_2]NO_3 \cdot H_2O$ проявляет более высокую цитотоксичность по отношению к клеточной линии L1210 лейкемии мышей ($IC_{50} = 1.23 \pm 0.22$ μM) по сравнению с цисплатином ($IC_{50} = 3.40 \pm 0.20$ μM) [20].

В работе [21] описано строение комплекса нитрата цинка(II) с никотинамидом состава $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, полученного в этанольном растворе из нитрата цинка и никотинамида, однако его биологическая активность не изучена. Описан синтез комплекса перхлората меди(II) с никотинамидом $[Cu(Nia)_6](ClO_4)_2$ в среде ацетонитрила. В этом соединении комплексный катион представляет собой октаэдр, в вершинах которого находятся атомы азота пиридинового цикла координированных молекул никотинамида [22]. Перхлоратные комплексы цинка(II) и меди(II) с никотинамидом, синтезированные из водных растворов, не были изучены. Таким образом, целью настоящей работы является синтез и изучение строения и свойств никотинамидных производных перхлората цинка(II) и меди(II), а также сравнение их биологической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Гексагидраты перхлоратов цинка и меди предварительно получали из соответствующих основных карбонатов $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$ (99%, Реахим), $CuOH)_2 \cdot CuCO_3$ (99%, ABCR) и хлорной кислоты (ч., Реахим). Для синтеза комплексов использовали никотинамид (99.5%, Sigma-Aldrich).

Методы физико-химического анализа

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на элементном анализаторе CHNS Euro Vector EuroFA 3000 (EuroVector s.p.a., Italy). Содержание металла определяли трилонометрически, а также методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, USA), в ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”.

ИК-спектры соединений записывали на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-спектрометра VERTEX-70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II Bruker в области 350–4000 $см^{-1}$ в таблетках KBr.

Масс-спектры с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) записывали на ESI масс-спектрометре AmaZon Bruker Daltonic GmbH, диапазон регистрируемых фрагментов $m/z = 70–2200$ в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов в растворе $H_2O–CH_3CN$ (1 : 1).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор; геометрия на отражения; диапазон 2θ 5°–80°, шаг изменения 0.01125°.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Набор дифракционных отражений для комплексных соединений **1** и **2** получен в Центре Коллективного пользования ИОНХ РАН на дифрактометре CCD area Bruker D8 Venture (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, ω-сканирование, 150 K). Первичную обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программы SAINT [23]. Поправку на поглощение учитывали с помощью программы SADABS. Кристаллическая структура была определена прямым методом и уточнена по F^2 полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов водорода были рассчитаны геометрически. Уточнение осуществляли методом наименьших квадратов по модели "наездника". Все расчеты проводили с помощью пакета программ Olex-2 [24] и SHELXTL-Plus [25]. Визуализацию строения осуществляли с помощью программы Mercury [26]. Результаты РСА депонированы в Кембриджской базе структурных данных CCDC под номерами 2121923 (**1**) и 2121926(**2**). Данные могут быть запрошены по адресу: http://www.ccdc.cam.ac.uk.

Изучение цитотоксичности. Цитотоксическую активность полученных соединений изучали в течении 24 ч колориметрическим МТТ-тестом [27, 28] на постнатальных стволовых клетках пульпы зуба человека (DPSC) и клеточной линии MCF-7 (аденокарциномы молочной железы), полученных из Российской коллекции клеточных культур Института цитологии РАН. Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы Origin, за ошибку принимали среднеквадратичное отклонение от среднего значения, за достоверные принимали различия по U-критерию Манна–Уитни ($p < 0.01$). Антипролиферативная активность была изучена по отношению к десяти различным линиям раковых клеток: глиомы крысы (C6), карциномы поджелудочной железы человека (Panc-1), глиобластомы человека (U251), нейробластомы человека (IMR32), нейробласт-подобным клеткам человека (SH-SY5Y), карциномы молочной железы человека (HS 578T) и (BT474), эмбриональных почек человека (HEK293), рака гортани человека (Hep-2) и остеосаркомы человека (MNNG-HOS) при концентрации комплексов $c = 1 \times 10^{-4}$ моль/л.

Эксперимент. Гексагидраты перхлоратов меди(II) и цинка(II) получали взаимодействием основных карбонатов меди(II) $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ и цинка(II) $3Zn(OH)_2 \cdot 2ZnCO_3$ с хлорной кислотой в мольном соотношении карбонат : $HClO_4 = 1 : 2$. Полученные растворы нагревали до упаривания 60–70% воды и охлаждали до комнатной температуры. Гексагидрат перхлората цинка(II) кристаллизовался в виде бесцветных призм, а гексагидрат перхлората меди(II) – в виде голубых призм. Состав соединений соответствовал формуле $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где M = Cu, Zn. Гомогенность полученных препаратов была подтверждена методом РФА.

Комплексы перхлоратов меди(II) и цинка(II) с никотинамидом $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**) получали путем взаимодействия предварительно полученных перхлоратов цинка(II) (1.8619 г, 5 ммоль) и меди(II) (1.8527 г, 5 ммоль), растворенных в 10 мл дистиллированной воды, с 10 мл водного раствора никотинамида (1.2213 г, 10 ммоль) при мольном соотношении $M(ClO_4)_2$: Nia = 1 : 2, где M = = Zn, Cu (схема S1, S2). Такие мольные соотношения были выбраны на основании результатов, представленных в работе [21]. В ходе синтеза происходило изменение окраски растворов: для **1** – с бесцветной на бледно-оранжевую, для **2** – с голубой на темно-синюю. Полученные соединения отделяли от маточного раствора на фильтре с пористым дном, промывали минимальным количеством дистиллированной воды и высушивали в эксикаторе над гидроксидом натрия. Выход составил 80–85%.

Перхлорат тетрааква-*бис*(никотинамид)цинка(II) $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**). Выход 2.32 г, 80%.

ИК-спектр ($см^{-1}$): 827 $\rho(H_2O)$; 1070 $\nu_3(ClO_4^-)$; 1430 $\nu(Zn-N) + \delta(CNC)$; 1608 $\delta(H_2O)$; 1640 $\nu(C=O)$; 3350–3450 $\nu(N-H)$ (табл. S1).

	C	N	H	Zn
Найдено, мас. %:	24.58;	9.47;	3.67;	11.07.
Для $C_{12}H_{20}Cl_2N_4O_{14}Zn$ (**1**) (580.58)				
вычислено, мас. %:	24.83;	9.65;	3.47;	11.26.

Масс-спектр (ESI, 4.5 кВ, m/z ($I_{отн}$, %)), найд./выч.: 225.97/218.89 $[Zn(H_2O)_3(ClO_4)]^+$ (7.7), 256.99/254.92 $[Zn(H_2O)_5(ClO_4)]^+$ (10.8), 329.01/322.99 $[Zn(Nia)(H_2O)_2(ClO_4)]^+$ (13.1), 358.93/359.02 $[Zn(Nia)(H_2O)_4(ClO_4)]^+$ (35.6), 406.97/409.09 $[Zn(Nia)_2(ClO_4)]^+$ (100), 479.01/479.31 $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4(ClO_4)]^+$ (13.5), 531.00/531.221 $[Zn(Nia)_3(ClO_4)]^+$ (21.4); 99.04/99.45 $(ClO_4)^-$ (3.4), 362.55/363.74 $[Zn(ClO_4)_3]^-$ (100), 486.61/485.87 $[Zn(Nia)(ClO_4)_3]^-$ (5.0); и катион никотинамидия 123.28/123.13 $[NiaH]^+$ (14.6) (рис. S1).

Дигидрат перхлората диаква-*бис*(никотинамид)меди(II) $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**). Выход 2.45 г, 84.7%.

ИК-спектр ($см^{-1}$): 837 $\rho(H_2O)$; 1060 $\nu_3(ClO_4^-)$; 1440 $\nu(Cu-N)$ + $\delta(CNC)$; 1603 $\delta(H_2O)$; 1670 $\nu(C=O)$; 3100–3400 $\nu(N-H)$; 3600 $\nu(O-H)$ (табл. S1).

	C	N	H	Cu
Найдено, мас. %:	24.27;	9.97;	3.65;	11.00.
Для $C_{12}H_{20}Cl_2N_4O_{14}Cu$ (**2**) (578.76)				
вычислено, мас. %:	24.90;	9.68;	3.48;	10.98.

Масс-спектр (ESI, 4.5 кВ), m/z ($I_{отн}$, %) найд./выч.: 225.94/217.04 $[Cu(H_2O)_3(ClO_4)]^+$ (19.8), 326.85/321.15 $[Cu(Nia)(H_2O)_2(ClO_4)]^+$ (10.2), 355.91/357.18 $[Cu(Nia)(H_2O)_4(ClO_4)]^+$ (13.3), 405.91/407.16 $[Cu(Nia)_2(ClO_4)]^+$ (100); 98.98/99.45 $(ClO_4)^-$ (3.6), 361.49/361.9 $[Cu(ClO_4)_3]^-$ (100), 483.58/484.03 $[Cu(Nia)(ClO_4)_3]^-$ (13.2), 605.71/606.15 $[Cu(Nia)_2(ClO_4)_3]^-$ (8.7); и катион никотинамидия 123.20/123.13 $[NiaH]^+$ (3.8) (рис. S1).

Монокристаллы **1** были выделены в виде светло-желтых призм после 3–4 сут изотермического (комнатная температура) испарения растворителя. Монокристаллы **2** в виде темно-синих блоков были получены на следующий день после проведения синтеза. Индивидуальность полученных образцов подтверждена сопоставлением рентгеновских дифрактограмм исходных веществ, выделенных целевых продуктов, а также дифрактограмм, рассчитанных из данных РСА (рис. S2). Таким образом, полученные соединения выделены в индивидуальном виде без примеси реагентов или других веществ, причем дифрактограммы, рассчитанные на основании данных по рентгеновской дифракции монокристалла для соединений **1** и **2**, совпадают с экспериментальными, поэтому структуры монокристаллов являются репрезентативными для соответствующих образцов в объеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА, соединения **1** и **2** представляют собой ионные соединения. В комплексном катионе **1** атом цинка находится в центре несколько искаженного октаэдра, образованного двумя атомами азота молекул никотинамида, находящихся в *транс*-положении, и атомами кислорода четырех молекул воды (рис. 1а), тогда как комплексный катион **2** имеет плоскоквадратное строение, причем два атома азота лиганда и два атома кислорода молекул воды находятся в *транс*-положении (рис. 1б). Рентгенографические характеристики соединений представлены в табл. S2, а значения основных длин связей и валентных углов – в табл. S3, S4.

Сравнение длин связей M–O и M–N показывает, что для комплекса $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**) длины связей Cu–O и Cu–N составляют 1.9658(10)–1.9800(9) и 1.989(1)–2.005(1) Å соответственно. Для соединения **1** длины связей Zn–O и Zn–N равны 2.101(1)–2.104(1) и 2.155(1) Å соответственно (табл. S3, S4) и сопоставимы с данными для $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [21]. Подобные явления могут быть обусловлены изменением размеров комплексных катионов при изменении координационного числа. Для обоих соединений характерно образование системы водородных связей с участием перхлорат-ионов, амидной группы никотинамида, а также координированных и некоординированных молекул воды. Комплексное соединение **1**, в отличие от соединения меди(II) с никотинамидом **2**, дополнительно стабилизировано за счет π–π-взаимодействия между пиридиновыми фрагментами молекул никотинамида (угол между плоскостями равен 0°, расстояние между центроидами циклов – 2.325 Å).

Как видно из данных, представленных в табл. S5 и S6, а также на рис. S3, все образцы оказывают дозозависимое воздействие на клетки, причем соединение **1** подавляет выживаемость клеток DPSC при $c = 1 \times 10^{-4}$–5×10^{-5} моль/л в большей степени, чем соответствующие стехиометрические смеси. При меньших концентрациях нет достоверного различия между образцами и их смесями, что, по-видимому, обусловлено высокой токсичностью перхлорат-ионов. Однако для комплекса цинка **1** ($c = 1 \times 10^{-5}$ моль/л) выживаемость DPSC выше (в сравнении с MCF-7) и составляет 95.40 ± 9.25 и 89.21 ± 18.08% соответственно. В то же время соединение **1** подавляет выживаемость клеточной линии MCF-7 (в сравнении с перхлоратом цинка и его стехиометрической смесью с никотинамидом) и приближается к токсическому действию доксорубицина при той же концентрации (89.21 ± 18.08 и 81.73 ± 9.23% соответственно, табл. S5, S6). Как показано в [29], влияние цинка на апоптоз зависит от ряда факторов, прежде всего от типа клеток, причем в некоторых клетках воздействие низких доз цинка вызывает апоптоз; тогда как воздействие высоких концентраций цинка его ингибирует. Кроме того, цинк способен регулировать пролиферацию клеток и их рост [29]. В ряде случаев происходит регулируемый посредством p53/ROS апоптоз, включающий транслокацию p53 в митохондрии, диссипацию потенциала митохондриальной мембраны и прямую транслокацию ускоряющего апоптоз гена Bax. Для клеточной линии MCF-7 вызываемый цинком апоптоз проявляется в присутствии экспрессии гена p53 [29].

Как видно из рис. 2, комплекс перхлората цинка с никотинамидом демонстрирует сильное антипролиферативное воздействие на клетки (жизнеспособность, % по отношению к контролю, концентрация 1×10^{-4} моль/л): C6 (6.02 ± 0.96%),

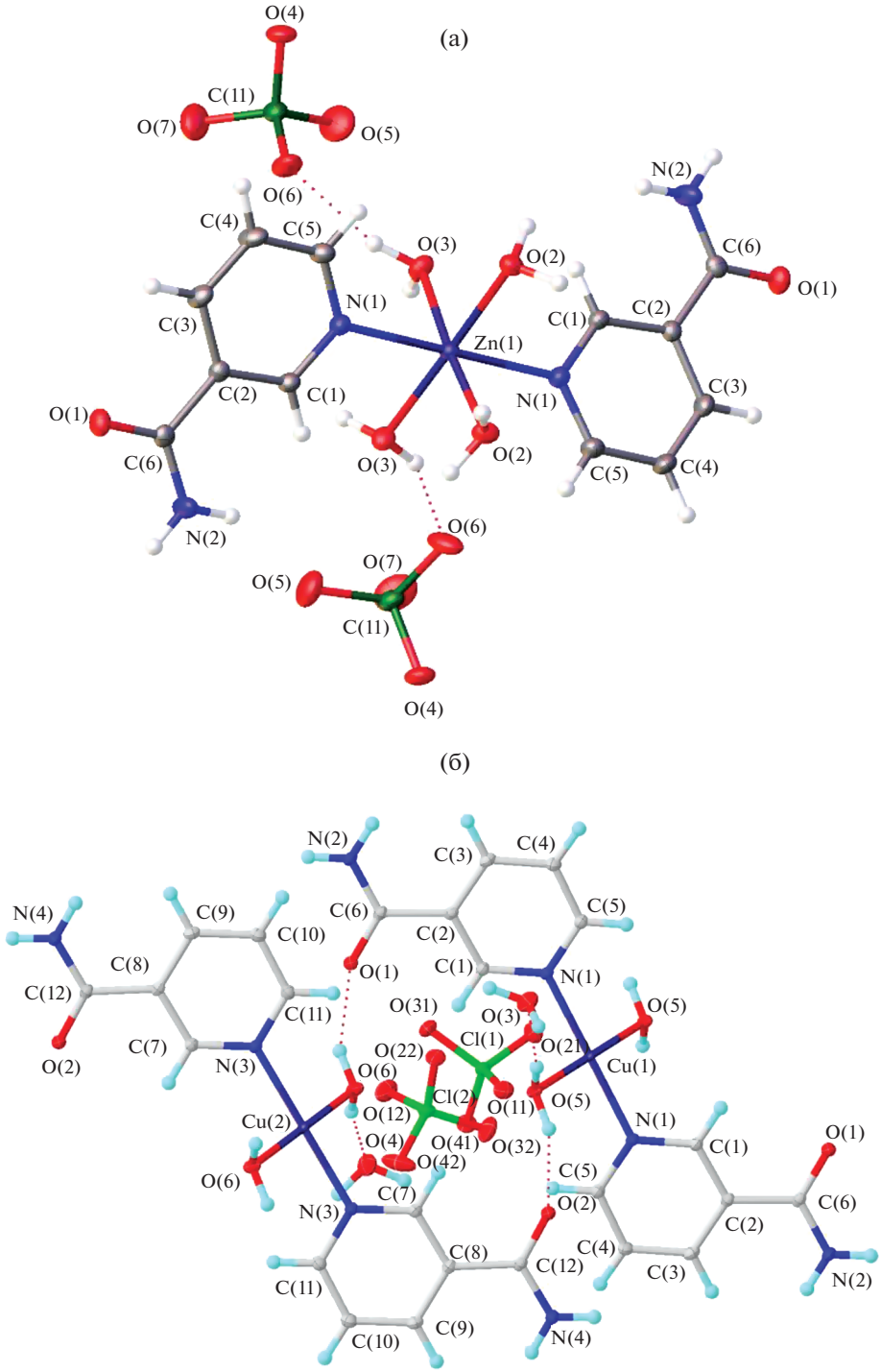


Рис. 1. Строение соединений $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) (а) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**) (б).

Panc-1 (12.41 ± 1.97%), U251 (7.05 ± 1.98%), SH-Sy-5Y (30.00 ± 5.72%), HS578T (19.66 ± ± 5.58%), HEK293 (15.16 ± 2.07%), IMR32 (33.80 ± ± 2.89%), а также умеренное влияние на клетки Hep-2 (60.63 ± 11.62%), BT474 (47.86 ± 5.15%). Оказалось, что клеточная линия MNNG-HOS является наиболее устойчивой к действию $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) (жизнеспособность 96.49 ± 6.03%) в сравнении с DPSC (67.91 ± 5.67%). При этой же концентрации комплекс перхлората меди(II) с никотинамидом практически не оказывает противоракового действия, это, возможно, связано с

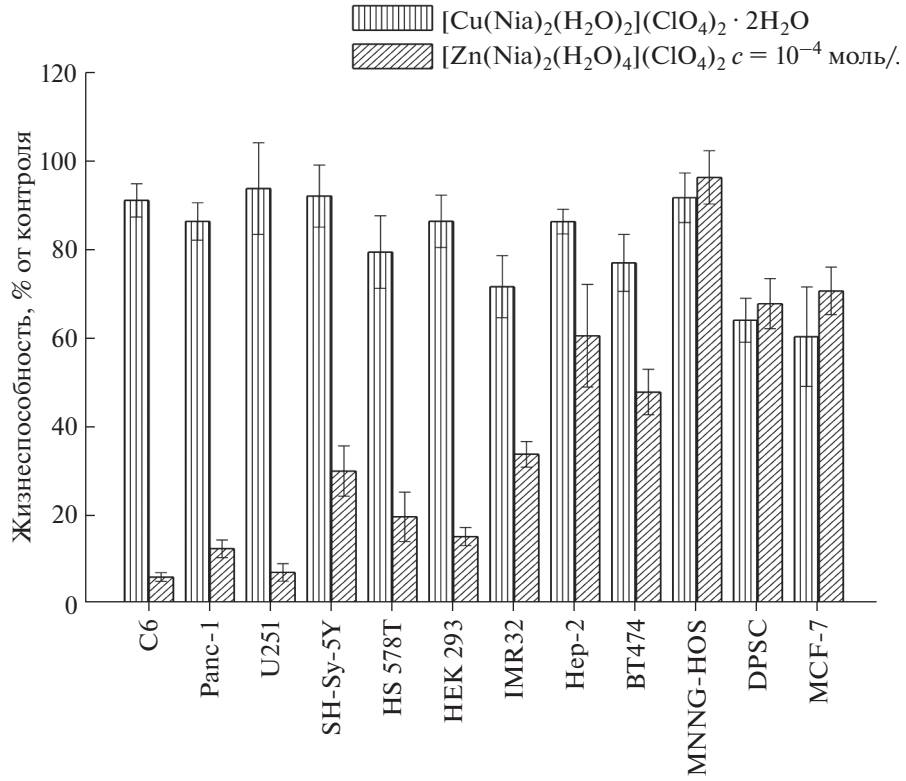


Рис. 2. Антипролиферативная активность соединений $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**).

меньшей устойчивостью комплексного иона $[Cu(Nia)(H_2O)_2(ClO_4)]^+$ по сравнению с $[Zn(Nia)(H_2O)_4(ClO_4)]^+$ в водном растворе, что характеризуется следующей интенсивностью сигналов ($I_{отн}$, %) в ESI-MS спектре: 10.2 для медного комплекса и 35.6 – для цинкового. Однако эффективность воздействия соединения **1** на клеточные линии C6, Panc-1 и U251 проявляется в значительной степени (жизнеспособность <15%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены и идентифицированы комплексные соединения состава $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**), $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**), изучено их строение и свойства. Проведены сравнительные цитотоксические исследования комплексов перхлоратов цинка(II) и меди(II) на линиях стволовых и раковых клеток. Для всех типов клеток наблюдается дозозависимое изменение цитотоксичности. На основании сравнительного исследования антипролиферативной активности соединений **1** и **2** на 10 линиях раковых клеток показана эффективность воздействия цинксодержащего соединения **1** на клеточные линии C6, Panc-1, U251 (жизнеспособность <15%).

Результаты настоящей работы согласуются с литературными данными по биологической активности комплексных соединений цинка и меди с производными пиразола, фосфорсодержащими аналогами салициловой кислоты и другими лигандами, в состав которых входят донорные атомы кислорода и азота [30–32]. Однако необходимы дополнительные исследования для изучения биологической активности соединений *in vivo* и *in vitro*.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования, ИК-, ESI-MS-спектроскопия выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России (Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021).

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования выполнены в Центре пользовательского оборудования ИОНХ РАН в рамках государственного задания на фундаментальные научные исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Исследования *in vitro* выполнены в рамках государственного задания ИТЭБ РАН №075-00381-21-00.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации, проект № МК-5992.2021.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам-XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021.

Схема S1. Получение соединения (**1**). Схема S2. Получение соединения (**2**).

Рис. S1. ESI спектры $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) (а, б); $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**) (в, г).

Рис. S2. Рентгеновские дифрактограммы $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**); $Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot \cdot 2H_2O$ (**2**).

Рис. S3. Сравнение цитотоксичности комплексов и смесей исходных веществ по отношению к линиям клеток DPSC а) и MCF-7 б): 1) $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$; 2) $Cu(ClO_4)_2 + 2Nia$; 3) $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$; 4) $Zn(ClO_4)_2 + 2Nia$.

Таблица S1**.** Волновые числа ($см^{-1}$) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ (**1**) и $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot \cdot 2H_2O$ (**2**).

Таблица S2. Рентгенографические характеристики соединений (**1**) и (**2**).

Таблица S3**.** Основные длины связей и валентные углы для $[Zn(Nia)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$(**1**).

Таблица S4. Основные длины связей и валентные углы для $[Cu(Nia)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**2**).

Таблица S5. Выживаемость (% от контроля) для DPSC.

Таблица S6. Выживаемость (% от контроля) для MCF-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cancer research in UK. Worldwide statistics. https://www.cancerresearchuk.org/health-professional/cancer-statistics/worldwide-cancer/incidence/heading-One
2. *Kostova I.* // Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery. 2006. V. 1. P. 1. https://doi.org/10.2174/157489206775246458
3. *Rukk N.S., Kuzmina L.G., Albov D.V. et al.* //. Polyhedron. 2015. V. 102. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.011
4. *Findoráková L., Győryová K., Hudecová D. et al.* // J. Therm. Anal.Calorim. 2006. V. 111. P. 1771. https://doi.org/10.1007/s10973-012-2275-9
5. *Barry N.P.E., Sadler P.J.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5106. https://doi.org/10.1039/c3cc41143e
6. *Rukk N.S., Albov D.V., Shamsiev R.S. et al.* // Polyhedron. 2012. V. 44. P. 124. https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.06.075
7. *Рукк Н.С., Кузьмина Л.Г., Давыдова Г.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. С. 1394.
8. *Rukk N.S., Kuzmina L.G., Shamsiev R.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 487. P. 184. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.11.036
9. *Голубева И.С., Яворская Н.П., Барышникова М.А. и др.* // Рос. биотерапевтический журн. 2016. Т. 15. С. 89. https://doi.org/10.17650/1726-9784-2016-15-4-89-95
10. *Boer R.D., Canals A., Coll M.* // Dalton Trans. 2009. V. 3. P. 399. https://doi.org/10.1039/b809873p
11. *Hurley L.H.* // Nat. Rev. Canc. 2002. V. 2. P. 188. https://doi.org/10.1038/nrc749
12. *Marloye M., Berger G., Gelbcke M. et al.* // Future Med. Chem. 2016. V. 8. P. 2263. https://doi.org/10.4155/fmc-2016-0153
13. *Zhen Zhang, Huiyun Wang, Maocai Yan et al.* // Mol. Med. Rep. 2017. V. 15. P. 3. https://doi.org/10.3892/mmr.2016.6022
14. *Molinaro C., Martoriati A., Pelinski L. et al.* // Cancers. 2020. V. 12. P. 2863. https://doi.org/10.3390/cancers12102863
15. *Mizutani H., Nishimoto A., Hotta S. et al.* // Anticancer Res. 2018. V. 38. P. 2643. https://doi.org/10.21873/anticanres.12506
16. *Chasapis C.T., Ntoupa P.-S.A., Spiliopoulou C.A. et al.* // Arch. Toxicol. 2020. V. 94. P. 1443. https://doi.org/10.1007/s00204-020-02702-9
17. *Nikas I.P., Paschou S.A., Han Suk Ryu* // Biomolecules. 2020. V. 20. P. 477. https://doi.org/10.3390/biom10030477
18. *Fania L., Mazzanti C., Campione E. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 5946. https://doi.org/10.3390/ijms20235946
19. *Wang B., Qian H., Yiu S.-M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 71. P. 366. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.10.062
20. *Rendošová M., Vargová Z., Kuchár J. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 168. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.12.003
21. *Dziewulska-Kułaczkowska A., Mazur L., Ferenc W.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 96. P. 255. https://doi.org/10.1007/s10973-008-9851-z

22. *Chen K.-L. H., Iwamoto R.T.* // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 3. P. 223. https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)92483-6
23. Bruker 2001. SAINT (Version 6.02a). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
25. SHELXTL-Plus, Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 1997.
26. *Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. P. 466. https://doi.org/10.1107/S0021889807067908
27. *Mossman T.* // J. Immunol. Methods. 1983. V. 65. P. 55.
28. *Poltavtseva R.A., Nikonova Yu.A., Selezneva I.I. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2014. V. 158. P. 164. https://doi.org/10.1007/s10517-014-2714-7
29. *Franklin R.B., Costello L.C.* // J. Cellular Biochem. 2009. V. 106. P. 750. https://doi.org/10.1002/jcb.22049
30. *Ivanova A.D., Kuz'menko T.A., Smolentsev A.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 751. https://doi.org/10.1134/S1070328421110026
31. *Ivanova I.S., Tsebrikova G.S., Rogacheva Yu.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1846. https://doi.org/10.1134/S0036023621120068
32. *Marinova P., Marinov M., Kazakova M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1925. https://doi.org/10.1134/S0036023621130052

EDN: QVWRCK
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1095–1107

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.93

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

© 2022 г. Т. М. Буслаева[a], *, Г. В. Эрлих[b], Е. В. Волчкова[a], П. Г. Мингалев[b], Н. С. Панина[c]

[a]*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия*

[b]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

[c]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: buslaevatm@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.
После доработки 31.01.2022 г.
Принята к публикации 03.02.2022 г.

Исследовано комплексообразование в процессе сорбции ионов палладия(II) из хлоридных сред химически модифицированными кремнеземами. Указанные сорбенты, благодаря использованию для их синтеза мезопористых кремнеземов со средним диаметром пор >10 нм, не изменяют своего объема в водных и органических средах и обладают высокими массообменными характеристиками. Получены зависимости сорбции ионов Pd(II) из хлоридных растворов в статических условиях в зависимости от времени, концентрации HCl, иона Cl^-; построены изотермы сорбции. На основании экспериментальных данных сделан вывод о координационном механизме сорбции, который доказан совокупностью спектральных методов (ИК-, УФ-Vis- и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Выполнено моделирование структуры серосодержащих сорбентов и их комплексов с палладием квантово-химическим методом DFT M06 в базисе def2tzvp в газовой фазе и с учетом растворителя H_2O. Проведенные расчеты позволили обосновать характер зависимости сорбции от концентрации кислоты и подтвердить возможность образования в фазе кремнезема, модифицированного тиосалициловой и меркаптоуксусной кислотами, комплексов палладия(II) с бидентатной координацией лигандов.

Ключевые слова: комплексные хлориды палладия, серосодержащие лиганды, спектральные методы, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X22080050

ВВЕДЕНИЕ

Сорбция в настоящее время представляет собой один из наиболее перспективных и востребованных методов выделения и разделения ионов палладия и других платиновых металлов из хлоридных растворов. К сожалению, заранее не удается учесть и предусмотреть все факторы, влияющие на сорбцию ионов различных металлов (состав раствора, солевой фон, размер пор сорбента и т.п.). Поэтому возникает необходимость в проведении многочисленных экспериментов, что, в свою очередь, порождает поток публикаций, число которых в последние 5–10 лет неизмеримо выросло, особенно в области аналитической химии с целью подготовки проб сложного состава: руды, горные породы, продукты аффинажного производства. Данному обстоятельству немало способствуют неоспоримые преимущества сорбции перед прочими методами, в частности, высокая скорость достижения равновесия и селективность [1–4]. Среди работ по сорбции ионов благородных металлов подавляющее большинство относится к сорбции ионов Pd(II) из солянокислых либо водных хлоридных растворов. В качестве сорбентов, обеспечивающих относительно селективное извлечение указанного иона, превалируют азот- и серосодержащие сорбенты различных типов [5–8]. Стоит подчеркнуть, что матрицей сорбента, как правило, служат синтетические органические полимеры, хотя встречаются и природные полимерные сорбенты, например, хитозан – линейный полисахарид, содержащий аминогруппы. Наличие функциональных гидроксильных и аминогрупп предоставляет широкие возможности для модифицирования хитозана и получения сорбен-

тов с требуемыми механическими и структурными характеристиками [9, 10]. В [11] обсуждаются результаты сорбции ионов платиновых металлов на полученных из водорослей биомассах, модифицированных различными полиэтиленаминами. Указано, что десорбция Pd(II) возможна растворами тиомочевины. Никаких принципиальных отличий от сорбции на аналогичных сорбентах на основе синтетических полимеров не обнаружено [9–11]. Рассмотрены возможности полимерных тиоэфиров в селективном сорбционном концентрировании для аналитических целей, а также ускорение сорбции за счет введения в тиоэфиры азотсодержащих групп [12]. Выявлена зависимость селективности указанных сорбентов от природы заместителя при атоме азота. Полимерные волокнистые пористые сорбенты на основе металлорганических каркасов MOFs, функционализированные четвертичными аммониевыми основаниями, эффективны для извлечения ионов палладия(II) из сильнокислых растворов и/или цианидных растворов [13, 14]. Заметим, что во многих проанализированных нами работах акцент смещен в сторону синтеза различных полимеров и сополимеров, включая кремнийорганические, которые обладают сорбционной способностью по отношению к ионам цветных, тяжелых и благородных металлов, причем преимущественно к ионам Pd(II) [8, 15, 16]. Однако доступность этих сорбентов, их селективность и возможность реализации процессов десорбции не обсуждаются.

Среди сорбентов для выделения ионов палладия(II) из хлоридных растворов особое место занимают химически модифицированные кремнеземы (**ХМК**), которые, несмотря на относительно невысокую сорбционную емкость по сравнению с органополимерными сорбентами, выгодно отличаются от них высокой скоростью установления сорбционно-десорбционного равновесия. Еще в 1980-е годы кремнезем с привитыми моноаминными группами $SiO_2{-}O{-}Si(CH_2)_3NH_2$, получаемый с использованием выпускаемого промышленностью модификатора γ-аминопропилтриэтоксисилана $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$, с успехом применяли для извлечения ионов платиновых металлов, в первую очередь Pd(II) [1]. Однако гораздо больший интерес, особенно в последние годы, вызывают кремнеземы, модифицированные серосодержащими молекулами. Силикагель, покрытый оксидом графена и модифицированный меркаптогруппами SiO_2@GO–SH, успешно используется при переработке вторичного сырья. В процессе хемосорбции ионов палладия(II) идет их восстановление до металла [17].

Синтезированы кремнеземы, модифицированные меркаптопропилом, меркаптофенилом, дипропилдисульфидом, тиадиазолтиолом, дитиокарбаматом, производными тиомочевины, которые количественно извлекают ионы Pd(II) из 0.5–4 М растворов соляной кислоты [18]. При этом происходит их отделение от ионов цветных, щелочноземельных и щелочных металлов, а также от других платиновых металлов. Показано [18], что селективность выделения целевого иона повышается при переходе от тионовой серы к тиоловой. Установлено, что преобладающим механизмом сорбции палладия(II) является комплексообразование с функциональными группами сорбентов платины(IV) – ионный обмен [11, 19, 20]. Возрастание степени сульфоэтилирования аминополимерной матрицы способствует уменьшению сорбции платины(IV) и, как следствие, увеличению селективности сорбции палладия(II) относительно данного иона. Наиболее значительным этот эффект является для сорбентов на основе полиаллиламина [20]. Вывод о механизме сорбции сделан в перечисленных выше работах без привлечения каких-либо методов исследования и, скорее, по привычке, без ожидания иного результата.

В настоящей работе обобщены данные по сорбции Pd(II) из солянокислых хлоридных растворов селективными кремнеземами с привитыми серосодержащими молекулами, и ее целью является выявление особенностей комплексообразования палладия(II) в процессе сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагентами служили $PdCl_2$, синтезированный по методике [21], HCl, NaCl, $NH_3 \cdot H_2O$ (все марки “х. ч.”) производства ООО “ТД “Химмед”, 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан, диизопропилэтиламин, меркаптоэтанол, меркаптоуксусная и тиосалициловая кислоты производства компании Sigma-Aldrich. Для синтеза сорбента применяли силикагель Davisil Grade 62 (W. R. Grace&Co., США), фракция 0.07–0.2 мм (60–200 меш), удельная поверхность 327 $м^2/г$, размер пор 13.7 нм. Органические растворители – толуол, этанол, ацетонитрил (ООО “ТД “Химмед”) – использовали без предварительной перегонки.

Синтез серосодержащих сорбентов. Раствор эквимолярных количеств сероорганического соединения (меркаптоэтанола, меркаптоуксусной кислоты, тиосалициловой кислоты), 3-глицидилоксипропил-триметоксисилана и диизопропилэтиламина в 100 мл толуола перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем к смеси добавляли 20 г кремнезема и полученную суспензию перемешивали механической мешалкой при нагревании на кипящей водяной бане в течение 8 ч. Далее на кипящей водяной бане в токе воздуха медленно удаляли толуол до сыпучего состояния сорбента. Сорбент переносили на

Таблица 1. Характеристики синтезированных сорбентов

Функциональная группа	Условное обозначение	Результаты химического анализа, %			Количество привитых молекул	
		S	H	C	ммоль/г	групп/нм^2
—$(CH_2)_3$—O—CH_2—CH(OH)—CH_2—S—CH_2—CH_2OH	МЭ ($\mathbf{L_1}$)	3.7	3.67	18.7	1.16	2.71
—$(CH_2)_3$—O—CH_2—CH(OH)—CH_2—S—CH_2—COOH	МУК ($\mathbf{L_2}$)	1.46	1.55	7.60	0.46	1.04
—$(CH_2)_3$—O—CH_2—CH(OH)—CH_2—S—C$_6$H$_3$(COOH)	ТСК ($\mathbf{L_3}$)	1.79	1.96	11.8	0.56	1.28

фильтр, промывали этанолом до исчезновения характерного запаха сероорганического соединения и высушивали на фильтре. Синтез сорбента с привитым меркаптоэтанолом описан также в [22], а синтез кремнезема, модифицированного тиосалициловой кислотой, запатентован [23]. Характеристики синтезированных сорбентов приведены в табл. 1.

Методика эксперимента. Сорбцию Pd(II) проводили в статических условиях из солянокислых растворов (0.1–6 M HCl; C^{-}_{Cl} = 10–100 г/л) при комнатной температуре. Объем растворов в каждом опыте составлял 10–15 мл, масса сорбента – 30–50 мг, $C_{Pd} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Изотермы сорбции Pd(II) строили для растворов с исходной концентрацией металла от 1×10^{-4} до 1×10^{-2} моль/л в растворе, масса сорбента 50 ± 0.3 мг, объем раствора 10 мл. Растворы после сорбции отделяли от сорбента фильтрацией и центрифугированием (с использованием медицинской лабораторной центрифуги ЦЛн-16 с ротором, Россия) и определяли содержание палладия в растворе. Количество сорбированного металла находили по разности содержания его в растворе до и после сорбции. Образцы для исследования спектральными методами (ЭСП, ИК, РФЭС) готовили обработкой сорбентов растворами палладия(II) в 1 M HCl, концентрация металла в растворе $C^{исх}_{Pd} = 1 \times \times 10^{-2}$ моль/л, что, согласно изотермам сорбции, соответствует максимальному насыщению сорбентов ионами металла.

Методы. Структурные характеристики сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Элементный анализ сорбентов на содержание углерода, водорода и азота проводили на анализаторе CHN-2400 Perkin Elmer. Содержание ионов металла в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, США). Обработку результатов анализа проводили с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter (Agilent Technologies, США). ИК-спектры образцов получали на ИК-фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet IR200 методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке с кристаллом ZnSe. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–650 см$^{-1}$ (область прозрачности кристаллического ZnSe). Электронные спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Specord UV-Visible “Helios α” (США) в диапазоне длин волн 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см или на кварцевой подложке – в случае сорбентов, насыщенных ионами металлов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры диффузного отражения твердых образцов регистрировали на спектрометре Specord M-40. Спектры диффузного отражения приводили к виду, соответствующему спектрам поглощения, используя функцию Гуревича–Кубелки–Мунка, в координатах $F(R) = (1 - R^2)/(2R)$ [24]. Состав поверхности сорбентов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Theta Probe фирмы Thermo Fisher Scientific (Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α-излучения. Фотоэлектронные спектры регистрировали в режиме постоянного абсолютного разрешения по энергии с шагом 0.1 эВ. Измерения выполняли при давлении в камере анализа ~5×10^{-7} Па. Анализируемые спектры аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавшими потери энергии, – прямой линией. Энергетическую шкалу спектрометра калиброва-

ли по стандартной методике с использованием следующих значений энергии связи: Cu $2p_{3/2}$ – 932.7 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368.3 эВ и Au $4f_{7/2}$ – 84.0 эВ. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение к прибору. Поверхностную зарядку учитывали по форме пика в спектре C1*s* (284.8 эВ). Заряд компенсировали с использованием низкоэнергетической электронной пушки. Энергия электронов составляла ~0.5 эВ. Электронную и геометрическую структуру ряда серосодержащих сорбентов и их комплексов с металлами платиновой группы исследовали ориентированным на расчеты энтальпий реакций с участием переходных металлов квантово-химическим методом DFT M06 [25] с использованием базисов def2szvp и def2tzvp [26] по программному комплексу GAUSSIAN'16 [27]. Отметим, что в программном комплексе [27] они вычисляются с помощью следующих соотношений:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \,(T = 298\ \text{K}), \qquad (1)$$

$$\Delta H^0 = \Delta E_{\text{полн}} + \Delta ZPE + \Delta H', \qquad (2)$$

где $E_{\text{полн}}$ – полные энергии систем; ZPE – энергии нулевого колебательного уровня;

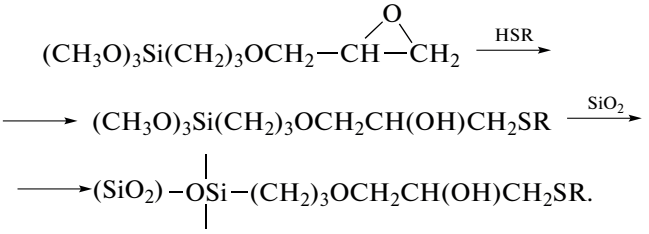
$$\Delta H' = E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{транс}} + RT. \qquad (3)$$

Колебательный вклад в термодинамические функции (включая ZPE) получают из расчетов частот нормальных колебаний соединений в гармоническом приближении. Энергии сольватации соединений рассчитывали в рамках модели поляризуемого континуума [28, 29]. Визуализацию молекулярных структур и нормальных колебаний обеспечивала графическая программа ChemCraft [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных сероорганических соединений нами выбраны три: меркаптоэтанол (**МЭ**) $HSCH_2CH_2OH$, меркаптоуксусная кислота (**МУК**) $HSCH_2COOH$, известная также под названием тиогликолевая кислота, и представитель класса серосодержащих реагентов – производных тиофенола с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре общей формулы HSC_6H_4X – тиосалициловая кислота (**ТСК**) *o*-HSC_6H_4COOH. Меркаптоэтанол – доступный и дешевый реагент, интерес к которому обусловлен тем, что при его прививке к поверхности кремнезема по описанной выше методике на поверхности образуются структуры, подобные тиакраун-эфирам [22]. Меркаптоуксусная кислота – доступный и дешевый продукт, который получают в промышленности реакцией хлоруксусной кислоты с гидросульфидом натрия. От меркаптоэтанола ее отличает наличие электроноакцепторной карбоксильной группы, что должно способствовать повышению селективности связывания ионов палладия(II).

Для синтеза серосодержащих сорбентов использовали метод иммобилизации с предварительным синтезом серосодержащего кремнийорганического модификатора, аналогичный использованному в некоторых патентах Р. Айзатта [31, 32], схема которого приведена ниже:



На первом этапе исследований были получены зависимости сорбции ионов Pd(II) на синтезированных химически модифицированных кремнеземах от времени, концентрации кислоты, хлорид-иона, протона, а также построены изотермы сорбции. Установлено, что время достижения постоянных значений сорбции (сорбционного равновесия) не превышает 2 мин, что типично для сорбентов на основе модифицированных мезопористых кремнеземов. Время сорбции практически не зависит от природы функциональной группы. Во всех дальнейших экспериментах время контакта фаз составляло 5 мин.

На рис. 1 приведены зависимости сорбции ионов Pd(II) на синтезированных сорбентах, на основании которых можно сделать вывод, что рост концентрации кислоты в растворах приводит к снижению сорбции ионов палладия(II) для всех сорбентов независимо от характера привитой группы. Данные рис. 1 отражают брутто-эффект от одновременного увеличения концентрации ионов H^+ и Cl^-. Если же разделить эффекты и рассматривать зависимость сорбции от концентрации хлорид-ионов при постоянной кислотности раствора и зависимость сорбции от концентрации H^+ при постоянном солевом фоне, то окажется, что она зависит только от концентрации протона, а влияние солевого фона незначительно. Сорбция палладия(II) на сорбентах МЭ и ТСК практически не зависит от изменения концентрации ионов H^+ в интервале 0.01–2 моль/л и концентрации ионов Cl^- в интервале 10–100 г/л. Это означает, что степень извлечения палладия на указанных сорбентах устойчива к возможным изменениям состава раствора, что имеет важное практическое значение.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции хлоридного комплекса Pd(II) на серосодержащих

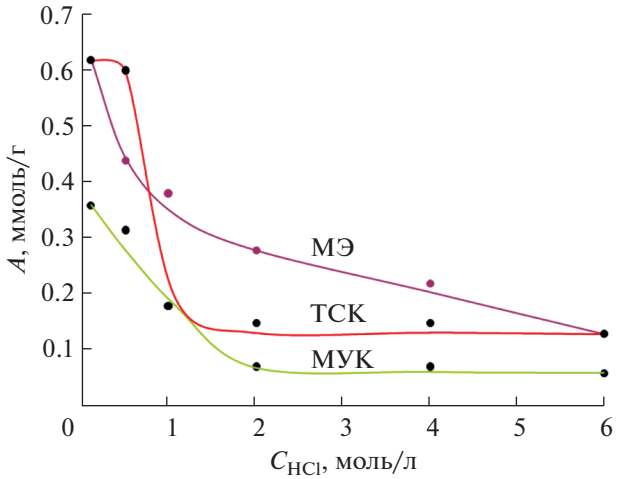


Рис. 1. Зависимость сорбции Pd(II) на серосодержащих сорбентах от концентрации HCl в растворах: $C_{Pd} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $m_{сорб} = 0.05$ г; $V_{р\text{-}р} = 10$ мл; время контакта фаз 5 мин.

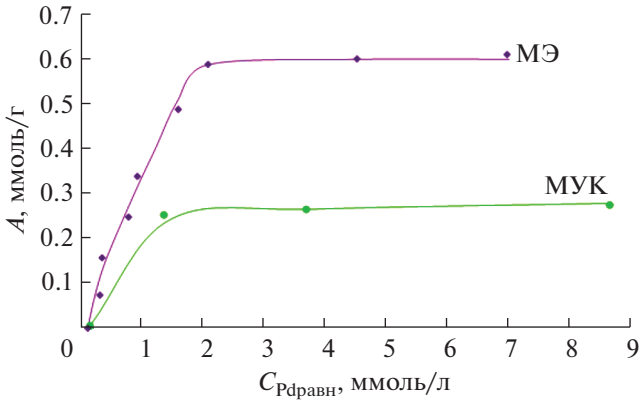


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Pd(II) на серосодержащих сорбентах.

ХМК. Очевидно, что в случае сорбента МЭ значение сорбционной емкости по палладию (0.61 ммоль/г) приблизительно в два раза меньше количества привитых лигандов (1.16 ммоль/г). Следовательно, один ион палладия(II) реагирует с двумя привитыми серосодержащими лигандами. Аналогичный результат получен и для сорбента МУК, хотя значение его сорбционной емкости примерно в три раза ниже (табл. 1).

Безусловно, нельзя делать вывод о механизме процесса образования комплексов в фазе сорбента только на основании стехиометрии взаимодействия иона палладия(II) с привитыми группами сорбентов. Поэтому для выяснения вопроса о механизме комплексообразования мы привлекли спектральные методы исследования – инфракрасную (ИК), электронную (UV-Vis) и рентгеновскую фотоэлектронную (РФЭС) спектроскопию.

В ИК-спектрах всех образцов присутствуют интенсивные полосы, принадлежащие матрице, а именно: 1106 $см^{-1}$ (асимметричные валентные колебания Si–O–Si), 802 $см^{-1}$ (симметричные валентные колебания Si–O–Si), 959 $см^{-1}$ (валентные колебания силанольных групп Si–O–H и Si–O^-). Модифицирование поверхности SiO_2 приводит к появлению в спектрах образцов новых полос, свидетельствующих об изменении химического состава поверхности. Но их небольшая интенсивность вызвана, скорее всего, тем, что содержание привитого модификатора относительно невысоко по сравнению с содержанием SiO_2. Интенсивное поглощение силанольных групп кремнезема практически экранирует поглощение, обусловленное колебаниями связей C–S–C, которое характеризуется слабой интенсивностью. Наиболее информативными оказались ИК-спектры сорбента МУК до и после сорбции иона Pd(II) (табл. 2).

О связывании модификатора с поверхностью SiO_2 можно судить на основании присутствия в ИК-спектрах исследованных образцов валентных колебаний связей C–H, C=O и COO^-. Смещение полосы асимметричных валентных колебаний $\nu_{as}(COO^-)$ в образце после сорбции указывает на образование связи между карбоксильной группой и ионом металла, а разница между частотами

Таблица 2. Отнесение полос в ИК-спектрах сорбента МУК-D до и после сорбции палладия(II)

Полосы поглощения, $см^{-1}$		Отнесение
до сорбции	после сорбции	
2941	2941	Валентные колебания C–H
2876	2876	Валентные колебания C–H
1729	1726	Валентные колебания C=O
1580	1632	Асимметричные валентные колебания COO^-
1371	1407	Симметричные валентные колебания COO^-
	693–697	Валентные колебания C–S–C

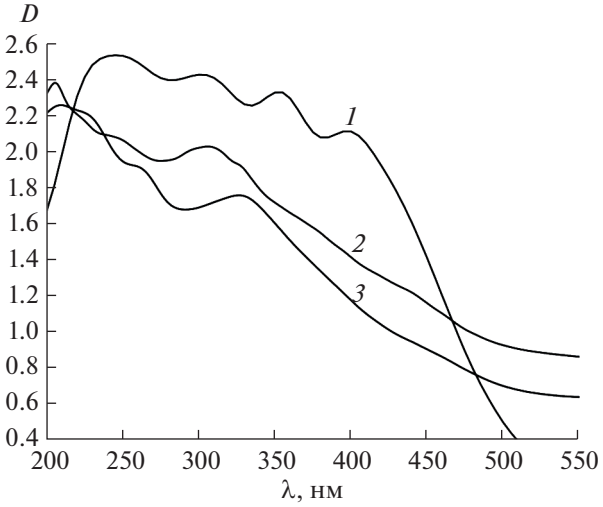


Рис. 3. ЭСП образцов сорбентов, насыщенных ионами Pd(II), в вазелиновом масле: *1* – МЭ; *2* – МУК; *3* – ТСК.

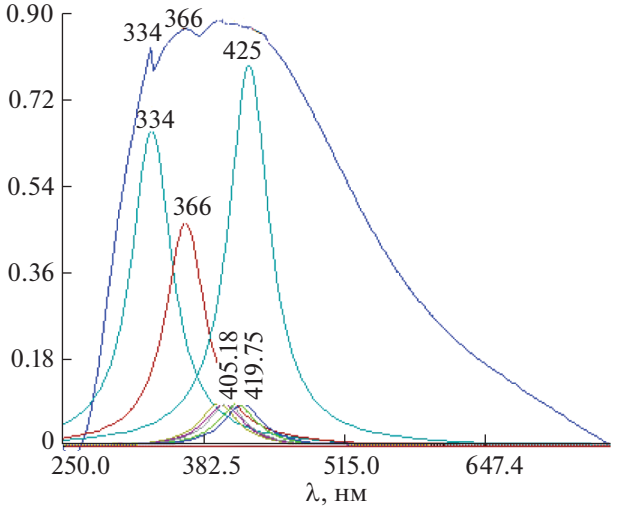


Рис. 4. Спектр диффузного отражения образца сорбента МЭ, насыщенного ионами Pd(II).

асимметричных и симметричных валентных колебаний координированной карбоксильной группы $\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) = 225$ см$^{-1}$ соответствует монодентатному связыванию карбоксильной группы с ионом металла [33]. При таком характере комплексообразования становится понятным заметное увеличение интенсивности полосы колебаний ν(C=O) при 1726 см$^{-1}$. Возможное участие в связывании палладия карбоксильной группы привитой меркаптоуксусной кислоты (наряду с атомом серы) объясняет более резкое уменьшение сорбции на сорбенте МУК с ростом кислотности раствора по сравнению с сорбентом МЭ.

Рассмотрим ЭСП сорбентов, насыщенных ионами палладия(II) и окрашенных в оранжевый цвет разных оттенков (рис. 3). Так, в ЭСП фазы сорбента МЭ + Pd(II) наблюдаются полосы поглощения при 244 (D = 2.5), 303 (D = 2.4), 353 (D = 2.3) и 399 нм (D = 2.1) (для сравнения: в ЭСП исходного сорбента присутствуют полосы поглощения при 208 (D = 1.8) и 224 нм (D = 1.7), изгиб при 247 нм (D = 1.6), а начиная с 290 нм поглощение отсутствует. В ЭСП фазы сорбента МУК + + Pd(II), т.е. насыщенного ионами Pd(II), наблюдаются полосы поглощения при 206 (D = 2.4), 244 (D = 2.1) и 306 нм (D = 2.0), 327 пл. (D = 1.9), 360–370 пл. (D = 1.6–1.5), 430–440 пл. нм (D = 1.2–1.1) (для сравнения: в ЭСП исходного сорбента можно выделить лишь слабовыраженную полосу поглощения при 204 нм (D = 0.972). В случае фазы ТСК + Pd(II) в спектре присутствуют полосы при 209 (D = 2.3), 226 (D = 2.2), 260 нм (D = 1.9), 328 пл. (D = 1.7–1.6) и 443 пл. нм (D = 0.9) (для сравнения: в ЭСП сорбента ТСК наблюдаются полосы поглощения при 264 (D = 2.1) и 314 нм (D = 1.8), а начиная с 370 нм, поглощение отсутствует). Таким образом, в ЭСП сорбентов после сорбции появляются новые полосы поглощения по сравнению с ЭСП исходных сорбентов. Во всех трех спектрах сорбентов после сорбции не наблюдаются полосы поглощения при 279 и 473 нм, характерные для тетрахлоропалладат(II)-иона [34], что связано с образованием комплексов палладия(II) с функциональными группами сорбентов. Тот факт, что спектры, полученные для образцов МУК + Pd(II) и ТСК + Pd(II), схожи, свидетельствует о близости строения сорбируемых комплексов палладия(II).

Сделанный вывод подтверждают и спектры диффузного отражения (**СДО**), полученные для тех же образцов. В качестве примера на рис. 4 приведен СДО сорбента МЭ, насыщенного ионами палладия(II), в координатах $F(R) = (1 - R^2)/(2R)$. Присутствующая в этом спектре полоса при 425 нм указывает на изменение лигандного окружения по сравнению с исходным комплексом $[PdCl_4]^{2-}$ и комплексообразование с функциональной группой привитой молекулы сорбента. Отметим также, что СДО для других серосодержащих сорбентов, насыщенных палладием(II), практически не отличаются от приведенных на рис. 4.

Еще бóльшую информацию дают рентгеновские фотоэлектронные спектры. Они позволяют судить не только о степени окисления палладия, но и природе его лигандного окружения. Величины энергии связи для палладия в целом соответствуют его степени окисления +2 [35, 36], а наличие двух компонент указывает на присутствие двух форм комплексов палладия с различным лигандным окружением (рис. 5, табл. 3) [37, 38].

Данные РФЭ-спектров подтверждают присутствие в образцах сульфидной серы, для которой характерен спин-орбитальный дублет $S2p_{3/2}$–$S2p_{1/2}$ с энергией связи 164.0–165.5 эВ. Для образца Pd + МЭ содержание палладия, хлора и серы составляет 0.64, 0.96 и 0.48 ат. % соответственно. По нашему мнению, это указывает на комплексообразование палладия(II) с атомами серы сорбента с вытеснением в среднем двух ионов хлора из внутренней координационной сферы центрального атома. В образце Pd + ТСК метод РФЭС вообще не зафиксировал присутствие хлора. Возможно, на поверхности образуется хелатный комплекс с участием атома серы и атома кислорода карбоксильной группы привитой тиосалициловой кислоты.

Представлялось целесообразным обосновать высказанные выше предположения о характере связывания сорбируемого иона Pd(II) с привитой к поверхности кремнезема серосодержащей молекулой квантово-химическими расчетами электронной и геометрической структуры исследованных лигандов и комплексов с этими лигандами, а также соответствующих термодинамических характеристик реакций комплексообразования. Если обратиться к формулам серосодержащих соединений L, которые были использованы для синтеза сорбентов (табл. 1), то станет очевидным, что их можно представить в общем виде как R'SR, где R' – группа, непосредственно присоединенная к поверхности SiO_2, а R – меняющийся радикал при атоме серы (L_1, L_2, L_3). Полученные с использованием атомного базисного набора def2tzvp величины отрицательных зарядов на донорном атоме S, по которым возможна простая оценка донорной способности свободных лигандов L (они представлены в табл. 4), показали, что и в газовой фазе (g), и в водном растворе (s) они лишь слабо понижаются в ряду $q(S)_{L1} > q(S)_{L2} > q(S)_{L3}$.

Согласно анализу NBO для координационных соединений состава $[Pd(L)_2Cl_2]$, вычисленные кратности связей металл–сера W(Pd–S), определяемые индексами Вайберга [39], также оказались довольно близки и в среднем равны 0.5–0.6 ед. кратности. Такие малые отличия в рассматриваемых характеристиках лигандов R'SR при весьма разных группах R объясняются принципом выравнивания электроотрицательностей, сформулированным Сандерсеном [40]: при образовании связей M–S перенос электронной плотности идет не только с донорного атома серы, но и включает ее подкачивание всей лигандной системой, в том числе неизменной группой R'. Суммарное значение индексов Вайберга для атома в соединении $\sum W$ ассоциируется с его валентной активностью. Величина $\sum W$(S) в указанных соединениях также выравнивается до значений 2.9–3.0 ед. (табл. 4).

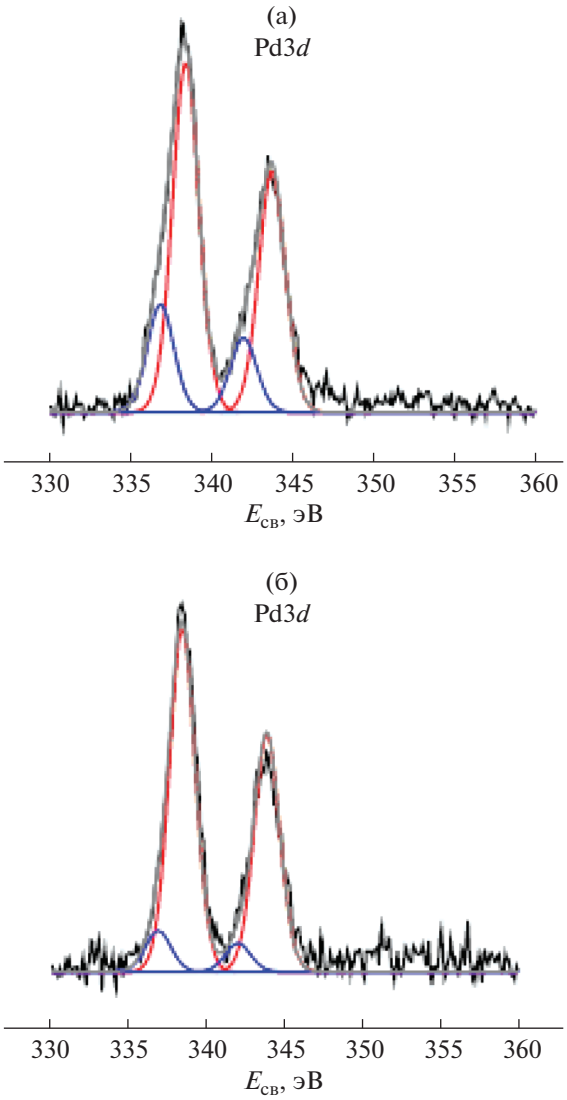


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pd3*d* образцов, полученных сорбцией комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ на сорбентах МЭ (а) и ТСК (б).

Проведенный простой анализ перераспределения электронной плотности при комплексообразовании даже в расширенном атомном базисе

Таблица 3. Значения энергии связи S2*p*, Pd3*d* для модифицированных кремнеземов, насыщенных ионами палладия(II)

Образец	Значения энергии связи, эВ			
	$S2p_{3/2}$	$S2p_{1/2}$	$Pd3d_{5/2}$	$Pd3d_{3/2}$
Pd-МЭ	164.0	165.1	336.9 338.4	342.0 343.7
Pd-ТСК	164.3	165.6	336.9 338.4	342.0 343.8

Таблица 4. Распределение электронной плотности в лигандах L и комплексах Pd(II) (базис def2tzvp, g – gas, s – solution): q – заряды на атомах (по Малликену); W(A–B) – кратности связей Вайберга [39]; $\sum W(A)$ – суммарные значения кратностей связей атома в молекуле

Параметр	L_1	L_2	L_3		
q(S)	–0.12g, –0.16s	–0.09g, –0.13s	0.00g, –0.06s		
$\sum W$(S)	2.20	2.19	2.40		
Комплекс	$[PdCl_4]^{2-}$	$[Pd(L_1)_2Cl_2]$	$[Pd(L_2)_2Cl_2]$	$[Pd(L_3)_2Cl_2]$	$[Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+}$
q(Pd)	0.41g, 0.39s	0.24g, 0.25s	0.21g, 0,28s	0.13g, 0.16s	0.32g
q(S)	–	0.11g, 0.07s, 0.08g, 0.07s	0.15g, 0.11s, 0.13g, 0.10s	0.10g, 0.07s, 0.08g, 0.06s	0.19g, 0.15g
W(Pd–Cl)	0.62	0.70, 0.63	0.69, 0.66	0.63,0.59	–
W(Pd–S)	–	0.58, 0.59	0.58, 0.59	0.48, 0.47	0.61, 0.61
W(Pd–O)	–	–	–	–	0.39, 0.41
$\sum W$(Pd)	2.47	2.62	2.64	2.55	2.24
$\sum W$(Cl)	0.79	0.95, 0.92	0.94, 0.95	0.97, 0.90	–
$\sum W$(S)	–	2.87, 2.90	2.87, 2.89	2.90, 2.89	2.92, 2.90

def2tzvp не позволил установить различия в донорной способности лигандов L. Для соединений $[Pt(L)_2Cl_2]$ такой подход дал аналогичные результаты по характеристикам W(M–S) и $\sum W$(S), причем они оказались очень близки к вышеописанным характеристикам и межатомным расстояниям в комплексах $[Pd(L)_2Cl_2]$. Возможно, по этой причине процесс разделения комплексов Pd(II) и Pt(II) при совместном присутствии затруднителен.

Как известно [41], реакции замещения в плоскоквадратных комплексах Pd(II) и Pt(II) протекают через образование пятикоординационных интермедиатов, причем сделан вывод, что активационные барьеры в реакциях нуклеофильного замещения для комплексов Pd(II) значительно ниже, чем для аналогичных соединений Pt(II). Однако поиск интермедиатов с оценкой относительных энергий активации в реакциях нуклеофильного замещения координированных хлорид-ионов на большие и разветвленные серосодержащие лиганды представляет весьма сложную задачу. Поэтому в настоящей работе мы оценивали только термодинамические характеристики – относительные изменения энергии Гиббса, учитывающие исходные реагенты и продукты в реакциях комплексообразования. Рассматривая возможность протекания химических реакций в растворе, использовали фундаментальное требование уменьшения в реагирующей системе термодинамического потенциала Гиббса ΔG^0. Энергетические характеристики соединений для последующих расчетов величин ΔG^0 реакций, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 5. Реакции комплексообразования и соответствующие им значения изменения ΔG^0 в газовой фазе (g) и с учетом растворителя (s) приведены в табл. 6.

Взаимодействие реагентов $[PdCl_4]^{2-}$ и серосодержащих лигандов L по реакциям 1, 4–6, 11, 12 (табл. 6) могло бы привести к образованию следующих продуктов: $[Pd(L_1)_2Cl_2]^0$, $[Pd(L_2)_2Cl_2]^0$, $[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]^0$, $[Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+}$, $[Pd(L_3)_2Cl_2]^0$ и $[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$. Здесь лиганды, обозначенные как bi-L_2 и bi-L_3, содержат карбоксильную группу и могут проявлять при комплексообразовании бидентатность за счет атомов серы и кислорода (рис. 6–8).

Однако для указанных реакций получены большие положительные значения энергии Гиббса и в газовой фазе $\left(\Delta G^0_{gas}\right)$, и с учетом растворителя $\left(\Delta G^0_{solv}\right)$, свидетельствующие о невозможности их протекания (кроме процесса 11, где $\Delta G^0_{gas} < 0$, но $\Delta G^0_{solv} > 0$). Эффекты, приводящие к таким результатам, могут быть объяснены следующим образом: в исходном соединении $[PdCl_4]^{2-}$ и указанных выше продуктах предполагаемых реакций связи Pd–Cl более прочные, чем связи Pd–S и Pd–O (при бидентатной S- и O-координации) лигандов L_2 или L_3. Исходя из анализа NBO, в системах $[Pd(L)_2Cl_2]^0$ и $[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]^0$ усредненные значения индексов Вайберга для лигандов L_1, L_2, L_3 близки к следующим: W(Pd–Cl) = 0.65, W(Pd–S) = = 0.55, W(Pd–O) = 0.39 ед. кр. (табл. 4). Возрастание величины ΔG^0_{gas} связано с реагентом – ионом $[PdCl_4]^{2-}$ с четырьмя более прочными связями Pd–Cl, обеспечивающим суммарный рост энтальпии ΔH^0_{gas}, которая дает основной вклад в величину ΔG^0_{gas} в указанных реакциях.

Таблица 5. Рассчитанные для реакций энергетические характеристики соединений (базисы def2tzvp и * def2svp): энергии Гиббса в газовой фазе и с учетом растворителя – G^0_{gas}, G^0_{solv} (а.е.), энергия сольватации соединений ΔG^0_{solv} (кДж/моль)

Соединение	G^0_{gas}	G^0_{solv}	G^0_{solv}
$[PdCl_4]^{2-}$	−1968.934530	−1969.228277	−771.11
$[PdCl_4]^{2-}$*	−1968.264893	−1968.564490	−786.55
$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$*	−1200.716404	−1200.740942	−64.42
$[Pd(H_2O)_4]^{2+}$*	−432.544538	−432.865633	−842.99
H_2O*	−76.320502	−76.327434	−18.20
Cl^-	−460.264316	−460.380516	−305.07
Cl^-*	−460.079169	−460.198629	−313.63
L_1	−939.161997	−939.171869	−25.92
L_1*	−938.417502	−938.426585	−23.85
L_2	−1013.236224	−1013.250133	−36.52
L_2*	−1012.405741	−1012.418827	−34.36
L_3	−1204.842021	−1204.857038	−39.42
L_3*	−1203.810096	−1203.827176	−44.84
$[Pd(L_1)_2Cl_2]$	−2926.765900	−2926.801012	−92.18
$[Pd(L_1)_2Cl_2]$*	−2924.937498	−2924.974056	−95.98
$[Pd(L_2)_2Cl_2]$	−3074.908712	−3074.946646	−99.59
$[Pd(L_2)_2Cl_2]$ *	−3072.905786	−3072.940017	−89.87
$[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]$*	−2060.480956	−2060.518341	−98.15
$[Pd(L_2)(H_2O)_2]^{2+}$*	−1292.392015	−1292.650751	−679.27
$[Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+}$*	−2152.194868	−2152.424167	−601.99
$[Pd(L_3)_2Cl_2]$	−3458.126707	−3458.158229	−82.76
$[Pd(L_3)_2Cl_2]$*	−3455.735856	−3455.766561	−80.61
$[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$*	−2535.054138	−2535.253484	−523.35

Растворитель, особенно полярный, понижает энергию Гиббса соединений G^0_{solv} относительно этой величины в газовой фазе G^0_{gas}. Вычисленные относительные изменения значений G^0_{solv} уже можно качественно сопоставлять с экспериментальными. При этом следует иметь в виду, что сольватация двухзарядного аниона $[PdCl_4]^{2-}$ (G^0_{solv} = = −786.55 кДж/моль**)** оказывается более значительной по сравнению с сольватацией двух однозарядных анионов Cl^- ($2G^0_{solv}$ = –627.26 кДж/моль). Сольватация всех нейтральных лигандов L и хлоридных комплексов относительно мала: величина G^0_{solv} составляет всего 24–45 и 82–100 кДж/моль для L и комплексов типа $[Pd(L_1)_2Cl_2]^0$ соответственно (табл. 5).

В растворах с низкой концентрацией соляной кислоты возможно существование комплексов $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$. Для процессов 2, 7, 8, 14 с исходными $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$ и лигандами L также были рассмотрены различные возможные продукты. В соответствии с критерием протекания реакций в растворе $\Delta G^0_{solv} < 0$ в указанных реакциях могут образовываться следующие соединения: $[Pd(L_1)_2Cl_2]^0$, $[Pd(L_2)_2Cl_2]^0$, $[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]^0$ и $[Pd(L_3)_2Cl_2]^0$, причем для первого и последнего в случае реагента $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$ рассчитанные критерии ΔG^0 наиболее оптимальны. Однако для реакции 14 с лигандом L_3 образование продукта $[Pd(L_3)_2Cl_2]^0$ не подтверждается экспериментальными данными РФЭС, которые свидетельствуют о том, что в этой реакционной системе отсутству-

Таблица 6. Реакции комплексообразования и соответствующие им рассчитанные значения изменения энергии Гиббса ΔG^0 в газовой фазе (g) и с учетом растворителя (s)

№ реакции	Реакция	ΔG^0 (базис def2svp)
	L_1	
1	$[PdCl_4]^{2-} + 2L_1 \leftrightarrow [Pd(L_1)_2Cl_2]^0 + 2Cl^-$	+10.66g, +121.67s
2	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0 + 2L_1 \leftrightarrow [Pd(L_1)_2Cl_2]^0 + 2H_2O$	−71.13g, −91.39s
3	$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2L_1 + 2Cl^- \leftrightarrow [Pd(L_1)_2Cl_2]^0 + 4H_2O$	−1789.51g, −440.35s
	L_2	
4	$[PdCl_4]^{2-} + 2L_2 \leftrightarrow [Pd(L_2)_2Cl_2]^0 + 2Cl^-$	+ 32.16g, +170.30s
5	$[PdCl_4]^{2-} + 1L_2 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_2)_1Cl_2]^0 + 2Cl^-$	+82.28g, +177.78s
6	$[PdCl_4]^{2-} + 1L_2 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+} + 4Cl^-$	+1482.88g, +481.65s
7	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0 + 2L_2 \leftrightarrow [Pd(L_2)_2Cl_2]^0 + 2H_2O$	−11.71g, −10.04s
8	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0 + 1L_2 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_2)_1Cl_2]^0 + 2H_2O$	+0.49g, −35.28s
9	$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 1L_2 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_2)_1(H_2O)_2]^{2+} + 2H_2O$	−217.22g, −55.55 s
10	$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2L_2 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+} + 4H_2O$	−317.29g, −80.38s
	L_3	
11	$[PdCl_4]^{2-} + 2L_3 \leftrightarrow [Pd(L_3)_2Cl_2]^0 + 2Cl^-$	−104.53g, +144.46s
12	$[PdCl_4]^{2-} + 2L_3 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+} + 4Cl^-$	+1350.14g, +448.52s
13	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0 + 2L_3 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+} + 2H_2O + 2Cl^-$	+1268.35g, +235.45s
14	$[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0 + 2L_3 \leftrightarrow [Pd(L_3)_2Cl_2]^0 + 2H_2O$	−105.71g, −68.61s
15	$[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2L_3 \leftrightarrow [Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+} + 4H_2O$	−450.03g, −113.51s

ют продукты с координированными анионами Cl^-. Отсутствие хлоридных лигандов, в принципе, могло бы указывать на образование устойчивого соединения $[Pd(L_3)_4]^{2+}$ с монодентатной S-координацией лигандов L_3 или комплекса $[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$, в котором серосодержащий лиганд проявляет бидентатные свойства. Однако в первом случае формированию комплекса Pd(II) с четырьмя S-координированными лигандами L_3 будут препятствовать стерические особенности объемных

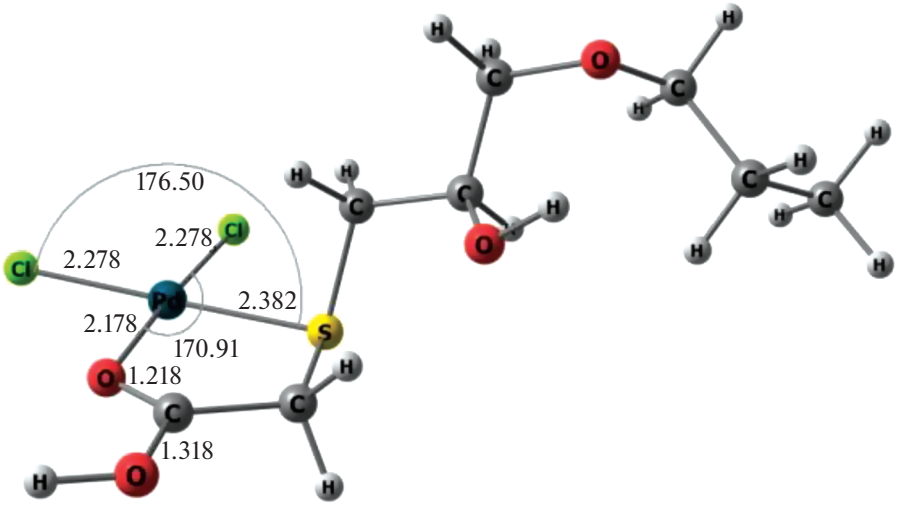


Рис. 6. Оптимизированная структура комплекса $[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]^0$.

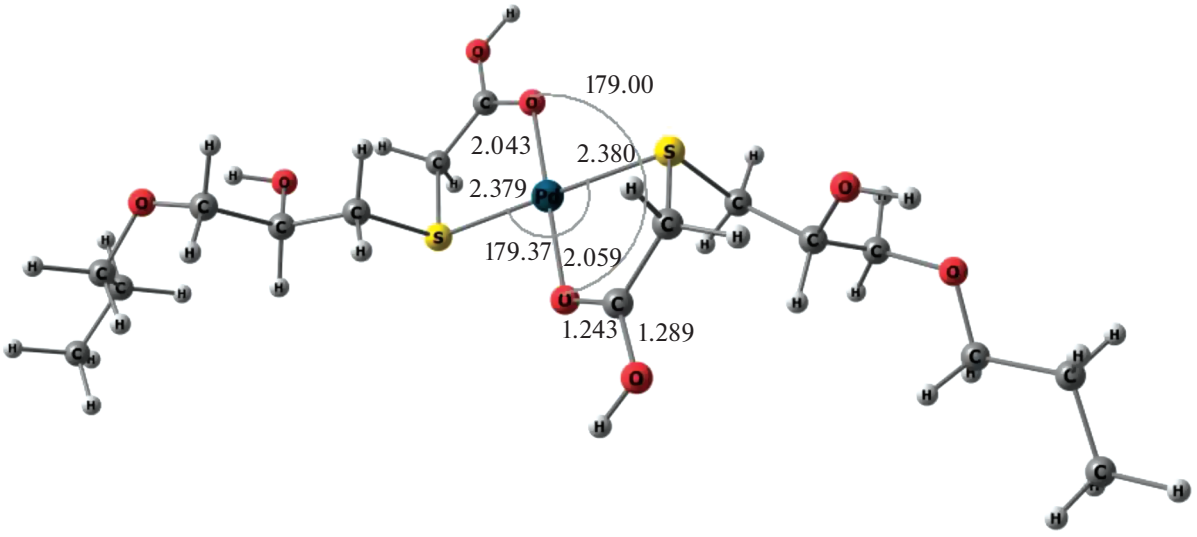


Рис. 7. Оптимизированная структура комплекса $[Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+}$.

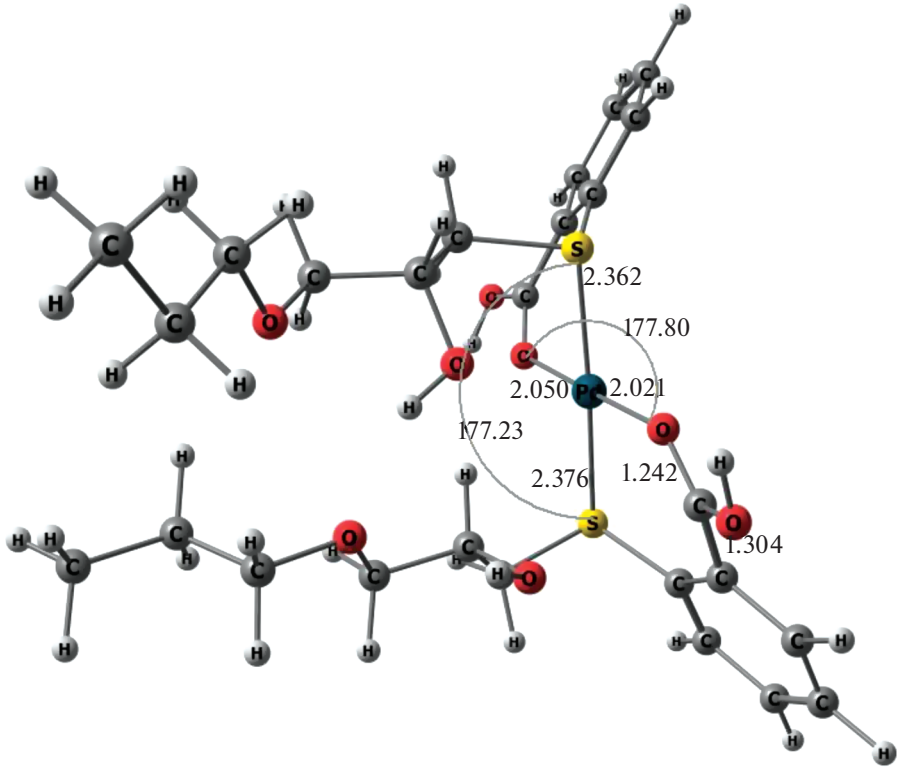


Рис. 8. Оптимизированная структура комплекса $[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$.

лигандных групп. Для продукта $[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$ с двумя связями Pd–O, еще более слабыми, чем Pd–Cl или Pd–S (см. *W*(A–B) в табл. 4), в реакции 13 термодинамическая устойчивость продуктов должна быть меньше, чем реагентов. При наличии в растворе полностью акватированных комплексов $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ из-за слабых связей металл–лиганд и, как следствие, малых величин G^0_{gas} и G^0_{solv} суммарные значения ΔG^0_{gas} и ΔG^0_{solv} в реак-

циях 3, 9–10 и 15 имеют большие отрицательные значения, что свидетельствует о возможности протекания реакций с исходным аквакомплексом. Возможно, термодинамически выгодное образование комплекса иона металла с лигандом L_3, не содержащего координированных хлорид-ионов ($[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$), связано именно с наличием в системе аквакомплексов Pd(II).

Таким образом, реакции комплексообразования Pd(II) со всеми рассматриваемыми лигандами L термодинамически невыгодны при большой концентрации HCl, когда доля ионов $[PdCl_4]^{2-}$ наибольшая. При понижении концентрации HCl и наличии в растворах комплексов $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$ допустимо замещение в них лигандов H_2O на серосодержащие лиганды L_1 и L_2 с образованием соединений типа $[Pd(L_1)_2Cl_2]^0$, $[Pd(L_2)_2Cl_2]^0$ и $[Pd(bi\text{-}L_2)Cl_2]^0$. В слабокислых растворах, которые могут содержать исходные аквакомплексы $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$, процессы замещения координированных молекул H_2O на серосодержащие лиганды с образованием комплексов $[Pd(L_1)_2Cl_2]^0$, $[Pd(bi\text{-}L_2)_1(H_2O)_2]^{2+}$, $[Pd(bi\text{-}L_2)_2]^{2+}$ и $[Pd(bi\text{-}L_3)_2]^{2+}$ термодинамически выгодны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена сорбция ионов Pd(II) из солянокислых растворов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими органическими соединениями. Получены зависимости сорбции из хлоридных растворов в статических условиях в зависимости от времени, концентрации HCl, ионов Cl^-; построены изотермы сорбции. Совокупностью спектральных методов (ИК-, УФ-Vis-, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) доказано, что сорбция протекает по координационному механизму. Квантово-химическим методом DFT M06 в базисе def2tzvp в газовой фазе и с учетом растворителя H_2O выполнено моделирование структуры серосодержащих сорбентов и их комплексов с палладием, что позволило обосновать характер зависимости сорбции от концентрации кислоты и подтвердить возможность образования комплексов палладия(II) с бидентатной координацией лигандов в фазе кремнезема, модифицированного тиосалициловой и меркаптоуксусной кислотами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящее исследование выполнено с использованием компьютерных ресурсов, предоставленных Центром высокопроизводительных вычислений Санкт-Петербургского технологического института (Технического университета).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ehrlich G.V., Buslaeva T.M., Marutina T.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14. P. 1797. https://doi.org/10.1134/S0036023617140030
2. *Bodnar N.M., Buslaeva T.M., Ehrlich G.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 586. https://doi.org./10.1134s0036023621040045 [*Боднарь Н.М., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 549.]
3. *Giovanna N., Goosey E., Yildiz D.S. et al.* // Johnson Mattey Technol. Rev. 2021. V. 65. № 1. P. 127. https://doi.org/10.1595/205651321X16057842276133
4. *Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Maznjak N.V., Trofimchuk A.K.* // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 8. P. 738. [*Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 574.] https://doi.org/10.1134/S1061934819080069
5. *Dubenskiy A.S., Yakurnova E.D., Krasilnikova Yu.A. et al.* // Analyt. Lett. 2020. V. 53. № 8. P. 1266. https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1700994
6. *Kimuro T., Gandhi M.R., Kunda U.M.R. et al.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 171. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.022
7. *Rao K.U.M., Yamada M.* // Sep. Sci. Technol. 2017. V. 52. № 7. P. 1153. https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1281953
8. *Anpilogova G.R., Murinov Yu.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 3. P. 316. [*Анпилогова Г.Р., Муринов Ю.И.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 324.] https://doi.org/10.1134/S107042722103006X
9. *Chassary P., Vincent T., Marcano J.S., Macaskie L.E.* // Hydrometallurgy. 2005. V. 76. № 1. P. 131. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.004
10. *Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 56. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1505912
11. *Wang S., Vincent T., Roux J.-C et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 325. P. 521. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.103
12. *Dalnova O.A., Dalnova Y.S., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A.* // J. Analyt. Chem. V. 73. № 3. P. 221. [*Дальнова О.А., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С., Карпов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 3. С. 181.] https://doi.org/10.1134/S1061934818030036
13. *Liu Y., Lin S., Liu Y. et al.* // Small (Nano micro). 2019. V. 15. № 10. P. 1805242. https://doi.org/10.1002/sml.201805242

14. *Qin Zhang, Muhar Chen, Lijiang Zhang et al.* // Molecules. 2018. V. 23. № 8. P. 2086. https://doi.org/10.3390/molecules23082086
15. *Voronkov M.G., Vlasova N.N., Oborina E.N., Belousova L.I.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 1. P. 245. [*Воронков М.Г., Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 245.] https://doi.org/10.1007/s11172-016-1292-4
16. *Ermakova T.G., Kusnetsova N.P., Prozorova G.F. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 6. P. 1104. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1861-1
17. *Li M., Tang Si, Feng Jian et al.* // Metall. Mater. Trans. B.V. 50. P. 2747. https://doi.org/10.1007/s11663-019-01697-8
18. *Losev V., Elsuf'ev E., Borodina E. et al.* // Minerals. 2021. V. 11. P. 481. https://doi.org/10.3390/min11050481
19. *Kapitanova E.I., Sinelshchikova A.R., Petrova Y.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 6. P. 1161. [*Капитанова Е.И., Синельщикова А.Р., Петрова Ю.С. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 6. С. 1161.] https://doi.org/10.1007/s11172-021-3199y
20. *Alifkhanova L.M., Lopunova K.Y., Marchuk A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 909. [*Алифханова Л.М.К., Лопунова К.Я., Марчук А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 814.] https://doi.org/10.1134/S0036023621060024
21. *Brauer G.* // Manual of inorganic synthesis in 6 volumes. V. 5. M.: Mir, 1985. 360 p.
22. *Buslaeva T.M., Bodnar N.M., Gromov S.P. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 1190. [*Буслаева Т.М., Боднарь Н.М., Громов С.П. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 7. С. 1190.] https://doi.org/10.1007/s11172-018-2200-x
23. Пат. РФ RU 2698656 с приоритетом от 25.02.2019. Опубл. 28.08.2019.
24. *Khabibullina G.R., Buslaeva T.M., Fedotova E.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 963. https://doi.org/10.1134/S1070363217050127
25. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Account. 2008. V. 120. № 1. P. 215. https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x
26. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297. https://doi.org/10.1039/B508541A
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
28. *Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.* // Chem. Phys. 1981. V. 55. № 1. P. 117. https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2
29. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 2027. https://doi.org/10.1021/cr00031a013]
30. https://www.chemcraftprog.com/ru
31. US patent 4,959,153. 1990.
32. US patent 5,039,419. 1991.
33. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds. A Wiley Interscience Publication, 2009. 432 p.
34. *Буслаева Т.М., Симанова С.А.* Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Комкнига, 2005. 592 с. ISBN 5-484-00161-7
35. *Diaz-Aunon J.A., Garcia-Martinez J., Roman-Martinez M.C., Salinas-Martinez de Lecea C.* // Catalysis Lett. 2001. V. 76. № 1–2. P. 41. https://doi.org/10.1023/A:1016732208513
36. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 55 с.
37. *Ivanova A.S., Slavinskaja E.M., Stonkus O.A. et al.* // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 1. P. 81. [*Иванова А.С., Славинская Е.М., Стоункус О.А. и др.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 1. С. 85.] https://doi.org/10.1134/S0023158413010084
38. *Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Danilova I.G. et al.* // Catalysis Today. 2009. № 144. C. 201. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.035
39. *Wiberg K.B.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 3. P. 1083. https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3
40. *Sanderson R.T.* Chemical Bonds and Bond Energy. N.Y.: Acad. Press, 1976. 225 p.
41. *Panina N.S., Belyaev A.N., Eremin A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 4. P. 796. [*Панина Н.С., Беляев А.Н., Еремин А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 4. С. 794.] https://doi.org/10.1007/s1172-012-0110-x

EDN: ISUMUW
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1108–1115

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.591

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) С 10-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНАМИ

© 2022 г. М. Ф. Галимова[a, *], А. Б. Добрынин[a], Э. И. Мусина[a], Р. Р. Мусин[b], А. А. Карасик[a]

[a]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия*

[b]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия*

**e-mail: milya1949@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.03.2022 г.
После доработки 18.03.2022 г.
Принята к публикации 18.03.2022 г.

Взаимодействием 10-(арил)феноксарсиновых лигандов с хлоро(тетрагидротиофен)золотом(I) в эквимолярном соотношении синтезирована серия димерных комплексов золота(I) состава $L_2Au_2Cl_2$. Структура комплексов **4–6** подтверждена комплексом физико-химических методов анализа. Кристаллическая структура комплекса **4** подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Рассчитаны углы Толмана известных третичных арсиновых лигандов и полученных в данной работе лигандов в комплексах золота. Показано, что димерная структура комплексов формируется за счет аурофильного взаимодействия между двумя мономерами, при этом значительную роль играет величина угла Толмана феноксарсинового лиганда, которая в димерных комплексах составляет в среднем 147°.

Ключевые слова: третичные арсины, комплексы золота(I), димеры, угол Толмана

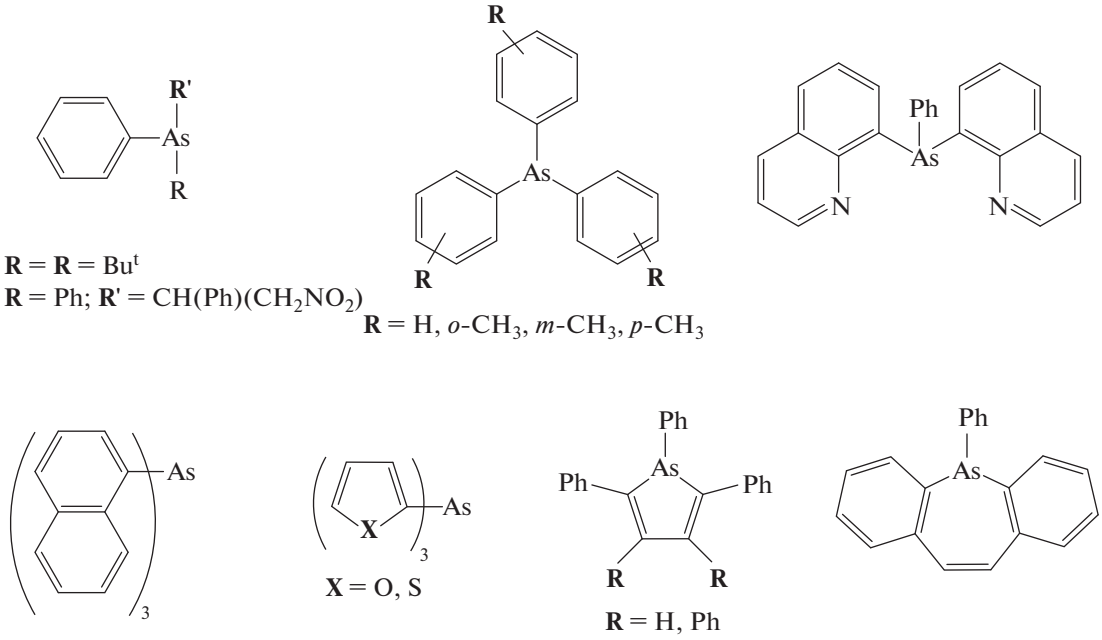
DOI: 10.31857/S0044457X22080128

ВВЕДЕНИЕ

Химия золота в настоящее время является одной из стремительно развивающихся областей науки, которая охватывает как синтетические аспекты, так и прикладные, включая применение комплексов золота в создании новых материалов [1, 2], биологии [3–5], медицине [5, 6], в гетерогенном и гомогенном катализе [7–10], о чем свидетельствует множество обзоров. Особое внимание при этом уделяется супрамолекулярной химии золота(I), главным образом, из-за наличия взаимодействий золото–золото, которые некоторые из комплексов проявляют в твердом состоянии [11]. Эти дисперсионные взаимодействия (называемые “аурофильными”) могут быть как внутри-, так и межмолекулярными. Расстояния золото–золото, наблюдаемые в соединениях, демонстрирующих аурофильные взаимодействия, находятся в интервале от 2.47 (расстояние, наблюдаемое для молекулы Au_2 в газообразном состоянии) до 3.60 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов). Прочность аурофильных взаимодействий выше, чем для обычных ван-дер-ваальсовых связей (21–46 кДж $моль^{-1}$), и сопоставима с водородной связью [12]. В химии фосфиновых комплексов золота(I) аурофильные взаимодействия, как правило, проявляются в формировании димеров, где две мономерные единицы [XAuL] (с атомом золота в линейной геометрии) связаны друг с другом. Эти взаимодействия часто наблюдаются для триалкилфосфинов с малыми коническими углами и отсутствуют в соединениях с объемными лигандами, например, в комплексах на основе триизопропилфосфина или трифенилфосфина (конический угол лиганда составляет 145°). В то же время не всегда наличие объемных арильных заместителей в фосфинах препятствует реализации аурофильных взаимодействий, в частности, для комплекса золота с $P(Tol\text{-}n)_3$ наблюдается аурофильное взаимодействие, расстояние Au···Au составляет 3.375 Å, несмотря на конический угол 145°. По-видимому, наличие аурофильных взаимодействий также сильно зависит от кристаллической упаковки и вклада других слабых взаимодействий [13].

По сравнению с фосфиновыми лигандами комплексообразующие свойства мышьякорганических соединений по отношению к иону Au(I) исследованы значительно слабее [5]. Согласно теории Пирсона, арсиновые лиганды являются более мягкими основаниями по сравнению с фосфиновыми лигандами, что должно способствовать образованию димерных комплексов золота(I). Однако, согласно данным рентгеноструктурного анализа, большинство известных комплексов золота с третичными арсиновыми лигандами (трифениларсин [14], трис(*n*-толиларсин) [5], трис(*м*-толиларсин) [5], трис(*o*-толилар-

Лиганды, образующие мономерный комплекс [LAuCl]



Лиганд, образующий димерный комплекс [$L_2Au_2Cl_2$]

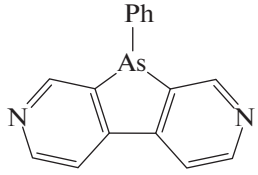


Рис. 1. Лиганды, на основе которых синтезированы комплексы золота(I).

син) [15], трис(1-нафтил)арсин [5], 2-(ди-*трет*-бутиларсин)бифенил [16], 2-нитро-(1-фенилэтил)(дифенил)арсин [17], трис(2-тиенил)арсин [18], трис(2-фурил)фосфин [18], 7-фенил-дибензоарсепин [19], фенилдихинолиниларсин [20] и фенилзамещенные арсолы [21, 22]) являются мономерными (рис. 1).

Известен лишь один представитель монодентатных третичных арсиновых лигандов – циклический дипиридиноарсол, который при взаимодействии с солями Au(I) образует димерный комплекс состава $L_2Au_2Cl_2$ [23] (рис. 1).

Ранее показано [24, 25], что 10-(арил)феноксарсины образуют устойчивые комплексы с младшим представителем d^{10} металлов подгруппы меди – ионом меди(I), при этом формируются либо димерные комплексы, либо кубаноподобные Cu_4I_4 кластеры, в которых реализуется металлофильное взаимодействие.

В настоящей работе исследовали комплексообразование циклических арсиновых лигандов 10-(арил)феноксарсинов по отношению к хлориду золота(I) и возможность реализации аурофильных взаимодействий в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиленхлорид, этанол, диэтиловый эфир и бензол очищали и высушивали перед использованием [26].

Согласно известным методикам синтезировали следующие исходные соединения: 10-(арил)феноксарсины [27] и Au(tht)Cl, где tht = тетрагидротиофен [28]. Для синтеза 10-(арил)феноксарсинов использовали следующие реактивы: 10-хлорфеноксарсин [29], соответствующие алкилмагнийгалогениды, сульфат натрия (ч. д. а.), диэтиловый эфир, бензол, этанол и дистиллированную воду. Реактивы для синтеза Au(tht)Cl (тетрахлороаурат(III) водорода, тетрагидротиофен) использовали товарные без предварительной очистки (Aldrich).

Спектры протонного магнитного резонанса арсиновых лигандов приведены в [24, 30].

Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбция/ионизация (МАЛДИ) получали

на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG (λ = 355 нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр получали с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Итоговый масс-спектр сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (50 лазерных импульсов). Использовали металлическую мишень MTP AnchorChipTM. На мишень последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы в ацетонитриле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в метаноле. Данные получали с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обрабатывали с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

Элементный анализ осуществляли на CHNS анализаторе EuroEA3028-HT-OM производства Eurovector SpA (Италия). Образцы взвешивали на микровесах Sartorius CP2P (Германия) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовали программное обеспечение Callidus 4.1.

Комплексы **4–6** состава $[Au_2Cl_2L_2]$, где L = 10-(*n*-этоксифенил)феноксарсин, 10-(*n*-толил)феноксарин и 10-фенилфеноксарсин, получали по однотипной методике синтеза. К раствору Au(tht)Cl (0.25 ммоль) в 3 мл дихлорметана при перемешивании добавляли соответствующий феноксарсиновый лиганд (0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель упаривали, полученный осадок перекристаллизовывали из диэтилового эфира, промывали три раза диэтиловым эфиром, высушивали при пониженном давлении (2×10^{-2} мбар) в течение 3 ч.

Комплекс 4. Выход: 63%. $t_{пл}$= 120–121°C. MS (МАЛДИ, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1157.2 (100, $[M-Cl]^+$). ЯМР ^{1}H, м.д. (400 МГц, $CDCl_3$): 1.37 (т, 3H, ^3J = = 7.00 Гц, $-CH_3$); 3.99 (кв, 3H, ^3J = 7.00 Гц, O–CH_2); 6.86 (д, 2H, ^3J = 8.7 Гц, H_B); 7.25 (тд, 2H, $^3J_{21} = {}^3J_{23} = 7.4$, $^4J_{24} = 1.0$ Гц, сигнал протона H_2 перекрывается с растворителем); 7.37 (дд, 2H, $^3J_{43}$ = = 8.2, $^3J_{42} = 1.0$ Гц, H_4); 7.41 (д, 2H, ^3J = 8.7 Гц, H_A); 7.52 (ддд, 2H, $^3J_{32} = 7.4$, $^3J_{34} = 8.2$, $^4J_{31} = 1.6$ Гц, H_3); 7.60 (дд, 2H, $^3J_{12} = 7.4$, $^4J_{13} = 1.6$ Гц, H_1).

	C	H	Cl	Au	As
Найдено, %:	40.24;	2.86;	5.97;	32.98;	12.59.
Для $C_{40}H_{34}As_2Au_2Cl_2O_4$					
вычислено, %:	40.26;	2.87;	5.94;	33.01;	12.56.

Комплекс 5. Выход: 79%. $t_{пл}$ = 195–196°C. MS (МАЛДИ, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1097.3 (100, $[M-Cl]^+$). ЯМР ^{1}H, м.д. (400 МГц, $CDCl_3$): 2.31 (с, 3H, $-CH_3$); 7.17 (д, 2H, ^3J = 8.0 Гц, H_B); 7.25 (тд, 2H, $^3J_{21} = {}^3J_{23}$ = = 7.5, $^4J_{24} = 1.0$ Гц, сигнал протона H_2 перекрывается с растворителем); 7.36 (дд, 2H, $^3J_{43}$ = 8.0, $^3J_{42} = 1.0$ Гц, H_4); 7.38 (д, 2H, ^3J = 8.0 Гц, H_A); 7.53 (ддд, 2H, $^3J_{32} = 7.5$, $^3J_{34} = 8.0$, $^4J_{31} = 1.5$ Гц, H_3); 7.62 (дд, 2H, $^3J_{12} = 7.5$, $^4J_{13} = 1.5$ Гц, H_1).

	C	H	Cl	Au	As
Найдено, %:	40.25;	2.62;	6.29;	34.79;	13.24.
Для $C_{38}H_{30}As_2Au_2Cl_2O_2$					
вычислено, %:	40.27;	2.67;	6.26;	34.76;	13.22.

Комплекс 6. Выход: 86%. $t_{пл}$ = 194 – 195 °C. MS (МАЛДИ, *m/z* (I_{rel}, %), ион): 1069.2 (100, $[M-Cl]^+$). ЯМР ^{1}H, м.д. (400 МГц, $CDCl_3$): 7.25 (тд, 2H, $^3J_{21}$ = = $^3J_{23} = 7.4$, $^4J_{24} = 1.1$ Гц, H_2); 7.31–7.41 (м, 5H, Ph); 7.46 (дд, 2H, $^3J_{43}$= 8.2, $^4J_{42}$=1.1 Гц, H_4); 7.52 (ддд, 2H, $^3J_{32} = 7.4$, $^3J_{34} = 8.2$, $^4J_{31} = 1.5$ Гц, H_3); 7.62 (дд, 2H, $^3J_{12} = 7.4$, $^4J_{13} = 1.5$ Гц, H_1).

	C	H	Cl	Au	As
Найдено, %:	39.15;	2.33;	6.38;	35.59;	13.60.
Для $C_{36}H_{26}As_2Au_2Cl_2O_2$					
вычислено, %:	39.12;	2.37;	6.41;	35.64;	13.56.

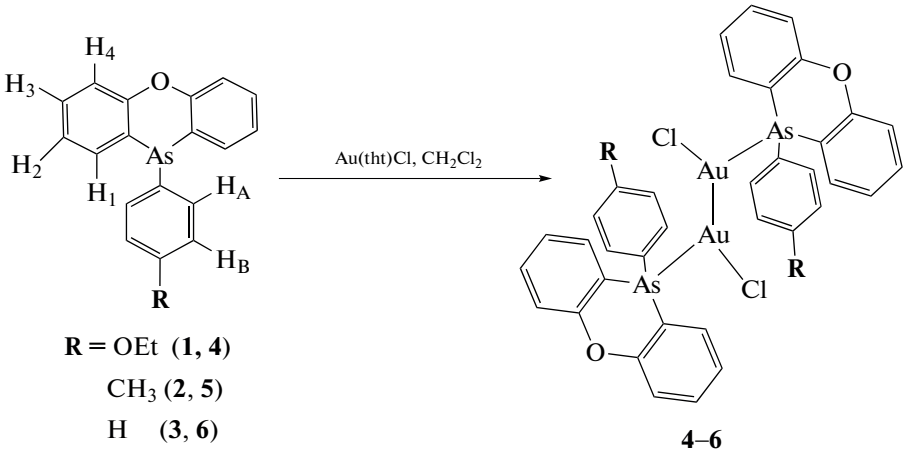
Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы ($C_{40}H_{34}As_2Au_2Cl_2O_4 \cdot CHCl_3$, M = 1312.72), моноклинные, при 150 K a = 33.591(7), b = 13.237(3), c = = 24.401(9) Å, β = 125.805(2)°, V = 8799(4) Å^3, Z = 8, пространственная группа C2/*c*, $d_{выч}$ = 1.982 г/см^3, μ = 8.497 мм$^{-1}$, F(000) = 4976. Параметры ячейки и экспериментальные данные получены при T = = 150 K на автоматическом дифрактометре Bruker Kappa APEX II CCD [λ(MoK_α) = 0.71073 Å, ω-сканирование], 2θ < 56°, R_{int} = 0.073. Измерено 38833 отражений, из них 10 614 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ 8434.

Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [31] и уточнена полноматричным МНК по программе SHELXL-2018/3 [32]. Все расчеты выполнены с использованием программ WinGX [33], окончательные значения факторов расходимости R 0.0378, $_wR_2$ 0.0952, GOF = 0.99, число уточняемых параметров 489. Анализ межмолекулярных взаимодействий проведен с помощью программы PLATON [34]. Рисунок сделан в программе MERCURY [35].

Координаты атомов и структурные параметры кристаллов **4** депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 2143396).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы **4–6** синтезированы взаимодействием 10-(арил)феноксарсинов **1–3** с Au(tht)Cl в эквимолярном соотношении в хлористом метилене (схема 1).



R = OEt (**1**, **4**)
CH_3 (**2**, **5**)
H (**3**, **6**)

4–6

Схема 1. Синтез комплексов золота Au(I) **4–6**.

После удаления растворителя и кристаллизации из диэтилового эфира получены комплексы **4–6** в виде белых порошков, хорошо растворимых в дихлорметане, хлороформе и ацетонитриле.

Структура комплексов установлена комплексом физико-химических методов анализа (ФХМА). В масс-спектрах МАЛДИ комплексов **4–6** регистрируется ион, соответствующий составу $[M–Cl]^+$, что свидетельствует о димерной структуре полученных комплексов, а данные элементного анализа свидетельствовали об образовании комплекса состава $L_2Au_2Cl_2$. Спектры ПМР комплексов **4–6** в $CDCl_3$ показывают сдвиг сигналов протонов в слабые поля по сравнению со свободным лигандом, в частности, протоны при атомах углерода, близких к атомом мышьяка, смещены на 0.13–0.15 м.д. в случае протона H_1, и на 0.23–037 м.д для протона H_A, что также подтверждает координацию атома мышьяка по атому золота.

Структура соединения **4** установлена методом рентгеноструктурного анализа. Желтоватые монокристаллы соединения **4**, пригодные для РСА, получены медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор комплекса в хлороформе. Проведенный РСА комплекса **4** свидетельствует о димерной структуре комплекса (рис. 2).

Комплекс **4** кристаллизуется в моноклинной пр. гр. *C*2/*c* в виде кристаллосольвата с одной молекулой хлороформа. Атомы золота имеют линейную геометрию (без учета Au...Au взаимодействия), углы As–Au–Cl составляют 173.40° и 175.55°. Расстояние Au...Au меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и составляет 2.979 Å, что и сопоставимо с расстоянием Au...Au в комплексе золота(I) на основе дипиридиноарсола (3.077 Å) [23]. Длина связей Au–As составляет 2.337 и 2.338 Å, что больше, чем в комплексах золота с третичными фосфинами [36], и сопоставимо с катионными комплексами золота(I) на основе PPh_3 [37]; расстояния Au–Cl составляют 2.291 и 2.294 Å. Феноксарсиновые фрагменты двух лигандов в комплексе **4** практически плоские и находятся в стабилизирующей молекулу стекинг-конформации. Выбранные длины связей (Å) и углы (градусы) в комплексе **4** приведены в табл. 1.

Как было отмечено, стерические особенности лигандов играют важную роль в формировании димерных комплексов золота(I). Известно, что наиболее информативным для определения стерической загруженности лиганда является его конический угол, поэтому в данной работе были рассчитаны и проанализированы конические углы Толмана арсиновых лигандов как в известных комплексах, так и в новых на основе 10-(*n*-этоксифенил)феноксарсина.

Конические углы Толмана (Θ) соединений были рассчитаны по формуле [38]:

$$\Theta = \frac{2}{3}\sum_i \theta_i,$$

где θ_i – половинные конические углы для каждого заместителя у атома мышьяка.

Значение θ_i рассчитано по формуле:

$$\theta_i = \alpha + \frac{180}{\pi}\sin^{-1}\left(\frac{r_H}{d}\right),$$

где α – угол H–Au–As; *d* – расстояние H–Au; r_H – радиус атома H.

Расчет конических углов Толмана арсиновых лигандов в комплексах Au (I) представлен в табл. 2. Видно, что конический угол дипиридиноарсола в димерном комплексе L_2AuCl_2 составляет 134°, что меньше конических углов Толмана, рассчитанных для арсиновых лигандов в мономерных комплексах золота(I) (150°–192°). Конический угол Толмана для двух молекул 10-(*n*-этоксифенил)феноксарсина в комплексе **4** составляет 142° и 151°, что меньше или равно наблюдаемым

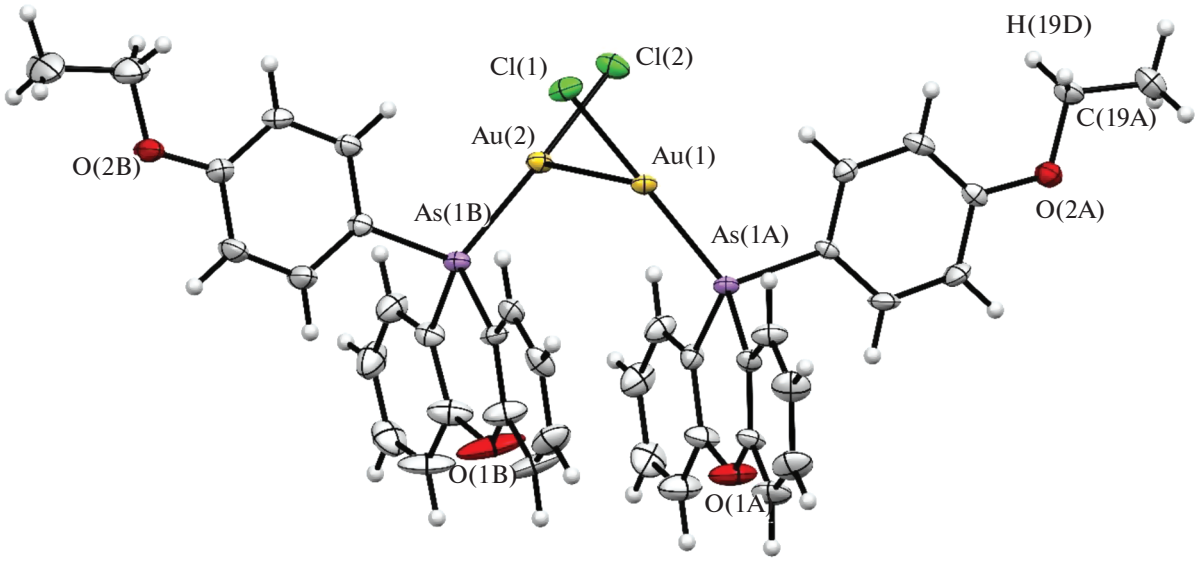


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **4**. Молекула растворителя не показана для упрощения рисунка.

для лигандов в мономерных комплексах. Вероятно, реализация межмолекулярных аурофильных взаимодействий в комплексе **4** также, как это было показано для фосфиновых комплексов [13], в значительной мере зависит и от кристаллической упаковки и наличия/отсутствия других слабых внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При анализе данных РСА кристаллической упаковки комплекса **4** обнаружили лишь взаимодействия C–H...Cl-типа, которые приводят к образованию слоев вдоль оси 0*b* (рис. 3). Параметры межмолекулярных контактов в кристалле соединения **4** представлены в табл. 3. В то же время в кристалле присутствует большое количество внутримолекулярных слабых π–π-взаимодействий, стабилизирующих димерную структуру.

Таблица 1. Избранные геометрические параметры

Параметр	**4**
Au1–Au2	2.9786(13)
Au1–Cl1	2.2907(19)
Au2–Cl2	2.2931(18)
Au1–As1A	2.3378(11)
Au2–As1B	2.3367(11)
As1A–C13A	1.918(6)
As1B–C13B	1.917(6)
As1A–Au1–Cl1	174.55(6)
As1B–Au2–Cl2	173.40(6)
Au1–As1A–C13A	112.88(18)
Au2–As1B–C13B	114.19(18)
C1A–As1A–C12A	98.1(3)
C1B–As1B–C12B	97.8(3)

Таким образом, малые конические углы феноксарсинового лиганда и наличие стабилизирующих внутримолекулярных взаимодействий в комплексе **4** способствуют реализации димерной структуры с аурофильным взаимодействием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие феноксарсиновых лигандов с хлоро(тетрагидротиофен)золотом(I) приводит к образованию нейтральных димерных комплексов с As-монодентатной координацией лигандов. Показано, что в случае комплексов с третичными арсиновыми лигандами реализация аурофильных взаимодействий зависит как от стерических свойств используемого лиганда, так и от стабилизации такой структуры за счет внутри- или межмолекулярных взаимодействий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 2. Расчет конических углов арсиновых лигандов на основе данных РСА

Лиганд	Расстояние (H–M)	Угол (H–M–As), град	Половинный конический угол заместителя	Конический угол
		Комплекс LAuCl		
Трис(2-тиенил)арсин	3.648	57.45	73.36	157
	3.387	64.29	81.46	
	3.408	63.30	80.36	
Фенилдихинолиниларсин	4.369	82.54	95.77	180
	3.136	63.23	81.83	
	4.517	79.63	92.42	
7-Фенил-дибензоарсепин	3.006	64.57	84.00	153
	2.996	65.33	84.83	
	4.016	46.43	60.85	
1,2,5-Трифенил-1H-арсол	3.380	59.35	76.56	151
	7.106	65.03	73.12	
	6.981	68.00	76.24	
Трифениларсин	3.235	61.20	79.21	150
	3.725	53.29	68.86	
	3.241	58.94	76.91	
Трис(1-нафтил)арсин	4.708	85.51	97.77	192
	4.730	84.42	96.63	
	4.877	81.03	92.86	
Трис(*o*-толил)арсин*	2.753	69.05	90.35	186
	2.992	72.07	91.60	
	3.032	77.94	97.20	
	2.813	71.63	92.45	188
	2.907	71.76	91.88	
	2.796	75.89	96.85	
		Комплекс L_2AuCl_2		
Дипиридиноарсол	4.071	49.58	63.80	134
	4.134	47.92	61.92	
	3.145	62.38	80.92	
10-(*n*-Этоксифенил)феноксарсин**	3.099	63.53	82.86	142
	3.988	46.51	61.03	
	3.647	53.26	69.17	
	3.032	64.76	84.02	151
	3.421	56.75	73.75	
	3.703	52.76	68.43	

* Конические углы рассчитаны для лигандов в двух независимых молекулах.

** Конические углы рассчитаны для двух лигандов в независимой части молекулы.

Таблица 3. Параметры межмолекулярных контактов в кристалле соединения **4**

D—H···A	D—H, Å	H···A, Å	D···A, Å	DHA, град	Операции симметрии
C19A–H19D··· Cl1'	0.9900	2.7800	3.673(7)	151.00	$1/2–x, -1/2 + y, 1/2 – z$
C100– H100···Cl2'	1.0000	2.4900	3.452(9)	161.00	$x,1 + y,z$

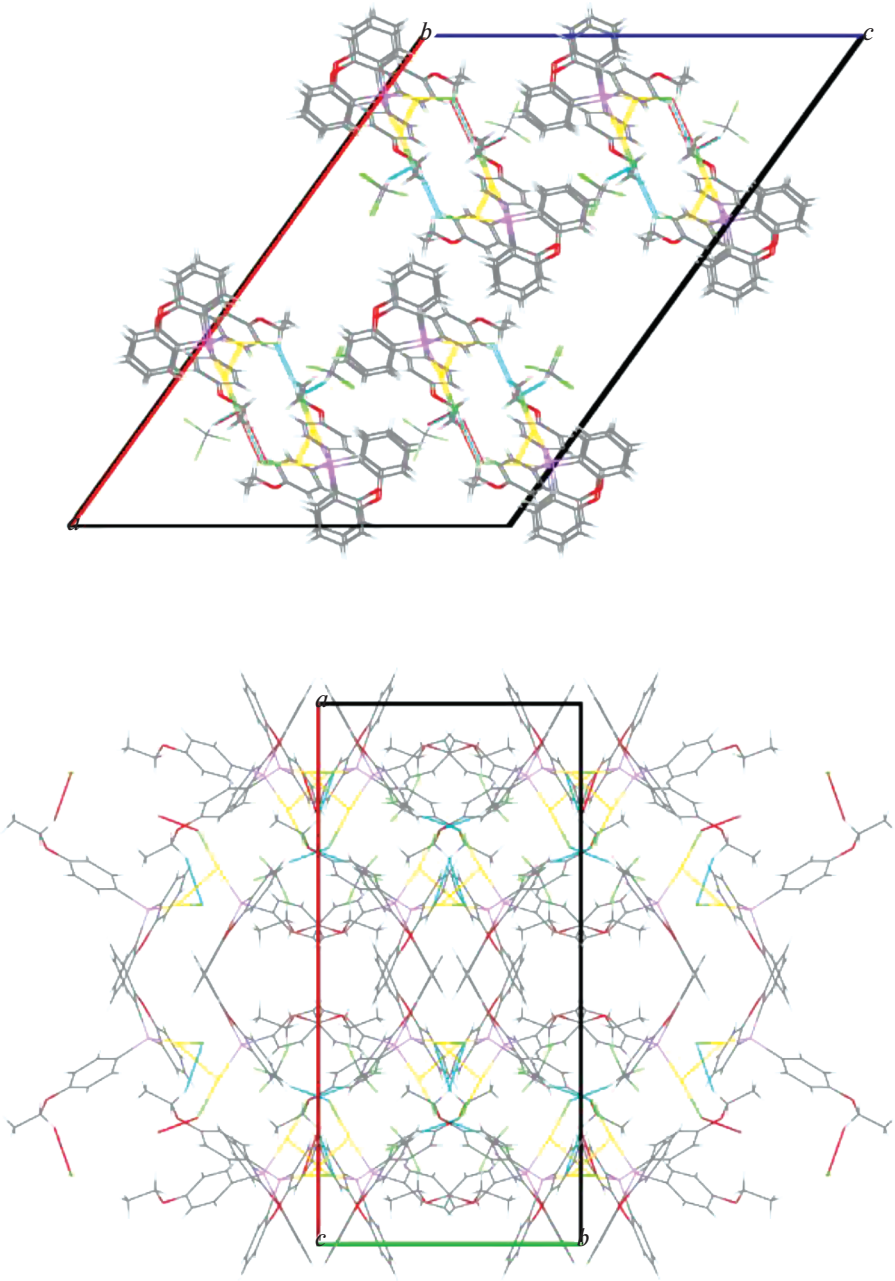


Рис. 3. Кристаллическая упаковка соединения **4** вдоль оси 0*b* и 0*c*, соответственно (показаны CH...Cl взаимодействия).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grzelczak M., Perez-Juste J., Mulvaney P. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1783. https://doi.org/10.1039/B711490G
2. *Hakkinen H.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1847. https://doi.org/10.1039/B717686B
3. *Sperling R. A., Rivera Gil P., Zhang F. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1896. https://doi.org/10.1039/B712170A
4. *Wilson R.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2028. https://doi.org/10.1039/B712179M
5. *Shawkataly Ob., Goh C.-P., Tariq A. et al.* // Plos One. 2015. V. 10. № 3. e0119620. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0119620

6. *Mironov I.V., Kharlamova V.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 978. https://doi.org/10.1134/S0036023618070173

7. *Della Pina C., Falletta E., Prati L. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2077. https://doi.org/10.1039/B707319B

8. *Chen M., Goodman D.W.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1860. https://doi.org/10.1039/B707318F

9. *Schmidbaur H., Schier A.* // Z. Naturforsch. 2011. V. 66. № 4. P. 329. https://doi.org/10.1515/znb-2011-0401

10. *Marion N., Nolan S.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1776. https://doi.org/10.1039/B711132K

11. *Ionov S.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 628. https://doi.org/10.1023/A:1017945404464

12. *Sarcher C., Farsadpour S., Taghizadeh Ghoochany L. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 2397. https://doi.org/10.1039/C3DT52893F

13. *Barnes N.A., Brisdon A.K., William Brown F.R. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 1743. https://doi.org/10.1039/C3DT52893F

14. *Weissbart B., Larson L.J., Olmstead M.M. et al.* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 393. https://doi.org/10.1021/ic00105a060

15. *Barnes N.A., Flower K.A., Godfrey S.M. et al.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 4240. https://doi.org/10.1039/C0CE00024H

16. *Carreras J., Pereira A., Zanini M. et al.* // Organometallics 2018. V. 37. P. 3588. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00276

17. *Tay W.S., Yang X.-Y., Li Y. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 6307. https://doi.org/10.1039/C7CC02044A

18. *Monkowius U., Nogai S., Schmidbau H.* // Z. Naturforsch. 2003. V. 58b. P. 751. https://doi.org/10.1515/znb-2003-0806

19. *Kawashima I., Imoto H., Ishida M.et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V.58. № 34. P. 11686. https://doi.org/10.1002/anie.201904882

20. *Kihara H., Tanaka S., Imoto H. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V.2020. № 38. P. 3662. https://doi.org/10.1002/ejic.202000542

21. *Imoto H., Urushizaki A., Kawashima I. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 35. P. 8797. https://doi.org/10.1002/chem.201801589

22. *Ishidoshiro M., Matsumura Y., Imoto H. et al.* // Org. Lett. 2015. V. 17. № 19. P. 4854. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02416

23. *Fujii T., Tanaka S., Hayashi S. et al.* // Chem. Commun. 2020. V.56. P. 6035. https://doi.org/10.1039/D0CC02389B

24. *Musina E.I., Galimova M.F., Musin R.R. et al.* // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 11755. https://doi.org/10.1002/slct.201702031

25. *Galimova M.F., Zueva E.M., Dobrynin A.B. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 482. https://doi.org/10.1039/C9DT04122B

26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. под ред. Розенберга Е.Л., Коппель С.И. М.: Мир, 1976.

27. *Гаврилов В. И., Хлебников В.Н., Комлева А.А. и др.* // Журн. общ. химии 1974. Т. 44. № 11. С. 2506.

28. *Hashmi A.S.K., Hengst T., Lothschütz C. et al.* // Adv. Synthesis Catalysis. 2010. V. 352. № 8. P. 1315. https://doi.org/10.1002/adsc.201000126

29. *Гаврилов В.И., Гаврилова Г.Р., Хлебников В.Н. и др.* // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 1973. Т. 16. С. 1602.

30. *Galimova M.F., Begaliev T.A., Zueva E.M. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 9. P. 6804. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00672

31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2008. V.64. P. 112. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370

33. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 837. https://doi.org/10.1107/S0021889899006020

34. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr., Sect D: Biol. Crystallogr. 2009. V. 65. P. 148. https://doi.org/10.1107/S090744490804362X

35. *Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al.* //J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. P. 466. https://doi.org/10.1107/S0021889807067908

36. *Spiridonova Yu.S., Strelnik I.D., Musina E.I. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 477. https://doi.org/10.1134/S107032842007009X

37. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Belousova O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 4. P. 524. https://doi.org/10.1134/S003602361104005X

38. *Tolman A.C.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 3. P. 313. https://doi.org/10.1021/cr60307a002

EDN: TWEBKM
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1116–1126

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161+544.77

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ С РАСТВОРОМ KF

© 2022 г. П. П. Федоров[a], *, А. А. Лугинина[a], Н. Ю. Табачкова[a], А. А. Александров[a], Л. В. Бадьянова[a], С. В. Кузнецов[a]

[a] *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: ppfedorov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2021 г.
После доработки 25.01.2022 г.
Принята к публикации 27.01.2022 г.

Исследованы реакции превращения порошкообразных MCO_3 (M = Ca, Sr) в соответствующие фториды при взаимодействии с раствором фторида калия. По данным рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, предложенные условия позволяют синтезировать однофазные наноразмерные порошки фторидов кальция и стронция, содержащие 1.7 и 4.4 мол. % KF соответственно. Соединение $KCaF_3$ в результате протекания этой реакции не образуется. Установлено, что $KCaF_3$ является высокотемпературной фазой с температурой образования 626°C.

Ключевые слова: фторид кальция, фторид стронция, фторид калия, $KCaF_3$, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X22080104

ВВЕДЕНИЕ

Фториды кальция (CaF_2) и стронция (SrF_2) в течение многих десятилетий привлекают внимание исследователей, так как обладают прозрачностью в широкой спектральной области от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК-диапазона, низким показателем преломления в сочетании с удовлетворительными химическими, термическими и механическими характеристиками [1–4], а также являются хорошими матрицами для ионов редкоземельных элементов [5, 6]. Благодаря сочетанию уникальных физико-химических и оптических свойств, они находят применение в различных областях фотоники [7–21].

Существует большое количество методик синтеза CaF и SrF_2, в том числе осаждением из водных растворов в результате обменных реакций с использованием различных фторирующих агентов: фтороводородной кислоты [21–24], фторидов натрия [25], калия [16–19, 26], аммония [27–30]. Твердофазным синтезом путем нагревания гомогенизированной смеси карбонатов кальция или стронция с фторидом аммония получены фториды высокого качества, пригодные для выращивания монокристаллов, однако вследствие высоких температур наблюдается спекание частиц продукта [31]. Фториды с микронными размерами частиц получены синтезом из растворов в расплаве [32–34]. В последнее время большое внимание уделяется разработке методик получения нанокристаллических порошков CaF_2 и SrF_2 методами гидротермального синтеза [35, 36], золь-гель синтеза [37–39], термическим разложением прекурсоров [40], осаждением из неводных органических растворителей [10, 41–43] и в микрореакторах [44].

Карбонаты кальция и стронция, имеющие строгую стехиометрию, являются удобным сырьем для получения фторидов [45–48]. Применение высококонцентрированных растворов HF приводит к получению хорошо отстаивающихся осадков гидрофторидов щелочноземельных металлов с крупнокристаллической структурой, которые при термообработке (145–200°C) не подвергаются гидролизу и образуют соответствующие фториды высокой чистоты [46–49]. KF, в отличие от фтороводородной кислоты, является менее агрессивным фторирующим агентом.

Карбонаты кальция и стронция, фториды кальция и стронция плохо растворимы в воде. Произведение растворимости (**ПР**) CaF_2 (4.0×10^{-11}) почти на два порядка меньше ПР $CaCO_3$ (3.8×10^{-9}), а ПР SrF_2 (2.5×10^{-9}), наоборот, в 23 раза превышает ПР $SrCO_3$ (1.1×10^{-10}) [50, 51]. Полное превращение MCO_3 в MF_2 (M = Ca, Sr) по реакции

$$MCO_3(\text{тв}) + 2KF(aq) \rightarrow MF_2(\text{тв}) + K_2CO_3 \quad (1)$$

будет происходить при выполнении следующих условий:

$$\frac{\left(a_{F^-}\gamma_{F^-}\right)^2}{a_{CO_3^{2-}}\gamma_{CO_3^{2-}}} > \frac{ПР_{MF_2}}{ПР_{MCO_3}}, \quad (2)$$

$$\text{для } CaF_2 \frac{\left(a_{F^-}\gamma_{F^-}\right)^2}{a_{CO_3^{2-}}\gamma_{CO_3^{2-}}} > 0.01, \quad (3)$$

$$\text{для } SrF_2 \frac{\left(a_{F^-}\gamma_{F^-}\right)^2}{a_{CO_3^{2-}}\gamma_{CO_3^{2-}}} > 23.0, \quad (4)$$

где a_{F^-} и $a_{CO_3^{2-}}$ – активности, γ_{F^-} и $\gamma_{CO_3^{2-}}$ – коэффициенты активности ионов F^- и CO_3^{2-} соответственно [52]. Однако теоретически рассчитать эти взаимосвязанные величины не представляется возможным [53]. По мере взаимодействия MCO_3 с раствором KF концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе возрастает. Учитывая величины, приведенные в формулах (3) и (4), достаточный избыток KF приведет к полному превращению $CaCO_3$ в CaF_2, что было выяснено нами в предварительных экспериментах [54]. В случае образования SrF_2 даже значительный избыток KF не позволит реакции (1) дойти до конца. Вероятно, декантацией маточного раствора и добавлением свежей порции раствора KF можно полностью превратить $SrCO_3$ в SrF_2, что требует прямого экспериментального исследования.

При исследовании взаимодействия карбоната кальция с раствором фтористого калия не наблюдалось образования хорошо известного соединения $KCaF_3$ [54].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия $CaCO_3$ с водным раствором KF для уточнения области образовании твердого раствора $Ca_{1-x}K_xF_{2-x}$ в зависимости от избытка KF, установление температурных границ существования соединения $KCaF_3$ и экспериментальная проверка взаимодействия карбоната стронция с водным раствором фторида калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $SrCO_3$ (ос. ч. 7-2, Унихим, Россия) и $CaCO_3$ (ос. ч. 7-3, Унихим, Россия), $KF \cdot 2H_2O$ (ч., Химзавод фторсолей, Россия), бидистиллированную воду.

Синтез MF_2 проводили по методике, описанной ранее в [54], с небольшими изменениями. Раствор KF медленно добавляли к суспензии карбоната при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После отстоя маточный раствор с pH 10.5–11.0 декантировали, осадок промывали H_2O семикратной декантацией по 120 мл. Величину pH контролировали pH-метром типа pH-150 МА с электродом ЭСКЛ-08М. Помимо указанной методики, синтез SrF_2 проводили в две стадии: после декантации маточного раствора к осадку добавляли свежий раствор $KF \cdot 2H_2O$. Отмытый и отфильтрованный осадок сушили под ИК-лампой. Условия синтеза порошков MF_2 приведены в табл. 1, из которой видно, что pH фильтрата после отмывки образцов с примесью MCO_3 оставался щелочным, а для образцов MF_2 pH ≤ 7. Образец, выдержанный под маточным раствором в течение 30 сут, обозначен как 3м. При синтезе CaF_2 осадок хорошо отстаивался, его фильтровали и получали сыпучий порошок. При синтезе SrF_2 осадок гораздо хуже отстаивался, фильтровался и после сушки требовал перетирания. Образцы 3с и 10с подвергали термообработке на воздухе в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ при 600°C в течение 1 ч.

Полученные порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре D8 Bruker Advance (CuK_α-излучение, диапазон углов 2θ 10°–80°, шаг 0.02°). Параметры элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**, *D*) и значения микродеформаций (*e*) рассчитывали с помощью программного пакета TOPAS.

Термогравиметрический анализ (**ТГА**) проводили на дериватографе MOM Q1500 D в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин. Смесь $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O = 1/3$ для ТГА готовили встряхиванием в вортексе Multi Speed Vortex MSV-3500 при скорости вращения 1600 об/мин в течение 15 мин (образец 12).

Размер частиц и морфологию порошков изучали методами просвечивающей (**ПЭМ**) и растровой электронной микроскопии (**РЭМ**). ПЭМ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, РЭМ – на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия). Средний размер частиц определяли по 25 измерениям с использованием программы ImageJ. Мольную долю KF (*x*) в твердом растворе $M_{1-x}K_xF_{2-x}$ рассчитывали по результатам рентгеноспектрального микроанализа (**РСМА**). Для РСМА образцов использовали электронный микроскоп EVO 10 Carl Zeiss GmbH (Германия), оснащенный детектором SmartEDX (AMETEK, США) при токе пучка 626 пА и ускоряющем напряжении 20 кВ с рабочим расстоянием 8.9–9.0 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА синтезированных порошков CaF_2 однозначно указывают на быстрое протекание реакции (1). В опыте 1 превращение происходит не полностью, образец двухфазный, наряду с

Таблица 1. Условия синтеза порошков MF_2

Номер образца	Суспензия MCO_3, т : ж = 1 : 3	Раствор KF, 14.0 мас. %	Избыток KF от стехиометрии, %	Время перемешивания, ч	pH фильтрата после отмывки
	навеска MCO_3, г	навеска $KF \cdot 2H_2O$, г			
		Синтез CaF_2			
1a	5.0322	10.5965	12	9	8.5
2a	5.0543	11.4146	20	9	7.0
3a	5.0160	12.2599	30	9	6.8
4a	5.0014	13.1645	40	9	6.8
5a	5.0010	14.1037	50*	9	6.7
		Синтез SrF_2			
6a	5.0062	7.6599	20	11	8.1
7a	5.0002	8.2912	30	11	8.0
8a	5.0012	9.5654	50	11	8.0
9a	5.0018	10.8420	70	11	7.9
10a	5.0053	8.2967	30	9	–
	Вторая стадия	8.2967	30	11	6.7
11a	5.0074	8.9387	40	9	–
	Вторая стадия	8.9387	40	11	6.7

* Стехиометрия на $KCaF_3$.

Таблица 2. Результаты РФА порошков, синтезированных из $CaCO_3$ и KF

Образец	Параметр *a* фазы CaF_2, Å	Размер ОКР (*D*), нм	*e*, микродеформации	Параметры решетки фазы $CaCO_3$, Å		Мольная доля KF (*x*) по данным РСМА*
				a	*c*	
$CaCO_3$	–	>100	–	4.9888(1)	17.061(1)	–
1a	5.4683(3)	21	0.127(6)	4.9941(3)	17.086(2)	0.015
2a	5.4679(2)	23	0.085(4)	–	–	0.018
3a	5.4696(2)	29	0.114(3)	–	–	0.017
3м	5.4702(2)	30	0.141(3)	–	–	0.019
4a	5.4713(2)	27	0.118(4)	–	–	Н. а.**
5a	5.4707(2)	24	0.094(4)	–	–	0.016
3c	5.4641(1)	440	0.006(1)	–	–	0.017

* Погрешность определения ±0.1 ат. %.

** Анализ не проводили.

полученным CaF_2 остается небольшая доля исходной фазы карбоната (рис. 1). Увеличение избытка KF до ≥20% приводит к полному превращению карбоната кальция во фторид. Результаты РФА и данные РСМА приведены в табл. 2.

Исходный порошок $CaCO_3$ представляет собой агломераты частиц (друзы) микронных (1–7 мкм) размеров (рис. 2а, 2б). Габитус кристалликов – ромбоэдры. При протекании реакции (1) исходный ромбоэдрический габитус частиц сохраняется, хотя они наполняются округлыми частицами CaF_2 размером 22 ± 6 нм (рис. 2в, 2г). Определенные по микрофотографиям РЭМ размеры частиц достаточно хорошо согласуются с рассчитанными значениями ОКР (табл. 2). Следует отметить, что сохранение исходной формы ромбоэдрических микрочастиц имеет место даже при полном протекании реакции (образец 2а, рис. 2д, 2е). Эти явления могут быть описаны в терминах топотак-

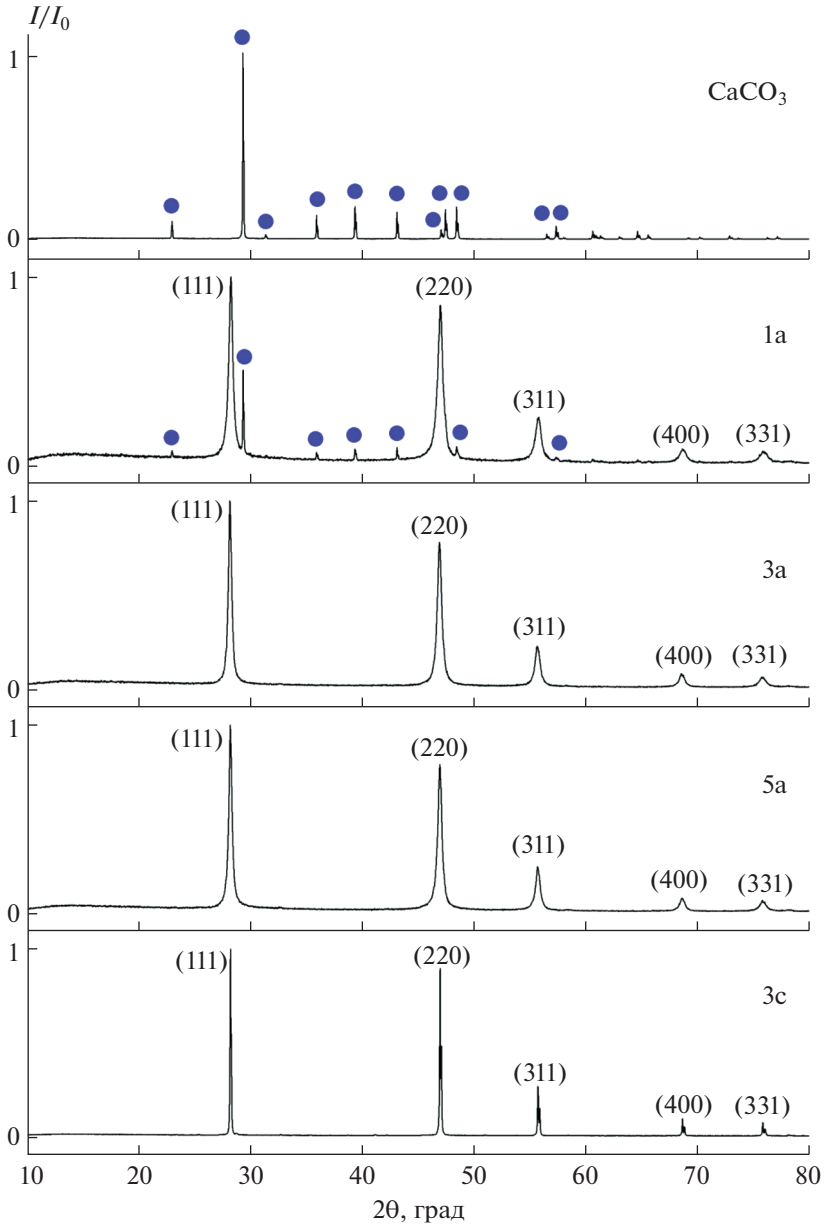


Рис. 1. Рентгенограммы $CaCO_3$ и продуктов его взаимодействия с раствором KF.

сии [55] и/или метасоматоза [56]. Реакция сопровождается заметным изменением объема, ромбоэдрические микрочастицы имеют пористый характер – степень заполнения объема в них всего ~2/3 [54]. Такая ажурная матрица выступает в роли микрореактора, предоставляя возможность пространственного обособления наночастиц CaF_2, которые слабо взаимодействуют друг с другом. Это подтверждается малыми величинами микродеформаций (табл. 2). При увеличении избытка KF (образец 3а) наблюдается формирование агрегатов наночастиц сферической формы размером 79 ± 21 нм (рис. 2ж). Эти агрегаты образованы наночастицами размером 28 ± 8 нм, которые имеют случайную ориентацию. Образование агрегатов вызывает частичное обрушение исходной формы ромбоэдрических микрочастиц (рис. 2з). Выдержка наночастиц под маточным раствором (образец 3м) практически не влияет на их размеры и также вызывает агрегацию в неограненные наночастицы (рис. 2и). Увеличение величины микродеформаций (табл. 2) свидетельствует о взаимодействии между наночастицами CaF_2. Однако ориентированное сращивание наночастиц [34, 44, 57] не происходит из-за их неподходящих кристаллографических ориентаций (рис. 2и).

При данном синтезе получен сыпучий порошок CaF_2, в отличие от гелеобразных осадков и

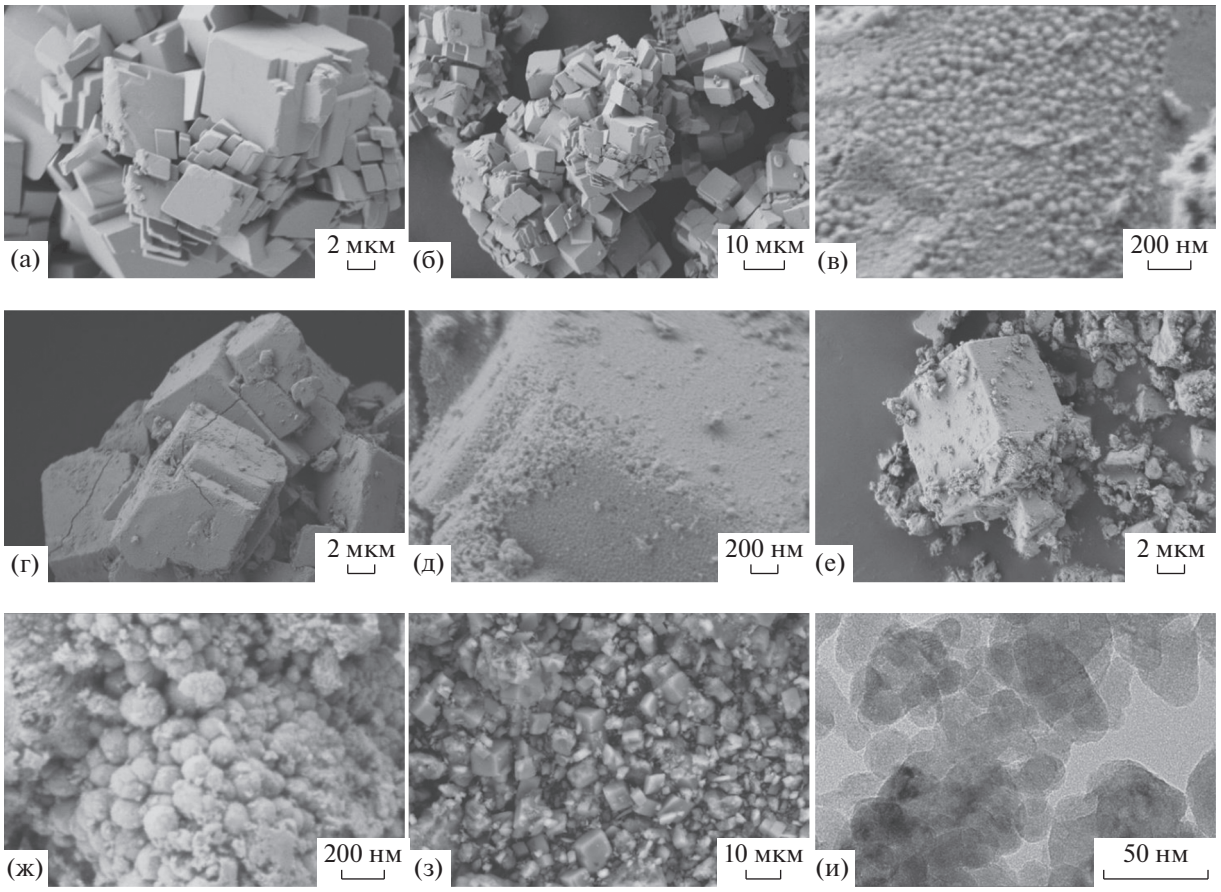


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ: исходного $CaCO_3$ (а, б), образца 1а (в, г), образца 2а (д, е), образца 3а (ж, з). Микрофотография ПЭМ образца 3м (и).

высушенных порошков, требующих перетирания при соосаждении из водных растворов нитрата кальция и KF [16, 17, 26]. Нагрев до 600°C (образец 5с) приводит к значительному увеличению размеров частиц (ОКР = 441 ± 23 нм). Наночастицы фторида кальция активно взаимодействуют друг с другом во время спекания, химический состав при этом не меняется (рис. 1, табл. 2).

Данные РСМА свидетельствуют об образовании твердого раствора $Ca_{1-x}K_xF_{2-x}$ (x = 0.017), состав которого не зависит от используемого избытка KF (табл. 2).

Интересно отметить, что даже при стехиометрическом соотношении исходных реагентов (образец 5а, табл. 2) не образуется известное по многочисленным работам соединение $KCaF_3$ [58–65]. Соединение $KCaF_3$ со структурой перовскита образуется при кристаллизации расплава [58], а также в результате твердофазного взаимодействия фторидов калия и кальция при повышенных температурах (700–800°C) [62]. Заметим, что это соединение не зафиксировано в многочисленных работах [16, 17, 21, 26, 66–75] по синтезу прекурсоров оптической керамики на основе фторида кальция в результате взаимодействия растворов нитратов и фторида калия. Не известен также природный минерал такого состава. По-видимому, $KCaF_3$ представляет собой высокотемпературную фазу. Для проверки этого предположения выполнен ТГА образца 12 (смеси $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O$ = 1/3, подготовленной описанным выше способом). Кривые ТГА представлены на рис. 3. Результаты РФА образца после проведения ТГА подтверждают образование соединения $KCaF_3$. На основании полученных данных установлена температура образования соединения $KCaF_3$, (626°C) и построена схема фазовых равновесий в системе $KF–CaF_2$ с учетом данных [58] (рис. 4).

При синтезе фторида стронция исходный $SrCO_3$ состоял из округлых наночастиц размером 50 ± 8 нм, габитус которых определялся ромбической структурой арагонита (рис. 5а, табл. 3). Результаты РФА подтвердили предположение, что только декантацией и повторной обработкой свежим раствором KF можно получить фторид стронция (образцы 10а и 11а, табл. 3). При проведении синтеза в одну стадию даже при значитель-

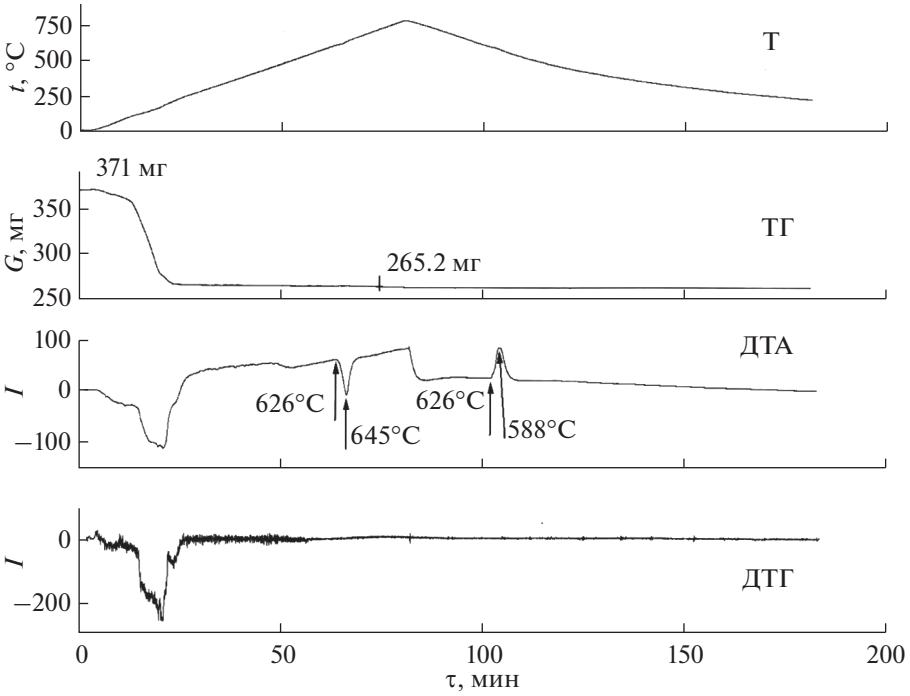


Рис. 3. Результаты ТГА образца 12 (смесь $CaCO_3/KF \cdot 2H_2O = 1/3$).

ном избытке KF (70%) присутствует фаза $SrCO_3$ (рис. 6, табл. 3). В процессе синтеза фторида стронция получены ограненные кубические наночастицы, более мелкие, чем наночастицы исходного $SrCO_3$. На рис. 5б (образец 6а) кроме ограненных наночастиц SrF_2 видны более крупные округлые частицы $SrCO_3$. На рис. 5в и 5г видны только хорошо ограненные наночастицы, что подтверждает образование SrF_2. Размеры частиц, определенные по данным ПЭМ, составляют от 12 до 53 нм. Несовпадение размеров с рассчитанными значениями ОКР (табл. 3) может указывать на реализацию неклассического механизма образования кристаллов путем ориентированного сращивания наночастиц. Увеличение величины микродеформаций для образцов 10а и 11а также свидетельствует о взаимодействии между наночастицами SrF_2. Прокаливание фторида стронция на воздухе при 600°C (образец 10с) не вызывает пирогидролиза фторида, однако приводит к существенному увеличению размеров частиц (ОКР = = 611 ± 9 нм). Данные РСМА свидетельствуют об образовании твердого раствора $Sr_{1-x}K_xF_{2-x}$, где x = = 0.044 (табл. 3).

Твердые растворы фторидов одновалентных металлов во фторидах со структурой флюорита MF_2, где M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, известны [4, 76–80]. Замещение происходит с образованием вакансий в анионной подрешетке по следующему механизму: $M^{2+} + F^- \rightarrow Me^+ + V_F$. Общая формула записывается как $M_{1-x}Me_xF_{2-x}$. Такие твердые растворы характеризуются высокой анионной проводимостью [76, 78]. Наибольшая ширина твердых растворов (~10 мол. %, $x = 0.1$) зафиксирована в системах CdF_2–NaF [77] и PbF_2–MeF (Me = K, Rb) [76]. В случае совместного вхождения фторидов одно- и трехвалентных элементов в решетку флюорита наблюдаются существенно более широкие области гомогенности твердых растворов на основе соединений флюоритовой структуры [6]. В частности, наблюдалось совместное вхождение фторидов РЗЭ и аммония во фторид стронция [30].

В системе KF–SrF_2 ранее [79] зафиксировано образование твердого раствора с максимальной концентрацией 1.2 мол. % KF ($x = 0.012$). Именно такая величина получена при соосаждении фторида стронция из нитратного раствора действием фторида калия в качестве фторирующего агента. В данной работе зафиксировано значительно большее вхождение калия в состав твердого раствора. Причина этого расхождения неясна. Определенные параметры решетки твердого раствора $Sr_{1-x}K_xF_{2-x}$ свидетельствуют о том, что параметр решетки с концентрацией меняется незначительно (табл. 3, параметр решетки SrF_2 a = 5.800 Å, JCPDS card # 06-0262). Это объясняется существенно бóльшим ионным радиусом калия по сравнению со стронцием (“кристаллические” ионные радиусы по системе Шеннона для КЧ = 8 составляют 1.61 и 1.40 Å соответственно [81]), что

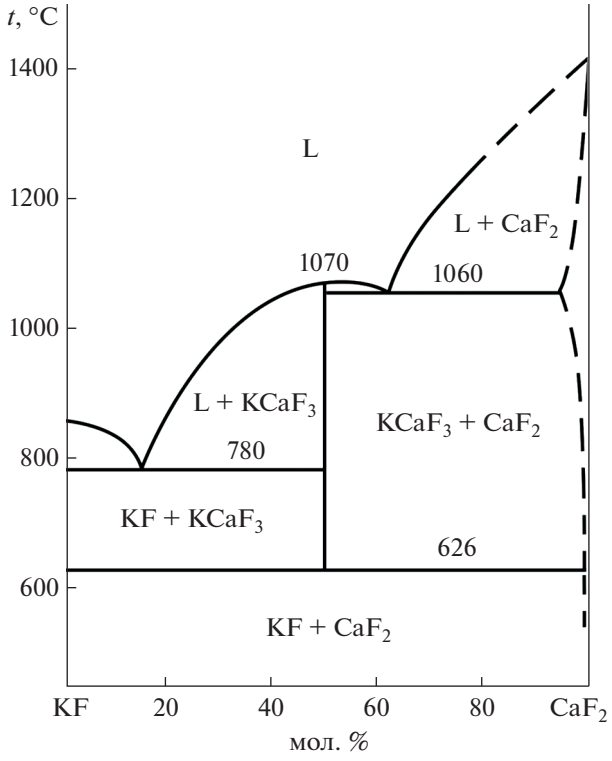


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы KF–CaF_2 с учетом данных [58]. L – расплав.

компенсирует образование анионных вакансий при гетеровалентном изоморфном замещении.

Заметим, что в многочисленных работах по синтезу прекурсоров оптической керамики с использованием KF в качестве фторирующего агента [66] не учитывалась возможность вхождения калия в состав твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили полноту протекания реакции $SrCO_3$ с раствором фторида калия при условии удаления из раствора ионов CO_3^{2-} декантацией маточного раствора и использовании свежего раствора KF на второй стадии. Получение при синтезе частиц размером

Таблица 3. Результаты РФА порошков, синтезированных из $SrCO_3$ и KF

Образец	Параметр *a* фазы SrF_2, Å	Размер ОКР (*D*), нм	*e*, микродеформации	Параметры решетки фазы $SrCO_3$, Å			Мольная доля KF (*x*) по данным РСМА*
				a	*b*	*c*	
$SrCO_3$	–	43	0.197(3)	5.093(1)	8.453(1)	6.033(1)	–
6a	5.8008(6)	13	–	5.084(1)	8.430(1)	6.026(1)	0.037
7a	5.8079(2)	16	0.028(5)	5.088(1)	8.451(2)	6.029(1)	0.039
8a	5.8053(2)	11	0.041(6)	5.103(1)	8.422(2)	6.031(1)	0.050
9a	5.8046(3)	10	–	5.095(1)	8.428(3)	6.039(2)	Н. а.
10a	5.8091(4)	12	0.063(4)	–	–	–	0.045
11a	5.8097(4)	13	0.060(1)	–	–	–	0.046
10c	5.8003(1)	610	–	–	–	–	0.040

* Погрешность определения ±0.4 ат. %.

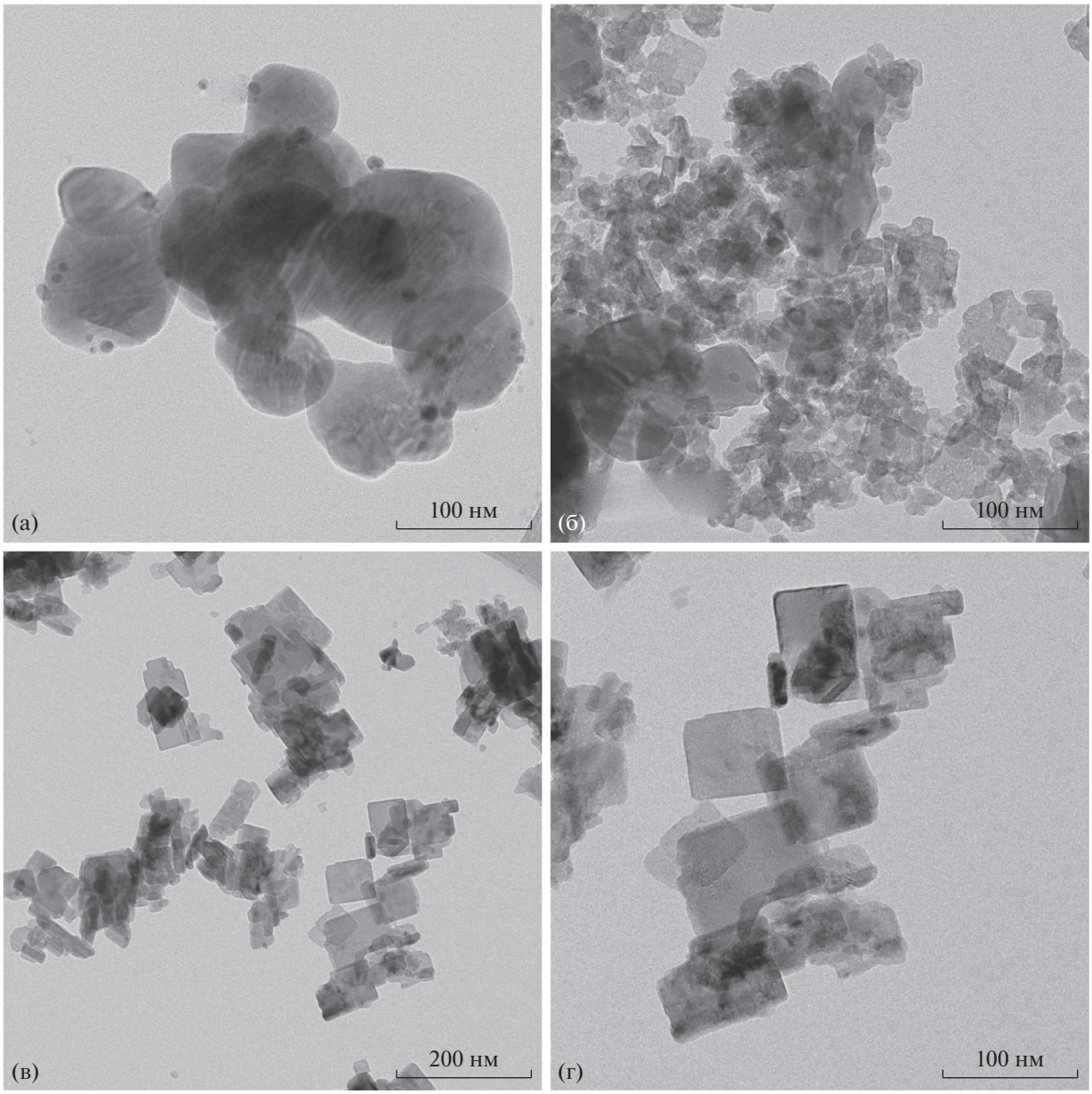


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ: исходного $SrCO_3$ (а), образца 6а (б), образца 10а (в), образца 11а.

от 12 до 53 нм объясняет образование плохо отстаивающегося осадка. Показан эффект наследования ромбоэдрического габитуса исходных микрокристаллов $CaCO_3$, наполненных ансамблями округлых наночастиц CaF_2, что способствует образованию хорошо отстаивающегося осадка и получению сыпучего порошка. Установлено образование твердых растворов $Ca_{0.983}K_{0.017}F_{1.983}$ и $Sr_{0.956}K_{0.044}F_{1.956}$, состав которых не зависит от используемого избытка KF. Показано, что прокалка синтезированных фторидов кальция и стронция на воздухе при 600°C не вызывает их пирогидролиза и приводит к значительному увеличению размера частиц. Обнаружено, что соединение $KCaF_3$ нестабильно при низких температурах и нормальном давлении. Уточнена фазовая диаграмма системы $KF–CaF_2$ с указанием температуры образования соединения $KCaF_3$ (626°C).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.А. Новикова за обсуждение результатов.

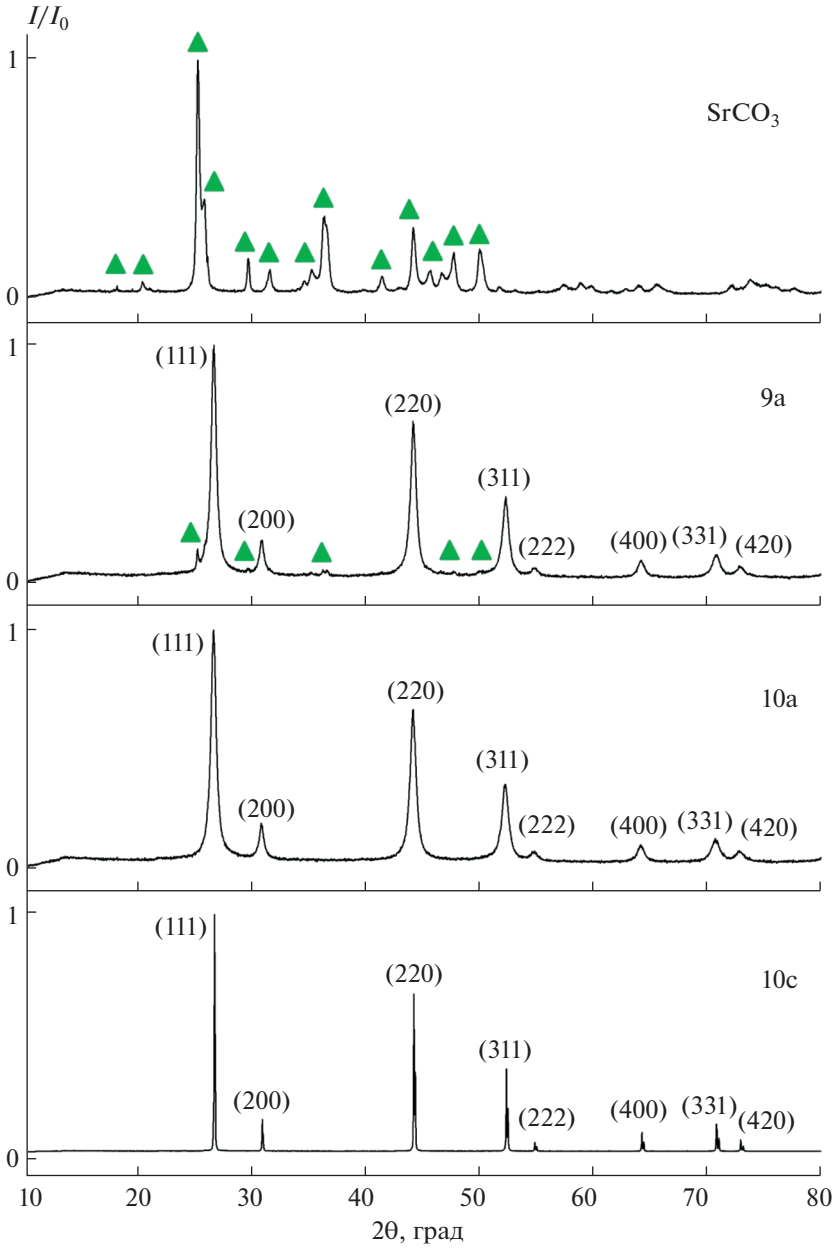


Рис. 6. Рентгенограммы $SrCO_3$ и продуктов его взаимодействия с раствором KF.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 18-29-12050-МК). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИОФ РАН; ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП “Материаловедения и металлургии” НИТУ МИСИС (Согл. № 075-15-2021-696).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Диблер Г.И., Петров И.П.* // Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
2. *Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А.* // Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
3. *Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В.* // Оптические материалы. Ч. 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 248 с.
4. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational, and defect properties / Ed. Hayes W., Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.

5. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434. (Suppl.). https://doi.org/10.1134/S0020168508130037
6. *Sobolev B.P.* // The Rare Earth Trifluorides. P. 2. Introduction to Materials Science of Multiconoinent Metal Fluoride Crystals. Barcelona, 2001. 459 p.
7. *Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* //Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications . Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 7. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7
8. *Moncorge R., Camy P., Doualan J.L. et al.* // J. Lumin. 2013. V. 133. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.038
9. *Kaminskii A.A.* // Laser Crystals. Their Physics and Properties. Berlin: Springer, 1990. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70749-3
10. *Feldmann C., Roming M., Trampert K.* // Small. 2006. V. 2. P. 1248. https://doi.org/10.1002/smll.200600140
11. *Wang G., Peng Q., Li Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14200. https://doi.org/10.1021/ja906732y
12. *Zhang C., Li C., Peng C. et al.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 19. P. 5672. https://doi.org/10.1002/chem.200903137
13. *Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V.* // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 23. P. 4009. https://doi.org/10.1364/OL.35.004009
14. *Sarthou J., Duquesne J.-Y., Becerra L. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 245108. https://doi.org/10.1063/1.4990282
15. *Liu Z., Jia M., Yi G. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 760. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.272
16. *Li W., Huang H., Mei B. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 19530. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003
17. *Wan Z., Li W., Mei B. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117188. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117188
18. *Yang Yu, Li W., Mei B. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 213. P. 504. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.010
19. *Zhou Z., Li W., Song J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2446. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033
20. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. № 12. P. 1012. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025
21. *Lyberis A., Patriarche G., Gredin P. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 9. P. 1619. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.03
22. *Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 360. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017
23. *Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Mayakova M.N. et al.* // J. Fluor. Chem. 2019. V. 222–223. P. 46. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.04.010
24. *Sarthou J., Aballea P., Patriarche G. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1992. https://doi.org/10.1111/jace.14216
25. *Malviya D., Pawade V.B., Bhanvase B.A.* // Luminescence. 2019. V. 34. № 4. P. 426. https://doi.org/10.1002/bio.3630
26. *Li W., Huang H., Mei B., Song J.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 10403. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.075
27. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Ermakova J.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2017. V. 194. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.12.003
28. *Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В. и др.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, № 5. С. 617. [*Luginina A.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. et al.* // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 5. P. 530.] https://doi.org/10.1134/S002016851205010X
29. *Singh S.G., Sen S., Patra G.D., Gadkari S.C.* // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014
30. *Rozhnova Yu.A., Kuznetsov S.V., Luginina A.A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 172. P. 150. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.055
31. *Лугинина А.А., Ольховая Л.А., Икрами Д.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 332.
32. *Волынец Ф.К., Черневская Э.Г., Иванова И.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 2. С. 458.
33. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* // J. Fluor. Chem. 2019. V. 227. P. 109374. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374
34. *Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Воронов В.В., Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [*Proydakova V.Yu., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834.] https://doi.org/10.1134/S0036023620060169
35. *Pandurangappa C., Lakshminarappa B.N., Nagabhushana B.M.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 489. № 3. P. 592. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.118
36. *Hou S., Zou Y., Yu X. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 835. https://doi.org/10.1039/C0CE00396D
37. *Rehmer A., Scheurell K., Kemnitz E.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 1716. https://doi.org/10.1039/C4TC02510E
38. *Scheurell K., Kemnitz E.* // Inorganics. 2018. V. 6. P. 128. https://doi.org/10.3390/inorganics6040128
39. *Müller A., Krahl T., Radnik J. et al.* // Surf. Interface Anal. 2021. V. 53. P. 494. https://doi.org/10.1002/sia.6937
40. *Du Y.-P., Sun X., Zhang Y.-W. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. № 4. P. 2013. https://doi.org/10.1021/cg801371r
41. *Labeguerie J., Gredin P., Mortier M.A. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1538. https://doi.org/10.1002/zaac.200600074
42. *Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 694. P. 1182. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.128
43. *Back M., Marin R., Franceschin M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 9. P. 1906. https://doi.org/10.1039/C5TC03355A

44. *Абиев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова С.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929. [*Abiev R.Sh., Zdravkov A.V., Kudryashova Yu.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. 7. P. 1047. https://doi.org/10.1134/S0036023621070020]

45. *Рысс И.Г.* // Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 720 с.

46. *Икрами Д.Д., Парамзин А.С.* // Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. 1970. № 2. С. 66.

47. *Икрами Д.Д., Парамзин А.С.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 11. С. 3121.

48. *Икрами Д.Д., Парамзин А.С., Пирматова А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 10. С. 2775.

49. *Опаловский А.А., Федотова Т.Д.* // Гидрофториды. Новосибирск: Наука, 1973. 147 с.

50. *Лурье Ю.Ю.* // Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

51. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. Симановой С.А. СПб.: НПО “Профессионал”, 2004. 998 с.

52. *Крешков А.П.* // Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М.: Химия, 1970. 456 с.

53. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия / Пер. с англ. под ред. Рябчикова И.Д., Щербины В.В. М.: Мир, 1968. 371 с.

54. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Alexandrov A.A. et al.* // J. Fluor. Chem. 2021. V. 251. P. 109898. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109898

55. *Shannon R., Rossi R.* // Nature. 1964. V. 202. P. 1000. https://doi.org/10.1038/2021000a0

56. *Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004. 231 с.

57. *Федоров П.П., Осико В.В.* // Докл. РАН. 2019. Т. 488. № 3. С. 253. [*Fedorov P.P., Osiko V.V.* // Dokl. Phys. 2019. V. 64. P. 353.] https://doi.org/10.1134/S1028335819090076

58. *Thoma R.E.* // Advances in molten salt chemistry. N.Y.–London: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.

59. *Ludekens W.L.W., Welch A.J.E.* // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 841. https://doi.org/10.1107/S0365110X52002240

60. *Bulou A., Nouet J., Hewat A.W., Schafer F.J.* // Ferroelectrics. 1980. V. 25. P. 375.

61. *Ratuszna A., Rousseau M., Daniel P.* // Powder Diffr. 1997. V. 12. № 2. P. 70. https://doi.org/10.1017/S0885715600009453

62. *Knight K.S., Darlington C.N.W., Wood I.G.* // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 1. P. 7. https://doi.org/10.1154/1.1835959

63. *Knight K.S.* // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 793. https://doi.org/10.3749/canmin.49.3.793

64. *Jakymiw C., Vočadlo L., Dobson D.P. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 2018. V. 45. P. 311. https://doi.org/10.1007/s00269-017-0920-3

65. *Ali A., Rahman A.U., Rahman G.* // Phys. B. 2019. V. 565. P. 18. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.04.019

66. *Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583. [*Kuznetsov S.V., Alexandrov A.A., Fedorov P.P.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 555. https://doi.org/10.1134/S0020168521060078].

67. *Li W., Liu Z., Zhou Z. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3481.

68. *Liu X., Mei B., Li W. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 13285.

69. *Liu L., Song J., Li W. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 204. P. 345.

70. *Liu Z., Jia M., Liu X. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 227. P. 223.

71. *Xie X., Mei B., Song J. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 76. P. 111.

72. *Li W., Huang H., Mei B., Song J.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 7.

73. *Yi G., Li W., Song J. et al.* // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 304.

74. *Aballea P., Suganuma A., Druon F. et al.* // Optica. 2015. V. 2. № 4. P. 288. https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000288

75. *Sun Z., Mei B., Li W. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 12. P. 4039.

76. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. [*Buchinskaya I.I., Fedorov P.P.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 371. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811]

77. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1455.] https://doi.org/10.1134/S0036023621100041

78. *Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529. [*Fedorov P.P., Maykova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1472.] https://doi.org/10.1134/S003602361611005X

79. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 830. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-830

80. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.

81. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.

EDN: IXCLVL
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1127–1133

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549.731.11+536.631+544.312

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДАТА МАГНИЯ

© 2022 г. О. Н. Кондратьева[a], *, М. Н. Смирнова[a], Г. Е. Никифорова[a], А. В. Хорошилов[a], А. А. Архипенко[a], В. М. Гуревич[b]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*
[b] *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*
**e-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.
После доработки 16.02.2022 г.
Принята к публикации 24.02.2022 г.

Предложен способ получения индата магния и проведено экспериментальное исследование его термодинамических свойств. Порошок $MgIn_2O_4$ синтезирован путем высокотемпературного отжига смеси нанокристаллических оксидов индия и магния. Смесь получена в результате термического разложения гелеобразного прекурсора на основе глицина и нитратов магния и индия. Микроструктура, фазовый и химический состав порошка, полученного в результате высокотемпературного отжига, изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Зависимость теплоемкости $MgIn_2O_4$ от температуры измерена с помощью релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне от 4.2 до 1346 K. Установлено, что экспериментальная кривая теплоемкости в изученном температурном диапазоне не имеет аномалий. С использованием измеренных значений теплоемкости рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций $MgIn_2O_4$ в диапазоне от 0 до1346 K.

Ключевые слова: $MgIn_2O_4$, шпинель, адиабатическая калориметрия, релаксационная калориметрия, ДСК, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22080190

ВВЕДЕНИЕ

Двойные оксиды с общей формулой $A^{II}B^{III}_2O_4$ (A^{II} = Mg, Zn; B^{III} = Al, Ga, In), обладающие кубической кристаллической структурой типа шпинели, получили широкую известность благодаря высоким физико-механическим [1–3], теплофизическим [3–7], электрическим и оптическим свойствам [7–10]. Широкий спектр функциональных свойств в сочетании с тугоплавкостью [7], химической инертностью и устойчивостью по отношению к ионизирующему излучению [11–14] делает эти материалы перспективными для применения в фотонике и силовой электронике [10], в качестве защитных жаростойких покрытий [15, 16] и матриц для хранения радиоактивных материалов и отходов [13]. По сравнению с другими оксидными шпинелями физико-химические свойства $MgIn_2O_4$ остаются малоизученными. Исследование кристаллического строения и катионного распределения показало, что $MgIn_2O_4$ имеет кристаллическую решетку полностью обращенной шпинели [17], в которой катионы магния преимущественно занимают октаэдрические позиции. Тепловое расширение его кристаллической решетки было изучено методом высокотемпературной рентгенографии [18]. Авторами этой работы было установлено, что $MgIn_2O_4$ обладает КТР, равным 11×10^{-6} K^{-1}. По данным измерений оптических и электрических характеристик, проведенных как на массивной керамике [19–24], так и на тонких пленках [25–27], индат магния относится к широкозонным полупроводникам (E_g ~3.5 эВ) и обладает электропроводностью ~100 См/см (300 K) [23]. Такие свойства позволяют рассматривать его как перспективный материал для прозрачных проводящих электродов, а также компонентов фотоэлектрохимических солнечных элементов.

Традиционно индат магния получают твердофазным способом [14, 19, 22, 23, 28], однако существует ряд работ, в которых были использованы методы растворной химии: совместного осаждения [17], золь-гель [18, 29] и др. [20, 21]. Следует отметить, что литературные данные о возможности получения беспримесного индата магния достаточно противоречивы. Так, в ряде работ [22, 28, 29] показано, что даже длительный (>120 ч) высокотемпературный (>1200°C) отжиг смеси, состоящей из оксида (или карбоната) магния и оксида индия, не приводит к получению

однофазного порошка $MgIn_2O_4$. По-видимому, это связано с очень узкой областью гомогенности индата магния. По мнению авторов работы [17], данная шпинель существует в присутствии небольшого избыточного количества ионов магния. Авторы [29], в свою очередь, показали, что на фазовый состав примеси и ее количество в $MgIn_2O_4$, образующемся в результате отжига продуктов термолиза геля на основе нитратов магния и индия, существенно влияет тип и количество используемого органического "топлива".

В последние годы были опубликованы расчетно-теоретические работы по изучению фазовых переходов в $MgIn_2O_4$ [30], а также его механических [31] и термоэлектрических [32] свойств. С помощью метода Монте-Карло было предсказано [30], что на кривой теплоемкости шпинели должны существовать максимумы (при 310 и 1100 K), отвечающие перераспределению катионов Mg^{2+} и In^{3+} внутри октаэдрической и между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками. Экспериментальная проверка существования этих переходов путем измерения теплоемкости $MgIn_2O_4$ и сравнение полученных результатов с предсказанными представляют интересную научную задачу. В настоящей работе предложен способ получения шпинели $MgIn_2O_4$ и впервые представлены результаты измерения ее теплоемкости, а также результаты расчета термодинамических свойств в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез индата магния осуществляли в два этапа. Первый из них заключался в термическом разложении гелеобразного прекурсора, получаемого в результате выпаривания смеси водных растворов нитратов магния и индия с добавлением глицина и нитрата аммония, второй – в высокотемпературном отжиге полученного порошка.

В качестве исходных реактивов для получения растворов $Mg(NO_3)_2$ и $In(NO_3)_3$ использовали вчетверо разбавленную дистиллированной водой азотную кислоту (ГОСТ 11125-84, ос. ч. 18-4, $\omega(HNO_3) = 70\%$) и металлические магний (ГОСТ 804-93, марка "Мг 90", $\omega(Mg) = 99.90\%$) и индий (ГОСТ 10297-94, марка "Ин-0", $\omega(In) = 99.998\%$). К водному раствору $Mg(NO_3)_2$ и $In(NO_3)_3$ добавляли смесь глицина (ГОСТ 5860-75, х. ч., $\omega(NH_2CH_2COOH) = 99.8\%$) и нитрата аммония (ГОСТ 22867-77, х. ч., $\omega(NH_4NO_3) = 99.9\%$), а затем при температуре около 80–90°C выпаривали до гелеобразного состояния. Дальнейшее нагревание реакционной смеси приводило к ее воспламенению и разложению, в результате которого образовывался серо-коричневый порошок. Уравнение протекающей реакции можно записать следующим образом:

$$Mg(NO_3)_{2(р\text{-}р)} + 2In(NO_3)_{3(р\text{-}р)} + 2NH_2CH_2COOH_{(тв)} + 5NH_4NO_{3(тв)} = MgIn_2O_{4(тв)} + 4CO_{2(г)} + 10N_{2(г)} + 15H_2O_{(г)} + 8O_{2(г)}.$$

После охлаждения порошок-прекурсор в течение 0.5 ч размалывали в вибромельнице, а затем нагревали при температуре 1400°C в течение 8 ч. Полученный образец представлял собой белый тонкозернистый порошок.

Керамику для измерений получали методом холодного одноосного прессования. Предварительно перетертый под ацетоном и спрессованный под давлением ~200 МПа порошок $MgIn_2O_4$ спекали в платиновых тиглях при 1400°C в течение 8 ч. Плотность (ρ_{obs}) спеченных таблеток была определена геометрическим методом и выражена в процентах от теоретической (ρ_{XRD}) плотности.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брэгга–Брентано в CuK_α-излучении (λ = 1.5418 Å) с применением никелевого фильтра. Рентгенограммы регистрировали при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.0133° (время накопления 0.5 с/шаг). Полученные результаты обрабатывали с использованием программного обеспечения Bruker TOPAS.

Микроструктуру порошка индата магния исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на установке Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam. Содержание магния и индия в порошке определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (**РФС**) на приборе Спектроскан МАКС-GVM.

Температурную зависимость теплоемкости $C_{p,m}(T)$ $MgIn_2O_4$ исследовали в интервале температур 4.21–1346 K. Измерение теплоемкости методом релаксационной калориметрии (**РК**) проводили на автоматизированной установке Quantum Design PPMS-9. Образцами для исследований служила керамика в форме таблеток (~2 × 2 × 1 мм), имеющих плотность ~90% от теоретической. Измерения теплоемкости в интервале 4.21–70.7 K проводили с использованием криогенной смазки Apiezon N. По данным производителя, точность измерений теплоемкости в диапазоне от 2 до 300 K составляет ±5%.

Для измерения теплоемкости индата магния методом адиабатической калориметрии (**АК**) использовали автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (Россия). Предварительно установку калибровали путем измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2. Сравнение со справочными данными [33, 34] показало, что в интервале температур $79.3 \le T \le 351$ K отно-

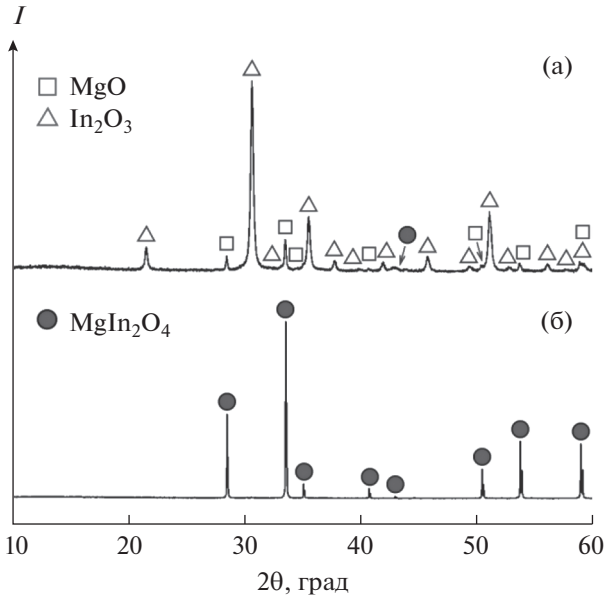


Рис. 1. Рентгенограммы порошков, полученных в результате разложения гелеобразного прекурсора (а); отжига порошка-прекурсора при температуре 1400°C в течение 8 ч (б).

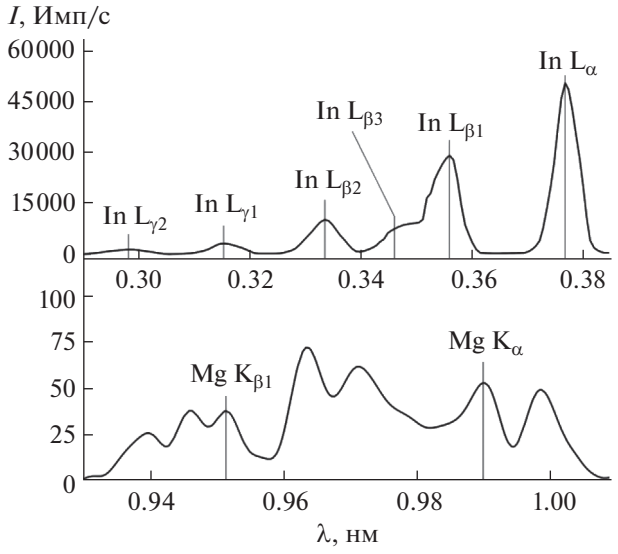


Рис. 2. Результаты РФС образца $MgIn_2O_4$.

сительные отклонения измеренных величин теплоемкости стандарта не превышали ±0.5%.

Теплоемкость $MgIn_2O_4$ при высоких температурах (316–1346 K) изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**). Измерения проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter в платиновом тигле в потоке аргона высокой чистоты (марка 5.5, ϕ(Ar) = 99.9995%). Перед измерением кривой теплоемкости образца проводили измерение теплоемкости стандарта (ω(α-Al_2O_3) = = 99.95%). Сравнение с литературными данными [35] показало, что в интервале 316–1346 K относительное отклонение измеренных величин теплоемкости для α-Al_2O_3 не превышает ±2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА синтезированных порошков приведены на рис. 1а, 1б. Анализ рентгенограммы порошка, полученного в результате термического разложения гелеобразного прекурсора (рис. 1а), показал, что он состоит из смеси двух кубических нанокристаллических фаз: In_2O_3 со структурой биксбиита (PDF № 01-071-2194) и MgO со структурой галита (PDF № 00-045-0946). Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются слабые широкие рефлексы, принадлежащие шпинели $MgIn_2O_4$ (PDF № 00-040-1402). Высокотемпературный отжиг полученного порошка привел к исчезновению рефлексов примесных фаз MgO и In_2O_3, а также к появлению рефлексов $MgIn_2O_4$ и росту их интенсивности (рис. 1б). Таким образом, можно утверждать, что в пределах точности рентгенофазового анализа порошок индата магния является однофазным. Синтезированный $MgIn_2O_4$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) имеет следующие параметры элементарной ячейки: a = = 0.88646 нм, V = 0.69660 $нм^3$, ρ_{XRD} = 6063 $кг/м^3$.

Результаты РФС (рис. 2) показали, что фактическое содержание металлов в полученном образце $MgIn_2O_4$ (9.19 мас. % Mg; 90.81 мас. % In) близко к теоретическому (9.57 мас. % Mg; 90.43 мас. % In).

Микрофотографии порошка индата магния, полученного после высокотемпературного отжига, показаны на рис. 3а, 3б. Можно отметить, что порошок обладает неоднородной микроструктурой. На микрофотографиях видны зерна $MgIn_2O_4$ с несовершенной октаэдрической огранкой, а также характерные для шпинелей скелетные формы роста. При этом на поверхности отдельных зерен $MgIn_2O_4$ размером ~2–3 мкм видны четкие треугольные ступени роста (рис. 3б).

Экспериментальная кривая теплоемкости $C_{p,m}(T)$ $MgIn_2O_4$, полученная в результате объединения данных РК (4.21–70.7 K), АК (79.3–351 K) и ДСК (316–1346 K), приведена на рис. 4. Как и в случае $MgGa_2O_4$ [5], явных аномалий, наличие которых характерно для фазовых превращений, на температурной кривой теплоемкости индата магния не наблюдается. Можно отметить, что на участке 300–315 K наблюдается едва заметное изменение наклона кривой $C_{p,m} = f(T)$ (вставка на рис. 4). Однако эта особенность, на наш взгляд, обусловлена разбросом экспериментальных точек и не может быть отнесена к фазовому переходу, предсказанному в [30].

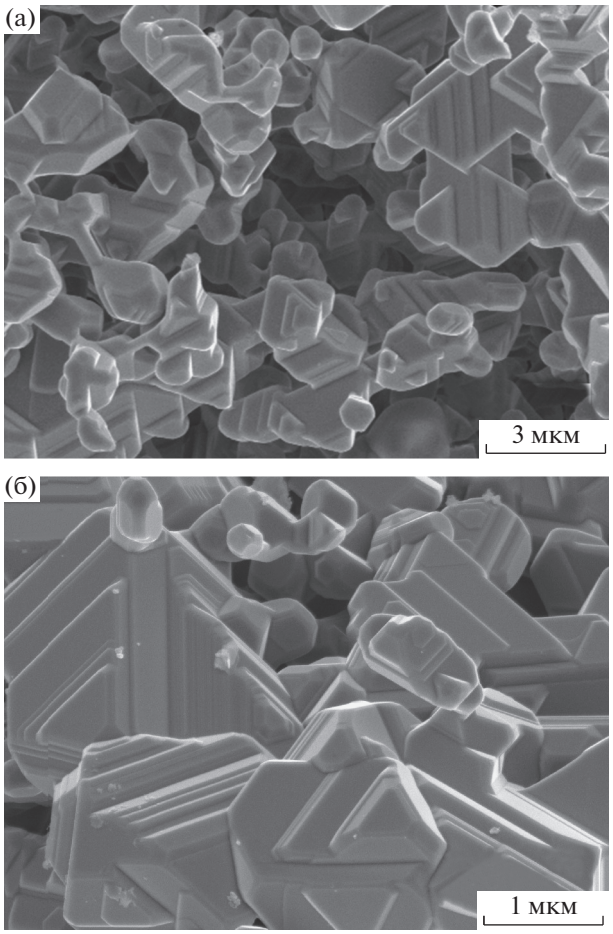


Рис. 3. Микроструктура порошка $MgIn_2O_4$: а – общий вид; б – увеличенный фрагмент, иллюстрирующий зерна порошка со ступенями роста.

Результаты измерений теплоемкости на участке 4.21–1346 K были аппроксимированы с помощью полиномов (1), (3) [36, 37] и двух линейных комбинаций ортонормированных полиномов (2) [38]:

$$C_{p,\,m}(T) = aT^3 + bT + cT^5 + dT^7 + eT^9, \qquad (1)$$

$$C_{p,\,m}(T) = \sum_{j=0}^{r} A_j U^j, \quad U = \ln\frac{T}{400}, \quad j = 0,1,2,\ldots,r, \qquad (2)$$

$$C_{p,\,m}(T) = k_0 + k_{\ln}\ln(T) + k_1T^{-1} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}, \qquad (3)$$

где $C_{p,\,m}(T)$ в Дж/(K моль); a, b, c, d, e, k_0, $k_{\ln}$, k_1, k_2, k_3 – коэффициенты полиномов (1) и (3); A_j – коэффициенты ортонормированного полинома (2), j – степень полинома. Найденные значения коэффициентов полиномов (1)–(3) приведены в табл. 1.

Поскольку экспериментальные значения $C_{p,\,m}$ в области очень низких температур не подчиняются кубическому закону, для экстраполяция температурной кривой теплоемкости к абсолютному нулю был выбран полином (1). Результаты аппроксимации теплоемкости $MgIn_2O_4$ в интервале температур 0–1346 K представлены в табл. 2

Таблица 1. Коэффициенты полиномов (1)–(3)

Параметр	Величина параметра
Полином (1) 0–17 K	
a, Дж/(K^4 моль)	1.59157×10^{-4}
b, Дж/(K^2 моль)	2.18393×10^{-4}
c, Дж/(K^6 моль)	2.31205×10^{-8}
d, Дж/(K^8 моль)	8.99083×10^{-10}
e, Дж/(K^{10} моль)	-1.59671×10^{-12}
Полином (2.1) 17–55 K	
A_0, Дж/(K моль)	-2.65497×10^4
A_1, Дж/(K моль)	-8.21678×10^4
A_2, Дж/(K моль)	-1.10127×10^5
A_3, Дж/(K моль)	-8.37219×10^4
A_4, Дж/(K моль)	-3.95192×10^4
A_5, Дж/(K моль)	-1.18622×10^4
A_6, Дж/(K моль)	-2.21103×10^3
A_7, Дж/(K моль)	−233.979
A_8, Дж/(K моль)	−10.7635
Полином (2.2) 55–325 K	
A_0, Дж/(K моль)	153.407
A_1, Дж/(K моль)	50.0867
A_2, Дж/(K моль)	−38.4311
A_3, Дж/(K моль)	−87.1444
A_4, Дж/(K моль)	−187.238
A_5, Дж/(K моль)	−178.058
A_6, Дж/(K моль)	−73.1626
A_7, Дж/(K моль)	−10.9788
Полином (3) 325–1346 K	
k_0, Дж/(K моль)	−155.375
k_{ln}, Дж/(K моль)	42.9802
k_1, Дж/моль	5.06656×10^4
k_2, (Дж K)/моль	-1.54881×10^7
k_3, (Дж K^2)/моль	1.35506×10^9

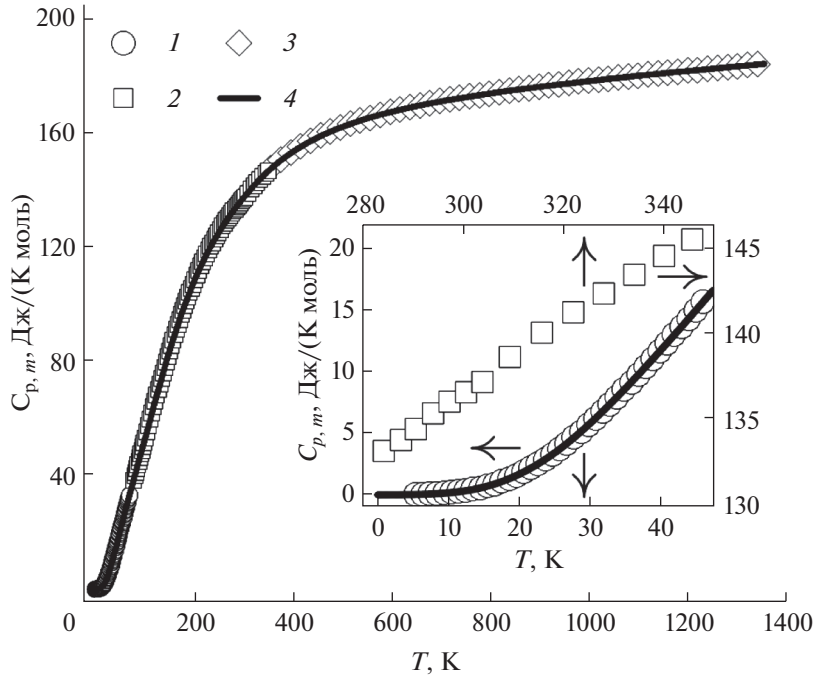


Рис. 4. Теплоемкость $MgIn_2O_4$ в интервале от 0 до 1346 K: *1*, *2*, *3* – экспериментальная зависимость, полученная методами РК, АК, ДСК; *4* – кривая $C_{p,m}(T)$, полученная с помощью аппроксимирующих полиномов (1)–(3). На вставке показаны участки кривой теплоемкости в интервалах от 0 до 47 K и от 280 до 350 K.

и в виде графика приведены на рис. 4. Относительное отклонение рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных ($\delta C_{p,m}$, %) не превышает погрешности измерений теплоемкости. Максимальное значение $\delta C_{p,m}$ в изученном интервале температур составило 1.02% (при 4.21 K) при среднем отклонении 0.10%.

С использованием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ и $C_{p,m}/T = f(T)$ были рассчитаны температурные зависимости следующих термодинамических функций: приращения энтальпии $\Delta_0^T H_m^\circ(T)$ и энтропии $\Delta_0^T S_m^\circ(T)$. Функция $\Phi_m^\circ(T)$ была рассчитана по формуле: $\Phi_m^\circ(T) = -\Delta_0^T H_m^\circ(T)/T + \Delta_0^T S_m^\circ(T)$. Результаты этих вычислений приведены в табл. 2. Значения стандартных термодинамических функций при 298.15 K составляют: $C_{p,m}^\circ$ (298.15 K) = = 136.53 ± 0.68 Дж/(К моль); S_m° (298.15 K) = 133.92 ± ± 0.67 Дж/(К моль); $H_m^\circ(298.15\text{ K}) - H_m^\circ(0)$ = 22295 ± ± 110 Дж/моль; Φ_m° (298.15 K) = = 59.14 ± ± 0.30 Дж/(К моль).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микрокристаллический индат магния получен комбинированием метода глицин-нитратного горения геля с высокотемпературным отжигом. Установлено, что в пределах точности РФА примесные фазы в порошке шпинели отсутствуют, а соотношение металлов близко к стехиометрическому. Впервые с помощью комплекса калориметрических методов исследована зависимость теплоемкости индата магния от температуры. Экспериментально показано, что аномалии, характерные для фазовых переходов, на кривой теплоемкости отсутствуют. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $MgIn_2O_4$ и определено значение его абсолютной энтропии при T = 298.15 K.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 20-73-00241).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции $MgIn_2O_4$

T, K	$C_{p,m}$, Дж/(К моль)	$\Delta_0^T H_m^\circ(T)$, Дж/моль	$\Delta_0^T S_m^\circ(T)$, Дж/(К моль)	Φ_m°, Дж/(К моль)
1	*0.00037757*	0.00014899	0.00027145	0.00012246
5	0.021126	0.027701	0.0077476	0.0022075
10	0.17105	0.42231	0.056806	0.014575
15	0.65022	2.2787	0.20096	0.049047
20	1.7319	7.9471	0.51969	0.12233
30	5.9458	44.136	1.9297	0.45849
40	11.987	132.94	4.4427	1.1192
50	18.695	286.01	7.8306	2.1104
60	25.487	507.04	11.842	3.3910
70	32.213	795.85	16.280	4.9111
80	38.583	1150.0	21.001	6.6250
90	44.835	1567.1	25.906	8.4933
100	51.142	2046.9	30.955	10.486
120	63.927	3197.5	41.409	14.763
140	76.407	4602.0	52.209	19.338
160	87.963	6247.6	63.179	24.131
180	98.265	8112.1	74.147	29.080
200	107.24	10169	84.977	34.130
220	114.99	12394	95.571	39.236
240	121.65	14762	105.87	44.362
260	127.42	17254	115.84	49.479
280	132.46	19854	125.47	54.565
300	136.92	22548	134.76	59.603
350	146.33	29639	156.61	71.924
400	153.18	37136	176.62	83.778
500	161.95	52934	211.83	105.97
600	167.26	69413	241.86	126.18
700	170.91	86331	267.94	144.61
800	173.71	103568	290.95	161.49
900	176.03	121057	311.55	177.04
1000	178.05	138763	330.20	191.44
1100	179.90	156662	347.26	204.84
1200	181.61	174738	362.98	217.37
1300	183.22	192980	377.58	229.14
1346	183.94	201425	383.97	234.32

Курсивом выделены значения, полученные экстраполяцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschle C., Schreuer J., Galazka Z.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 065111. https://doi.org/10.1063/1.5037786
2. *Hirschle C., Schreuer J., Galazka Z. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 886. 161214. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161214
3. *van der Laag N.J., Snel M.D., Magusin P.C.M.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 4. P. 2417. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.06.001
4. *Wilkerson K.R., Smith J.D., Sander T.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 859. https://doi.org/10.1111/jace.12125
5. *Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 641. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.08.015
6. *Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 851. [*Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Smirnova M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 957.] https://doi.org/10.1134/S0036023621070068

7. *Galazka Z.* Transparent Semiconducting Oxides: Bulk Crystal Growth and Fundamental Properties. N.Y.: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020.
8. *Galazka Z., Klimm D., Irmscher K. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. P. 1455. https://doi.org/10.1002/pssa.201431835
9. *Galazka Z., Ganschow S., Schewski R. et al.* // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022512. https://doi.org/10.1063/1.5053867
10. *Glazunov I.V., Malyarevich A.M., Yumashev K.V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 557. P. 120627. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120627
11. *Wang L., Gong W., Wang S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. P. 3321. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02246.x
12. *Shen T.D., Feng S., Tang M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263115. https://doi.org/10.1063/1.2753098
13. *Uberuaga B.P., Tang M., Jiang C. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8750. https://doi.org/10.1038/ncomms9750
14. *Tang M., Valdez J.A., Wang Y. et al.* // Scripta Mater. 2016. V. 125. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.009
15. *Schlegel N., Ebert S., Mauer G. et al.* // J. Therm. Spray Tech. 2015. V. 24. P. 144. https://doi.org/10.1007/s11666-014-0138-6
16. *Ebert S., Mücke R., Mack D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 3335. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.021
17. *Покровский Б.И., Гапеев А.К., Горяга А.Н. и др.* // Ферримагнетизм. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. С. 137.
18. *Surble S., Baldinozzi G., Simeone D. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2008. V. 266. P. 3002. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.153
19. *Moriga T., Sakamoto T., Sato Y. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 206. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8036
20. *Dali S.E., Chockalingam M.J.* // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 70. P. 73. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00466-1
21. *Dali S.E., Jayachandran M.J., Chockalingam M.J.* // J. Mater. Sci. Lett. 1999. V. 18. P. 915. https://doi.org/10.1023/A:1006625000253
22. *Biswas K., Varadaraju U.V.* // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. P. 659. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.11.003
23. *Ueda N., Omata T., Hikuma N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. 1954. https://doi.org/10.1063/1.108374
24. *Tanji H., Kurihara N., Yoshida M.* // J. Mater. Sci. Lett. 1994. V. 13. P. 1673. https://doi.org/10.1007/BF00451735
25. *Miyakawa M., Noshiro R., Ogawa T. et al.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 2112. https://doi.org/10.1063/1.1418425
26. *Muranaka S., Shigematu T.* // J. Jpn. Soc. Powder Metall. 2002. V. 47. P. 375. https://doi.org/10.2497/jjspm.47.375
27. *Moses Ezhil Raj A., Subramanian B., Senthilkumar V. et al.* // Physica E. 2008. V. 40. P. 467. https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.07.004
28. *Kimizuka N., Brown F., Flores M.J.R.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 150. P. 276. https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8591
29. *Surble S., Gosset D., Dolle M. et al.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.004
30. *Seko A., Yuge K., Oba F. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 184117. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.184117
31. *Bouhemadou A., Khenata R., Zerarga F.* // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 56. P. 1. https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00003-1
32. *Mahmood Q., Hassan M., Algrafy E. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109481. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109481
33. *Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Taymasova S.T. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 195. https://doi.org/10.1021/je100658y
34. *Стрелков П.Г., Склянкин А.А.* // Прикл. мех. и техн. физика. 1960. № 2. С. 100.
35. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. P. 1441. https://doi.org/10.1063/1.555931
36. *Majzlan J., Navrotsky A., Woodfield B.F. et al.* // J. Low Temp. Phys. 2003. V. 130. P. 69. https://doi.org/10.1023/a:1021897402158
37. *Richet P., Fiquet G.* // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. P. 445. https://doi.org/10.1029/90JB02172
38. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* // Геохимия. 1979. № 6. С. 829.

EDN: GMJDRW
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1134–1145

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$: M И $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$: M (M = Tb, Bi), ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2022 г. Н. И. Стеблевская[a], *, М. В. Белобелецкая[a], М. А. Медков[a], Д. Х. Шлык[a]

[a] *Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия*

**e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2021 г.
После доработки 03.03.2022 г.
Принята к публикации 04.03.2022 г.

Синтез ортоборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$, а также метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$, $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ ($x = 0.005$, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, $y = 0.005$, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075) проведен экстракционно-пиролитическим методом при более низких температурах и меньшем времени по сравнению с другими известными способами. Соединения исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции. Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава. При допировании ионами Tb^{3+} или Bi^{3+}, как и совместно Tb^{3+} и Bi^{3+}, структуры орторомбической модификации арагонита для ортоборатов и моноклинной модификации α-типа для метаборатов сохраняются. При этом допирование ионом-активатором Eu^{3+} и ионами-сенсибилизаторами Tb^{3+} или Bi^{3+} приводит к некоторому изменению параметров кристаллических ячеек. Соединения показывают интенсивную люминесценцию в области 400–750 нм. Характер спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{ex} = 615$ нм), а также спектров люминесценции иона Eu^{3+} (положение полос переходов $^5D_0$–^7F_j ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и распределение интенсивностей по полосам) при одинаковых длинах волн возбуждения (λ_{ex}) в рядах ортоборатов или метаборатов при изменении концентрации допирующих ионов Tb^{3+} или Bi^{3+} остается неизменным, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+}. Введение иона Tb^{3+} и дальнейшее повышение его концентрации приводят к снижению люминесценции всех люминофоров. При добавлении иона Bi^{3+} до 5 мол. % в ортобораты $La_{0.95-x}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что может быть связано с возможностью передачи энергии от Bi^{3+} к Eu^{3+}. Уменьшение интегральной интенсивности люминесценции в метаборатах при введении допирующих ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} можно объяснить отличительными особенностями их кристаллической структуры.

Ключевые слова: бораты лантана, европий, тербий, висмут, допирование, пиролиз, люминесценция
DOI: 10.31857/S0044457X22080268

ВВЕДЕНИЕ

Бораты лантана состава $LaBO_3$ и $La(BO_2)_3$, легированные оптически активными редкоземельными элементами и обладающие высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, являются высокоэффективными люминофорами, интерес к которым не ослабевает и в настоящее время [1–16]. Такие светоизлучающие люминофоры используют в качестве светодиодных источников белого света в осветительных системах с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, оптоволокне, датчиках температуры и флуоресцентных лампах. В качестве активаторов в люминофорах используют ионы Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+} и Ce^{3+}, имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1–4, 6–13]. Для повышения интенсивности люминесценции в люминофор добавляют ион-сенсибилизатор, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения [14–26].

Явление передачи энергии используется не только для улучшения люминесцентных характеристик люминофоров, но и для расширения спектра возбуждения иона-активатора за счет передачи энергии от иона-сенсибилизатора, имею-

щего обычно более интенсивное поглощение на определенной длине волны по сравнению с ионом-активатором [14, 18, 20]. Так, ионы тербия Tb^{3+}, имея большой квантовый выход зеленой люминесценции в области 545 нм, могут усиливать излучение других оптически активных ионов, таких как Sm^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+} [10, 12, 14, 16–20]. Кроме того, в совместно легированных ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} люминофорах может наблюдаться как зеленая люминесценция иона Tb^{3+}, так и красная люминесценция иона Eu^{3+} при длинах волн возбуждения иона Tb^{3+} [16, 18, 20]. При этом люминесценцию можно регулировать по цвету, меняя соотношение Tb^{3+}/Eu^{3+} и длину волны возбуждающего света.

Помимо некоторых ионов РЗЭ ион непереходного металла Bi^{3+}, имея близкий к лантаноидам ионный радиус и поглощая в УФ-области при 260–300 нм, может быть эффективным сенсибилизатором люминесценции как иона Tb^{3+}, так и иона Eu^{3+} в люминофорах [21–26]. В этом случае также можно регулировать люминесценцию люминофора, меняя соотношение элементов и длину волны возбуждения. Известны допированные ионом Bi^{3+} метабораты РЗЭ, имеющие интенсивную управляемую люминесценцию [21, 22, 26]. Сообщается о совместно допированных ионами Eu^{3+}/Tb^{3+} и содержащих ион Bi^{3+} боратах иттрия YBO_3 и иттрия-гадолиния $(Y,Gd)BO_3$, варьирование концентраций Eu^{3+} и Tb^{3+} в которых позволило получить интенсивную люминесценцию, возбуждаемую УФ-светом с длиной волны 254 нм, что указывает на возможное применение люминофоров в люминесцентных лампах [25]. Висмут в качестве добавки вводят в процессе получения метаборатов РЗЭ с целью повышения устойчивости этих соединений [27].

Динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы орто- или метабораты лантана и легированных другими ионами, продолжается [2, 4–7]. Это связано прежде всего с влиянием на люминесцентные характеристики люминофоров ряда факторов: морфологии, размера частиц, соотношения концентрации легирующих ионов, что во многом определяется используемым методом синтеза люминофора. При этом следует учитывать также и экономичность метода получения материала.

Метод твердофазного синтеза является одним из первых и сводится к одной основной схеме, включающей тщательное измельчение и смешивание в стехиометрическом соотношении исходных оксидов бора B_2O_3 или борной кислоты H_3BO_3, оксида лантана La_2O_3 (при легировании боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла) с дальнейшим прокаливанием при температуре 700–1100°C в течение 7–15 ч [1, 2, 15, 21, 24, 25]. Для модифицирования метода с целью достижения фазовой однородности используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [5], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500°C в течение 2–3 ч [2], механохимическую активацию смеси исходных оксидов [6] и т.п.

Растворные методы синтеза, такие как гидротермальный и золь-гель, дают возможность контролировать морфологию и микроструктуру и получать соединения высокой чистоты [7, 8, 26, 28]. В гидротермальном методе после полного гомогенного перемешивания водных растворов нитратов или других солей Eu(III) и Tb(III) и оксида бора B_2O_3 для получения осадка добавляют раствор аммиака [28]. Конечный порошковый продукт после выдержки в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210°C в течение 12 ч промывают, сушат в печи при 80°C и прокаливают в муфельной печи 4 ч при 700°C. Для осаждения иногда используют органические растворители, например, ацетон [9]. Золь-гель метод обеспечивает высокую кристалличность и малые размеры частиц синтезированных люминофоров на основе боратов РЗЭ [7, 26]. В растворе, содержащем соли РЗЭ, гидроксикарбоновые кислоты (лимонную или винную) и этиленгликоль, происходит внедрение соли РЗЭ в структуру геля, образующегося при комплексообразовании этиленгликоля с лимонной или винной кислотой. В некоторых случаях этиленгликоль не добавляют [8]. Полученный прекурсор после длительного нагревания (~24 ч) при 80°C подвергают термическому разложению при 800–1000°C на воздухе в течение 3–4 ч [7, 8, 26].

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза состоит из большого числа длительных стадий, требует высоких температур и измельчения конечных продуктов и не позволяет получать однофазные материалы, что отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы лишены некоторых из указанных недостатков, в частности, проводятся при более низких температурах и позволяют получать материалы с высокой фазовой однородностью. Используемый метод определяет состав, структуру, размеры частиц получаемого материала и, как следствие, его функциональные свойства, а также технологичность процесса получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остаются актуальной задачей.

В настоящей работе изучена возможность синтеза боратов лантана, совместно легированных

ионами Eu^{3+}, Tb^{3+} и Bi^{3+}, не используемым ранее экстракционно-пиролитическим методом и исследованы состав и спектрально-люминесцентные характеристики полученных люминофоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза боратов лантана $LaBO_3$: Eu и $La(BO_2)_3$: Eu, совместно допированных ионами Tb^{3+} и Bi^{3+}, использовали органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана, европия, тербия, висмута. Экстракцию РЗЭ проводили из водных нитратных растворов, содержащих 0.012 моль/л La^{3+}, 6.6×10^{-3} моль/л Eu^{3+}, 6.3×10^{-3} моль/л Tb^{3+}, смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Значение pH водной фазы (7.0–7.5), необходимое для получения насыщенных металлами органических фаз, создавали добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Висмут из нитратного раствора 9.6×10^{-3} моль/л Bi^{3+} экстрагировали 0.45 М раствором три-*н*-октиламина в бензоле. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией таким же раствором три-*н*-октиламина из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы в отношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Южная Корея). Количественный состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенофлюоресцентным методами анализа. При синтезе соединений $LaBO_3$ и $La(BO_2)_3$ мольные отношения La : B в смешиваемых экстрактах составляли 1 : 1.2 и 1 : 4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили определенные количества экстрактов, содержащих европий, тербий и висмут в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при 60–80°C до образования паст, которые подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) в CuK_α-излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали в одинаковых условиях при 300 K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 $см^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционно-пиролитический (**ЭП**) метод позволяет с большой точностью вводить легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов и, меняя температуру и время процесса пиролиза, влиять на состав, размеры частиц, структуру и свойства функционального материала [29, 30]. Ранее нами показана перспективность использования экстракционно-пиролитического метода для синтеза ортобората лантана $LaBO_3$ и метабората лантана α-$La(BO_2)_3$, в том числе допированных ионами Eu^{3+} [31]. При этом повышение температуры пиролиза прекурсоров от 550 до 900°C приводит к образованию $LaBO_3$ сначала в виде смеси орторомбической фазы арагонита и высокотемпературной моноклинной фазы, а затем в виде индивидуальной орторомбической фазы арагонита (пр. гр. $P2_1/m$, (11), $a = 5.872$, $b = 8.257$, $c = 5.107$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 90°$, $\gamma = 90°$, $Z = 4$) [7]. Температура перехода в индивидуальную фазу арагонита при использовании ЭП-метода снижается по сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000°C [2, 6, 8, 15], а по сравнению с золь-гель методом с 900°C [7] до 650–750°C [31]. Образование кристаллической моноклинной модификации метабората лантана α-$La(BO_2)_3$ (пр. гр. $C2/c$, (15), $a = 7.956$, $b = 8.161$, $c = 6.499$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 93.63°$, $\gamma = 90°$, $Z = 4$) в ЭП-методе, как показано нами в [31], происходит также при более низкой температуре (800°C). При допировании ионами Eu^{3+} ортобораты состава $La_{1-x}Eu_xBO_3$ ($x = 2.5$, 5, 7.5 мол. %), как и метабораты состава $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ (2.5, 5, 7.5 мол. %), кристаллизуются в фазах арагонита и моноклинной модификации α-типа соответственно [31].

Для дополнительного допирования ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} использовали ортоборат состава $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и метаборат состава $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$, которые показывают, согласно данным [31], наиболее интенсивную люминесценцию с максимумом в области ~615 нм. При добавлении в состав $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ ионов Tb^{3+} или Bi^{3+}, как и совместно Tb^{3+} и Bi^{3+}, структура арагонита, как видно на дифрактограммах полученных соединений, также сохраняется (рис. 1, кривые *1*, *2*) [31]. Следует отметить, что как и в случае с $LaBO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ [30], для совместно допированных ЭП-методом ортоборатов лантана $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ ($x = 0.005$, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075), а также $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ ($y = 0.005$, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075) сохраняется температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются орторомбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 650–750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита. Известно, что бораты $EuBO_3$ и $TbBO_3$ кристаллизуются в структуре ватерита [2, 6, 7]. В этом

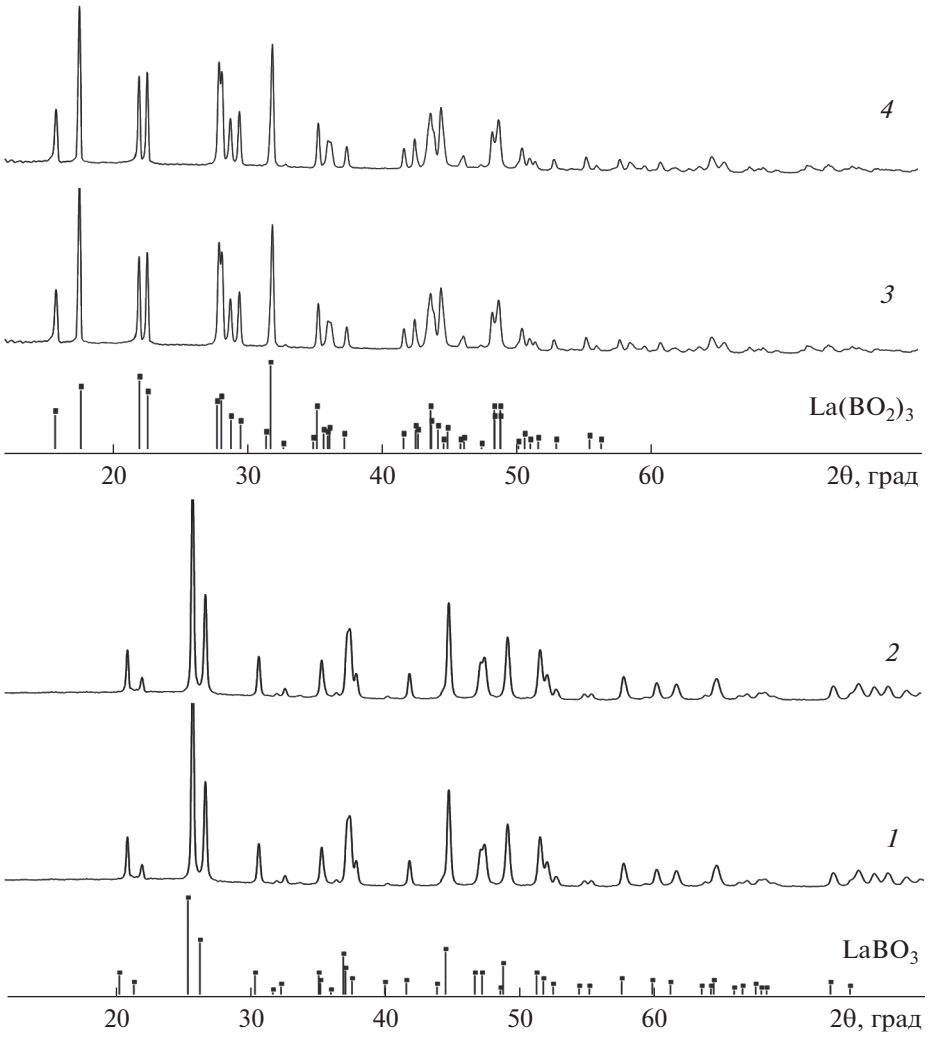


Рис. 1. Дифрактограммы: *1* – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, *2* – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$, *3* – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$, *4* – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$.

случае ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} координированы восемью ионами кислорода [4, 8, 28], в то время как в структуре арагонита $LaBO_3$ ион La^{3+} координирован девятью ионами кислорода [2, 6, 7]. Тем не менее при введении в состав $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ как ионов Tb^{3+}, так и ионов Bi^{3+} или Tb^{3+} + Bi^{3+} структура арагонита остается неизменной, что свидетельствует о замещении иона La^{3+} в решетке $LaBO_3$ указанными ионами. Дифрактограммы образцов соединений не содержат никаких примесных пиков, а имеющие близкие ионные радиусы замещающие ионы не влияют на кристаллическую структуру. Следует отметить, что в пределах используемых в настоящей работе концентраций допирующих ионов Eu^{3+}, Tb^{3+} и Bi^{3+} происходит заместительное легирование $LaBO_3$ с сохранением фазы арагонита (для $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ этот факт отмечался ранее в работе [31]). В то время как в работах [9, 11, 28] обнаружено, что при больших концентрациях ионов-активаторов (>15%) помимо заместительного происходит интерстициальное легирование арагонита $LaBO_3$ с появлением характерной для $EuBO_3$ и $TbBO_3$ фазы ватерита.

Введение в метаборат $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ добавок Tb^{3+} или Bi^{3+} и Tb^{3+} + Bi^{3+} в тех же соотношениях, что и для ортобората $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$, также не приводит к изменению кристаллической структуры моноклинной модификации α-типа (рис. 1, кривые *3*, *4*) [31], образование которой в метаборатах с ионами-сенсибилизаторами начинается в ЭП-методе при 700°C, а заканчивается при 800°C, как и для метаборатов α-$La(BO_2)_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ [31].

Следует ожидать, что при сохранении структуры в случае допирования боратов $LaBO_3$ и $La(BO_2)_3$ ионом-активатором Eu^{3+} и ионами-сенсибилизаторами Tb^{3+} или Bi^{3+} параметры кри-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава

Фазовый состав	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α	β	γ	*wRp*, %
$LaBO_3$: Eu 2.5%	5.876(2)	8.248(2)	5.102(1)	90	90	90	3.54
$LaBO_3$: Eu 5%	5.858(2)	8.229(2)	5.100(1)	90	90	90	2.98
$LaBO_3$: Eu 7.5%	5.852(2)	8.212(2)	5.097(1)	90	90	90	3.71
$LaBO_3$: Eu 10%	5.848(2)	8.202(2)	5.094(1)	90	90	90	3.12
$LaBO_3$: Eu 5% + 5% Tb	5.8343(3)	8.1816(3)	5.0823(2)	90	90	90	7.81
$LaBO_3$: Eu 5% + 2.5% Bi	5.8500(4)	8.2081(6)	5.0920(3)	90	90	90	6.51
$LaBO_3$: Eu 5% + 2.5% Bi + 2% Tb	5.841(1)	8.210 (2)	5.089(1)	90	90	90	8.21
$LaBO_3$: Eu 5% + 2% Tb + 5% Bi	5.838(1)	8.215(2)	5.087(1)	90	90	90	7.45
$La(BO_2)_3$: Eu 5%	7.9425(3)	8.1529(3)	6.4807(2)	90	93.560(3)	90	3.36
$La(BO_2)_3$: Eu 5% + 2%Tb	7.9287(2)	8.1393(2)	6.4587(2)	90	93.531(2)	90	2.23
$La(BO_2)_3$: Eu 5% + 2.5% Bi	7.9399(2)	8.1496(2)	6.4787(2)	90	93.555(2)	90	3.21
$La(BO_2)_3$: Eu 5% + 2%Tb + 2.5%Bi	7.9383(2)	8.1480(2)	6.4664(1)	90	93.521(2)	90	2.84

сталлических ячеек будут изменяться, так как указанные ионы хоть и незначительно, но отличаются значениями ионных радиусов (La^{3+} – 0.114 пм, Eu^{3+} – 0.107 пм, Tb^{3+} – 0.104 пм, Bi^{3+} – 0.103 пм [7, 10, 12]. В табл. 1 для примера приведены параметры ячеек некоторых из полученных соединений. Как видно из табл. 1, при замещении иона La^{3+} в ортоборате $LaBO_3$ и метаборате $La(BO_2)_3$ ионами Eu^{3+}, имеющими меньший ионный радиус, чем у La^{3+}, параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются. Аналогичная зависимость прослеживается при дальнейшем допировании $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} с меньшими, чем у La^{3+}, и примерно сравнимыми с Eu^{3+} ионными радиусами.

Результаты ИК-спектроскопического исследования полученных ранее ЭП-методом ортоборатов $LaBO_3$, $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и метаборатов $La(BO_2)_3$, $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ подробно рассмотрены в [31]. При легировании $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ ионами Tb^{3+} или Bi^{3+} изменений в ИК-спектрах соединений не наблюдается (табл. 2). В ИК-спектрах орторомбической фазы арагонита $LaBO_3$ и $LaBO_3$ с ионами-активаторами Eu^{3+}, Tb^{3+} или Bi^{3+} проявляются интенсивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных $[BO_3]^{3-}$-групп, при 1400–550 $см^{-1}$ [9, 11, 31, 32]. В области 1250–1400 $см^{-1}$ присутствуют полосы асимметричных (ν_3) (B–O) и деформационных δ(B–O) колебаний в $[BO_3]^{3-}$-группах. Слабые полосы поглощения при ~592 и ~613 $см^{-1}$ отвечают внутриплоскостным (ν_4), а интенсивная полоса при ~719 $см^{-1}$ – внеплоскостным (ν_2) колебаниям связей B–O, полоса при ~941 $см^{-1}$ (ν_1) связана с симметричными колебаниями B–O в $[BO_3]^{3-}$-группах.

В ИК-спектрах образцов метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$, а также $La_{0.95}Eu_{0.05-x}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ проявляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических групп $[BO_4]^{5-}$ и тригональных групп $[BO_3]^{3-}$, из которых построена кристаллическая структура моноклинной фазы метабората (табл. 2) [5, 8, 10, 32]. Полосы поглощения в области 1400–1150 $см^{-1}$ (ν_3), ~806 $см^{-1}$ (ν_2), ~580 $см^{-1}$ (ν_1) относятся к колебаниям B–O тригональных $[BO_3]^{3-}$-групп, две интенсивные полосы при ~964 и ~895 $см^{-1}$ – к симметричным колебаниям B–O (ν_1) тригональных $[BO_3]^{3-}$-групп и колебаниям B–O (ν_2) тетраэдрических $[BO_4]^{5-}$-групп. В области 1085–1045 $см^{-1}$ наблюдаются полосы симметричных колебаний B–O (ν_1) тетраэдрических $[BO_4]^{5-}$-групп, в интервале 675–610 $см^{-1}$ – полосы асимметричных колебаний (ν_3), а при 580–500 $см^{-1}$ – ν_4-колебания тетраэдрических $[BO_4]^{5-}$-групп.

Ранее нами в работе [31] отмечалось, что спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} в ортоборатах $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и метаборатах $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ при возбуждении светом с длиной волны λ_{em} = = 615 нм (максимум люминесценции иона Eu^{3+}) идентичны. При введении в состав указанных соединений добавок как ионов-сенсибилизаторов Tb^{3+} или Bi^{3+}, так и совместно Tb^{3+} и Bi^{3+} спектры возбуждения люминесценции (λ_{em} = 615 нм) образцов, полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров, в ряду ортоборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ или в ряду метаборатов

Таблица 2. Важнейшие колебательные частоты ($см^{-1}$) в ИК-спектрах допированных ортоборатов и метаборатов лантана

$LaBO_3$ $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$: Tb $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$: Bi $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$: Tb + Bi	$La(BO_2)_3$ $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$: Tb $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$: Bi $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$: Tb + Bi	Отнесение
1462	1458	
1377	1375	$\nu_{3\ as}(B{-}O) + \delta(B{-}O)\ BO_3^-$
1296	1209	
1271	1171	
	1082	$\nu_{1\ s}(B{-}O)\ BO_4^-$
	1047	
941	964	$\nu_{1\ s}(B{-}O)\ BO_3^-$
	894	$+ \nu_2(B{-}O)\ BO_4^-$
719	806	$\nu_2(B{-}O)\ BO_3^-$
	673	$\nu_{3\ as}(B{-}O)\ BO_4^-$
613	619	$+ \nu_4(B{-}O)\ BO_3^-$
592		
	581	$+ \nu_{1\ s}(B{-}O)\ BO_3^-$
	528	
	494	$+ \nu_4(B{-}O)\ BO_4^-$
462		

$La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ не изменяются. На рис. 2а для примера приведен спектр возбуждения люминесценции (λ_{em} = 615 нм) ортобората $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$. Интенсивная широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции при 260–275 нм, регистрируемая при возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} (λ_{em} = 615 нм, рис. 2а), характерна для перехода с заполненной 2*p*-оболочки O^{2-} на частично заполненную 4*f*-оболочку Eu^{3+} (полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) [30, 31, 33]. Уширение указанной полосы в данном случае по сравнению с узкими полосами в спектрах возбуждения люминесценции оксида европия Eu_2O_3 свидетельствует об участии $[BO_3]^{3-}$- и $[BO_4]^{5-}$-групп в передаче энергии иону Eu^{3+} в боратах европия [30, 33]. Следует отметить, что в спектрах возбуждения люминесценции соединений, содержащих ион Bi^{3+}, в области длин волн 230–280 нм может наблюдаться широкая интенсивная полоса с максимумом при ~262 нм перехода $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в ионе Bi^{3+} [21, 24, 26]. Как видно на рис. 2а, при добавлении к $La_{0.93}Eu_{0.05}Tb_{0.02}BO_3$ ионов Bi^{3+} наблюдается сдвиг полосы от λ_{max} = 273 нм (рис. 2а, кривая *1*) в коротковолновую область (рис. 2а, кривые *2* и *3*). При этом увеличение концентрации Bi^{3+} в соединении $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ в 2 раза (y = = 0.025 и 0.05) приводит к незначительному сдвигу этой полосы снова в длинноволновую область (λ_{max} = 262 и 264 нм соответственно, рис. 2а, кривые *2* и *3*). Этот факт коррелирует с данными параметров элементарной ячейки. Как видно из табл. 2, при введении в состав $La_{0.93}Eu_{0.05}Tb_{0.02}BO_3$ ионов Bi^{3+} пара-

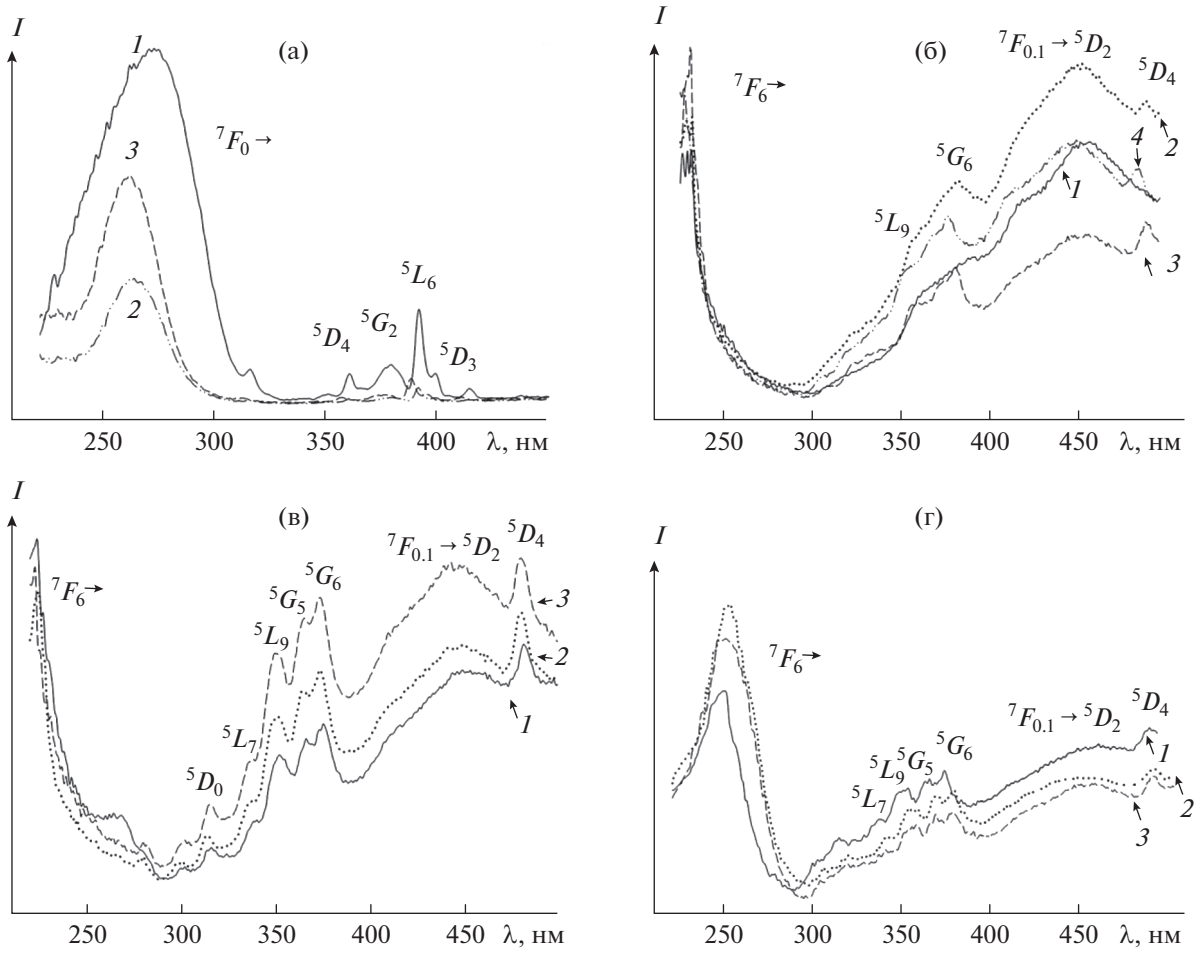


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции: а – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ (*1* – $y = 0$, *2* – 0.025, *3* – 0.05), $\lambda_{em} = 615$ нм, б – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ (*1* – $x = 0$, *2* – 0.01, *3* – 0.025, *4* – 0.05), $\lambda_{em} = 545$ нм, в – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$ (*1* – 0.01, *2* – 0.025, *3* – 0.05), $\lambda_{em} = 545$ нм, г – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ (*1* – 0.005, *2* – 0.025, *3* – 0.05), $\lambda_{em} = 545$ нм.

метры элементарной ячейки увеличиваются, а при увеличении концентрации Bi^{3+} уменьшаются. Ранее нами в работе [31] отмечался подобный сдвиг полосы переноса заряда в длинноволновую область при увеличении концентрации иона Eu^{3+} в ортоборатах состава $La_{1-x}Eu_xBO_3$. Как видно из табл. 2, расчеты параметров элементарных ячеек показали, что увеличение концентрации иона Eu^{3+} в указанных соединениях также приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, а значит, к уменьшению расстояния между ионами Eu^{3+}–O^{2-} и, как следствие, к уменьшению разницы между электроотрицательностью данных ионов [9, 12, 31, 33].

Отмеченная выше корреляция сдвига полосы в области длин волн ~260 нм в спектре возбуждения люминесценции ортоборатов $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ в длинноволновую область при увеличении концентрации ионов Bi^{3+} наблюдается также в спектре возбуждения метаборатов $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ (рис. 2г): полоса перехода для соединений состава $La_{0.925}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_{0.005}(BO_2)_3$, $La_{0.905}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_{0.025}(BO_2)_3$ и $La_{0.88}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_{0.05}(BO_2)_3$ сдвигается от 250 до 253 и 260 нм соответственно.

В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов и метаборатов (рис. 2г), регистрируемых при $\lambda_{em} = 545$ нм и содержащих ион Bi^{3+}, в области длин волн 230–280 нм присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом при ~262 нм, которая может быть отнесена, как отмечалось выше, к переходу $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ в ионе Bi^{3+} [21, 24, 26]. Интенсивность данной полосы увеличивается при повышении концентрации Bi^{3+} (рис. 2а). При этом в области ниже 260 нм на эту полосу накладывается менее интенсивная полоса при ~235 нм перехода $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ в ионе Tb^{3+} (рис. 2г), которая явно проявляется при $\lambda_{em} = 545$ нм (одна из полос люминесценции иона Tb^{3+}) в допированных ука-

занным ионом ортоборатах (рис. 2б) и метаборатах (рис. 2в) [9, 10, 25, 28].

Узкие полосы в области 310–420 нм в спектрах возбуждения люминесценции соединений при $\lambda_{em} = 615$ нм соответствуют резонансному возбуждению иона Eu^{3+} и переходам *f*-электронов из основного состояния на возбужденные уровни $^5D_1$, $^5D_4$, $^5L_6$, $^5G_{4.5}$ (рис. 2а) [9, 18, 25, 33]. В спектрах возбуждения люминесценции ортоборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}BO_3$ и метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}(BO_2)_3$, допированных ионами ионами Tb^{3+} и Bi^{3+}, при длине волны $\lambda_{em} = 545$ нм в интервале длин волн 300–350 нм наблюдаются также полосы разной интенсивности и ширины, относящиеся к переходам с основного уровня иона Tb^{3+} $^7F_6$ на возбужденные уровни $^5D_0$, $^5D_4$, $^5L_7$, $^5L_9$, $^5G_5$, $^5G_6$ [9, 10, 25, 28].

В длинноволновой области спектров возбуждения соединений (рис. 2) в интервале длин волн 350–450 нм могут наблюдаться также полосы переходов из основного состояния иона Eu^{3+} $^7F_0$ на возбужденные уровни $^5D_1$, $^5D_4$, $^5L_6$, $^5G_{4.5}$ [9, 18, 25, 33]. При ~450 нм в спектрах возбуждения ортоборатов и метаборатов присутствует широкая полоса, которую можно отнести к переходу с основного уровня иона Eu^{3+} $^7F_0$ на возбужденный уровень $^5D_2$ [9, 10, 33].

Спектры люминесценции образцов некоторых исследуемых ортоборатов и метаборатов приведены на рис. 3. Спектры люминесценции допированных ионами Eu^{3+}, Tb^{3+}, Bi^{3+} ортоборатов и метаборатов лантана, регистрируемые при длинах волн возбуждени $\lambda_{ex} = 260$ и 235 нм, состоят из серии полос в области 450–750 нм, соответствующих переходам между мультиплетами $^5D_0$–F_j ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и характерных для иона Eu^{3+} [8–25, 30, 33]. Характер спектров люминесценции иона Eu^{3+} – положение полос переходов $^5D_0$–^7F_j ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и распределение интенсивностей по полосам – при одинаковых длинах волн возбуждения (λ_{ex}) в рядах ортоборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ или метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ при изменении концентрации допирующих ионов Tb^{3+} или Bi^{3+} остается неизменным. Этот факт указывает на идентичность и сохранение симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} в кристаллической структуре соединений (ортоборатов и метаборатов) в исследуемой области концентраций допирующих ионов.

При длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 235$ нм в спектрах люминесценции допированных ионами Tb^{3+} и Bi^{3+} ортоборатов $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и метаборатов $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ помимо полос переходов $^5D_0$–^7F_j иона Eu^{3+} появляется полоса при ~545 нм $^5D_4$–$^7F_5$-перехода в ионе Tb^{3+} [13–16, 18] (рис. 3а–3д), а при длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 260$ нм в области 420–450 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса перехода $^3P_1$–$^1S_0$ в ионе Bi^{3+} (рис. 3б, 3д) [21, 24, 26].

Как и ранее [31], для ортоборатов $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и метаборатов $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ спектры люминесценции образцов в ряду $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ значительно отличаются от спектров образцов в ряду метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$, $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$, $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$, что и должно происходить при изменении кристаллической структуры [33]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона Eu^{3+} $^5D_0$–^7F_j-переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, различия в тонкой структуре расщепления полос $^5D_0$–$^7F_1$- и $^5D_0$–$^7F_2$-переходов (рис. 3). В отличие от ортоборатов (рис. 3а–3в), в спектрах образцов метаборатов проявляется слабая полоса $^5D_0$–$^7F_0$-перехода (λ ~ 580 нм) иона Eu^{3+} (рис. 3г–3е). Основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции $La_{1-x}Eu_xBO_3$, содержащем допирующие ионы Tb^{3+} и Bi^{3+}, приходится на доминирующий электродипольный $^5D_0$–$^7F_2$-переход (λ ~ 625 нм). Полоса магнитно-дипольного $^5D_0$–$^7F_1$-перехода (λ ~ 595 нм) имеет чуть меньшую интенсивность. В спектрах люминесценции $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ с такими же допирующими ионами основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} приходится на переходы $^5D_0$–$^7F_1$ (λ ~ ~ 595 нм) и $^5D_0$–$^7F_4$ (λ ~ 700 нм). При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитно-дипольному $^5D_0$–$^7F_1$-переходу (λ ~ 580 нм), интенсивность полосы $^5D_0$–F_4-перехода немного меньше. Оценка степени искажения ближайшего окружения ионов Eu^{3+} может быть проведена по отношению к интенсивности полос $^5D_0$–$^7F_1$- и $^5D_0$–$^7F_2$-переходов: при низкой симметрии наиболее интенсивной является полоса электродипольного $^5D_0$–$^7F_2$-перехода, а при возрастании центросимметричности – полоса магнитно-дипольного $^5D_0$–$^7F_1$-перехода в спектре люминесценции [33].

Зависимость интенсивности люминесценции, определенной интегрированием площади под полосами в спектрах люминесцении ($\lambda_{ex} = 260$ нм) образцов люминофоров, от концентрации допирующих ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} носит в пределах исследуемых концентраций сложный характер. Введение в состав $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ иона Tb^{3+} приводит к монотонному ослаблению

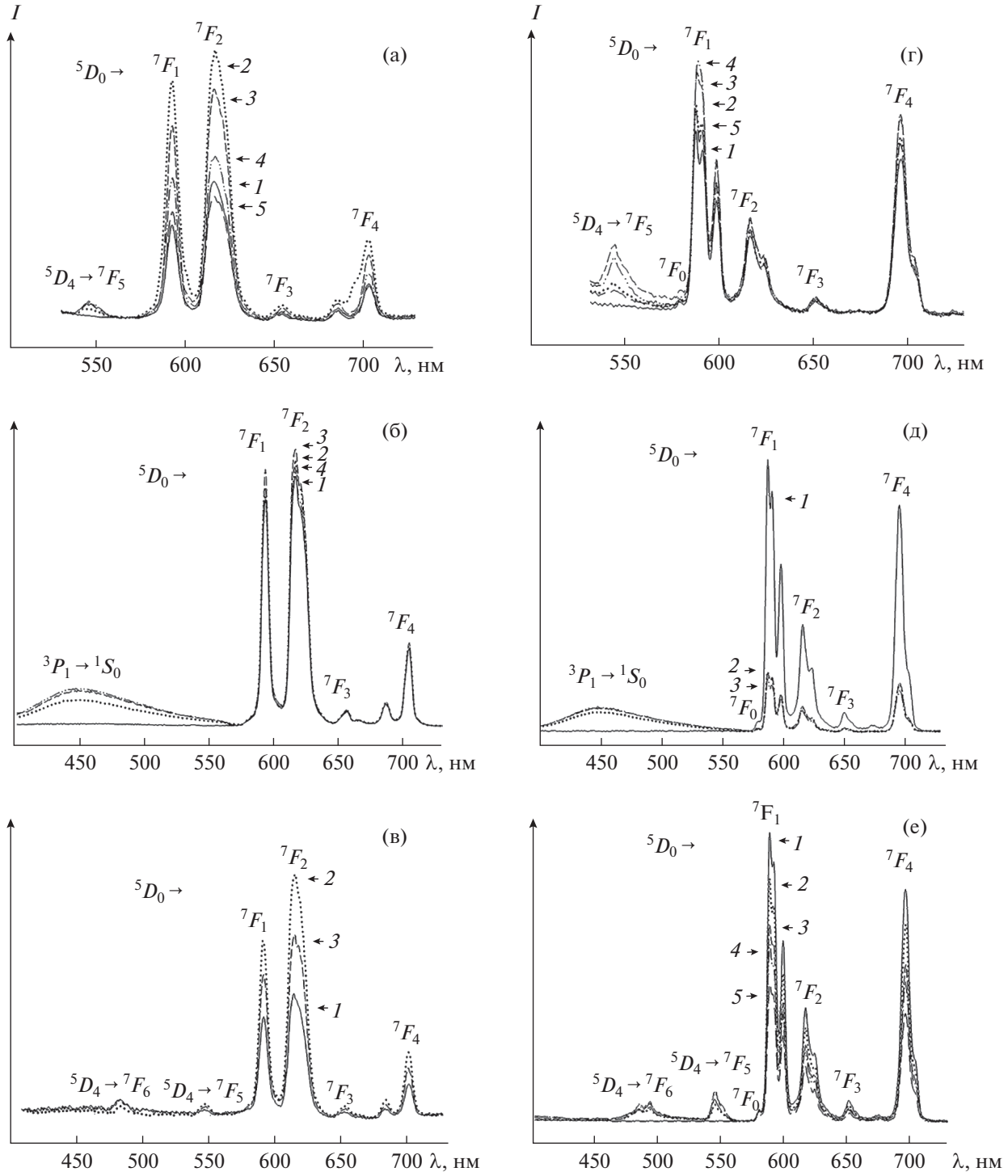


Рис. 3. Спектры люминесценнции: а – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ (*1* – $x = 0$, *2* – 0.01, *3* – 0.025, *4* – 0.05, 0.075), $\lambda_{ex} = 235$ нм, б – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ (*1* – $x = 0$, *2* – 0.025, *3* – 0.05, *4* – 0.075), $\lambda_{ex} = 260$ нм, в – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ (*1* – 0.025, *2* – 0.05, *3* – 0.075), $\lambda_{ex} = 235$ нм, г – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$ (*1* – 0, *2* – 0.01, *3* – 0.025, *4* – 0.05, *5* – 0.075), $\lambda_{ex} = 235$ нм, д – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ (1 – $x = 0$, *2* – 0.025, *3* – 0.05), $\lambda_{ex} = 260$ нм, е – $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ (*1* – 0, *2* – 0.005, *3* – 0.01, *4* – 0.05, *5* – 0.075), $\lambda_{ex} = 235$ нм.

интенсивности люминесценции соединений (рис. 4, кривые *1*), что связано, по-видимому, с безызлучательным переносом энергии между ионами Tb^{3+} – концентрационным тушением [13, 14, 16, 18]. Добавление иона Bi^{3+} до 5 мол. % в ортоборат $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ приводит к росту интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 4а, кривая *2*), что может быть связано с возможно-

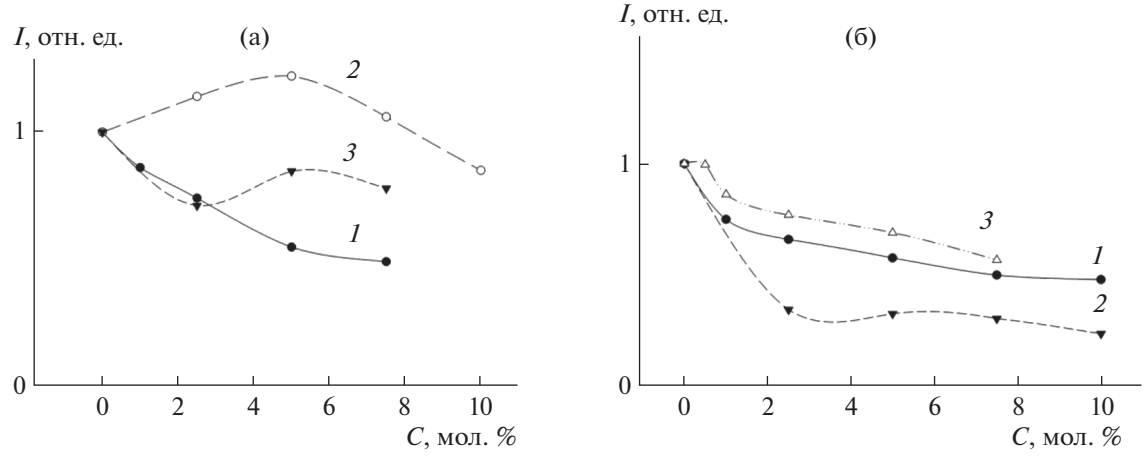


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации ионов Tb^{3+} и Bi^{3+}: а – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ (*1*), $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ (*3*), $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$ (*2*); б – $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$ (*1*), $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ (*2*), $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ (*3*), λ_{ex} = 615 нм, 300 K.

стью передачи энергии от иона Bi^{3+} к иону Eu^{3+}. В то же время при введении Bi^{3+} в состав метабората $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} уменьшается (рис. 4б, кривая *2*). Дальнейшее увеличение концентрации иона Bi^{3+} приводит к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением. Добавление в состав $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ дополнительно 5 мол. % иона Bi^{3+} приводит к росту интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 4а, кривая *3*), что предполагает, по-видимому, согласно данным [12], передачу энергии от ионов Bi^{3+} через ионы Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} в результате разрешенных переходов $4f-5d$. Однако для метаборатов состава $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ и $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ аналогичного увеличения интегральной интенсивности люминесценции, как для ортоборатов состава $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ и $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$, не происходит (рис. 4б, кривая *3*). Возможным объяснением данного факта, по-видимому, являются отличительные особенности кристаллических структур исследуемых ортоборатов и метаборатов. Кристаллическая структура ортобората $LaBO_3$ и изоструктурных ортоборатов лантана, допированных ионами Eu^{3+}, Tb^{3+}, Bi^{3+}, построена из многогранников LaO_9 (среднее расстояние La–O 2.593 Å) и тригональных $[BO_3]^{3-}$-групп (среднее расстояние B–O 1.373 Å) [2, 6, 7]. Редкоземельные ионы координированы девятью атомами кислорода и расположены между тригональными $[BO_3]^{3-}$-группами. В метаборатах лантана моноклинной модификации α-типа α-$La(BO_2)_3$ и изоструктурных ей метаборатах лантана, допированных ионами Eu^{3+}, Tb^{3+}, Bi^{3+}, кристаллическая структура построена из анионов $[B_6O_{12}]^{6-}$, состоящих из четырех тригональных групп $[BO_3]^{3-}$ и двух тетраэдров $[BO_4]^{5-}$, которые образуют связанные вместе редкоземельными ионами линейные цепи. При этом редкоземельные ионы располагаются в одномерных цепочках на расстоянии ~4 Å в цепочке, а четыре ближайших иона расположены в разных цепях на расстоянии ~5 Å [11]. Вероятно, уменьшение интенсивности люминесценции (λ_{ex} = 260 нм) иона Eu^{3+} в метаборатах $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ и $La_{0.93-y}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ происходит вследствие невозможности передачи энергии от иона Bi^{3+} и безызлучательного переноса энергии между данными ионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим методом получены ортобораты $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$, $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_xBO_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_yBO_3$, а также метаборатов $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_x(BO_2)_3$, $La_{0.95}Eu_{0.05}Bi_x(BO_2)_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_{0.02}Bi_y(BO_2)_3$ (x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075). Указанный метод является более технологичным по сравнению с известным твердофазным синтезом за счет снижения температуры (750°C для ортоборатов и 800°C для метаборатов) и времени (2 ч) процесса синтеза.

В пределах используемых в данной работе концентраций допирующих ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} происходит заместительное легирование ортобората $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ с сохранением фазы арагонита. При этом для метабората $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ не наблюдается изменения кристаллической структуры моноклинной модификации α-типа. ИК-

спектроскопическое исследование подтверждает данный вывод.

Рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов ортоборатов и метаборатов различного состава. При допировании ионами Eu^{3+}, Tb^{3+} и Bi^{3+}, имеющими меньший ионный радиус, чем La^{3+}, параметры элементарной ячейки несколько уменьшаются.

При введении в состав $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ или метабората $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ добавок ионов-сенсибилизаторов Tb^{3+}, Bi^{3+} или Tb^{3+} + Bi^{3+} характер спектров возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} (λ_{em} = 615 нм) в полученных при одинаковой температуре отжига прекурсоров образцах в ряду ортоборатов или метаборатов, как и характер спектров люминесценции иона Eu^{3+} (положение полос переходов $^5D_0$–^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4) и распределение интенсивностей по полосам), при одинаковых длинах волн возбуждения (λ_{ex}) не изменяется. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+}. Помимо полос переходов $^5D_0$–^7F_j в ионе Eu^{3+} при λ_{ex} = 235 нм в спектрах люминесценции регистрируется полоса при ~545 нм $^5D_4$–$^7F_5$-перехода в ионе Tb^{3+}, а при λ_{ex} = 260 нм в области 420–450 нм – широкая малоинтенсивная полоса перехода $^3P_1$–$^1S_0$ в ионе Bi^{3+}.

Основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции $La_{1-x}Eu_xBO_3$, содержащем допирующие ионы Tb^{3+} и Bi^{3+}, приходится на доминирующий электродипольный $^5D_0$–$^7F_2$-переход (λ ~ 625 нм) и чуть менее интенсивный магнитно-дипольный $^5D_0$–$^7F_1$-переход (λ ~ 595 нм). В спектрах люминесценции $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ с такими же допирующими ионами основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} приходится на переходы $^5D_0$–$^7F_1$ (λ ~ 595 нм) и $^5D_0$–$^7F_4$ (λ ~ 700 нм).

Введение иона Tb^{3+} и дальнейшее повышение его концентрации приводят к снижению люминесценции всех люминофоров. При добавлении иона Bi^{3+} до 5 мол. % в ортобораты $La_{0.95-x}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95-x}Eu_{0.05}Tb_xBO_3$ наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что может быть связано с возможностью передачи энергии от Bi^{3+} к Eu^{3+}. Дальнейшее увеличение концентрации иона Bi^{3+} приводит к ослаблению интенсивности люминесценции как ортоборатов, так и метаборатов, что, как и в случае с тербием, связано с концентрационным тушением. Уменьшение интегральной интенсивности люминесценции в метаборатах при введении допирующих ионов Tb^{3+} и Bi^{3+} можно объяснить отличительными особенностями их кристаллической структуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O. et al.* // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 658. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.026
2. *Wei H.W., Shao L.M., Jiao H.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011
3. *Pytalev D.S., Cauran D., Majérus O. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 641. P. 43. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.244
4. *Halefoglu Y.Z.* // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148. № 1. P. 40. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011
5. *Sari S., Senberber F.T., Yildirim M.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 200. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.056
6. *Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K. et al.* // J. Fluor. 2017. V. 27. № 1. P. 251. https://doi.org/10.1007/s10895-016-1952-7
7. *Omanwar S.K., Sawala. N.S.* // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. № 11. P. 673. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8
8. *Fuchs B., Huppertz H.* // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2019. V. 74. № 9. P. 685. https://doi.org/10.1515/znb-2019-0117
9. *Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 6. P. 1297. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001
10. *Velchuri R., Kumar B.V., Devi V.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. № 8. P. 1219. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.006
11. *Heymann G., Soltner T., Huppertz H.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 7. P. 827. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.03.002
12. *Abaci O.G.H., Esenturk O., Yılmaz A. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109487. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487
13. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.015
14. *Górny A., Sołtys M., Pisarska J. et al.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 11. P. 1145. https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.005
15. *Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al.* // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. P. 247. https://doi.org/10.1039/c9tc05311e
16. *Gopi S., Jose S.K., Sreeja E. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1288. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.009
17. *Steudel F., Ahrens B., Schweizer S.* // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.066
18. *Wang R., Zhou D., Qiu J. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 629. P. 310. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.233

19. *Loos S., Mungra M., Ahrens B. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 298. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.030
20. *Sołtys M., Pisarska J., Leśniak M. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1163. P. 418. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.021
21. *Ma C., Li X., Zhang M. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18462. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.064
22. *GaoY., Jiang P., Gao W. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 278. P. 120915. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120915
23. *Zhu Q., Fan Z., Li S., Li J.-G.* // J. Asian Ceram. Soc. 2020. V. 8. № 2. P. 542. https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1761084
24. *Liang Z., Mo F., Zhang X. et al.* // J. Lumin. 2014. V. 151. P. 47. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.001
25. *Gao J., Song L., Liu X. et al.* // J. Rare Earths. 2011. V. 29. № 4. P. 335.
26. *Yang R., Qi Y., Gao Y. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116880. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116880
27. *Sun X.R., Yang R.R., Song R.X. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 18. P. 9276. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01361
28. *Sohn Y.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. P. 2467.
29. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [*Khol'kin A.I., Patrusheva T.N.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 5. P. 785.]
30. *Стеблевская Н.И., Медков М.А.* Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокомпозитов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
31. *Стеблевская Н.И., Белобелецая М.В., Медков М.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 440. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 468.] https://doi.org/10.1134/S0036023621040215
32. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 2009.
33. *Blasse G, Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

EDN: XJDKIE
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1146–1150

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161,546.175,548.73

ПОВЕДЕНИЕ ДИФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) В РАСПЛАВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

© 2022 г. И. И. Бучинская*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва 119333 Россия

**e-mail: buchinskayaii@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.
После доработки 04.03.2022 г.
Принята к публикации 09.03.2022 г.

Исследована стабильность фторидов двухвалентных металлов MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) в расплаве нитрата натрия. Подтверждено отсутствие взаимодействия фторидов Ca, Sr, Ba и Cd с $NaNO_3$. Во всех композициях, содержащих PbF_2, образуется орторомбическое соединение $PbNaF_2NO_3$ (пр. гр. $P2_12_12_1$), которое при растворении в воде превращается в водный раствор $NaNO_3$ и низкотемпературную модификацию α-PbF_2. Возможно вхождение некоторых других двухвалентных катионов в структуру $PbNaF_2NO_3$. В системе PbF_2–BaF_2–$NaNO_3$ помимо $PbNaF_2NO_3$ образуется другое неидентифицированное соединение. Показано, что расплав $NaNO_3$ допустимо использовать как жидкую среду для изучения низкотемпературных фазовых равновесий в системах, образованных MF_2 с M = Ca, Ba, Sr.

Ключевые слова: фторид свинца, нитрат натрия, порошковый рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22080049

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы нитратов щелочных металлов, в частности нитрата натрия, являются перспективными средами для синтеза наночастиц некоторых неорганических фторидов [1–7]. Кроме того, в работе [8] впервые было предложено использовать расплавы нитратов натрия и лития в качестве жидких сред для изучения низкотемпературных фазовых равновесий в некоторых фторидных системах. Введение инертной жидкой фазы в исследуемую систему способно значительно ускорить процессы массопереноса и тем самым сократить время установления низкотемпературных равновесий [9, 10]. Расплав $NaNO_3$ в качестве жидкой среды привлекателен тем, что не ядовит и легко отделяется от фторидных композиций растворением в воде. Нитрат натрия имеет температуру плавления 308°C и стабилен на воздухе вплоть до 572°C [11, 12]. В работе [8] был испытан способ приведения в равновесие образцов твердых растворов системы SrF_2–LaF_3 в расплаве нитратов натрия и лития. Он показал обнадеживающие предварительные результаты. Твердые растворы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ были получены соосаждением из водных растворов нитратов стронция и лантана, а затем выдержаны при 350°C в расплаве $NaNO_3$ в течение 41 ч и при 300°C в расплаве смеси $LiNO_3$–$NaNO_3$ в течение 201 ч. Этого времени хватило для достижения равновесного состояния наноразмерного порошка. Дополнительным удобством является возможность проведения процесса на воздухе. Побочных реакций в расплаве не отмечено. Это открывает большие перспективы для изучения низкотемпературной области ряда фторидных фазовых диаграмм.

Чтобы применять расплав $NaNO_3$ для изучения низкотемпературных фазовых равновесий и не столкнуться с искаженной картиной фазового состава в исследуемых фторидных системах, следует убедиться, что в системах MF_2–$NaNO_3$ не образуется промежуточных соединений. Поэтому целью настоящей работы стало исследование методом рентгенофазового анализа (**РФА**) продуктов выдержки MF_2 и $M_xM'_{1-x}F_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) в расплаве $NaNO_3$. Перечисленные дифториды объединяет близость структурных (тип флюорита) и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали промышленные реактивы PbF_2 и CdF_2 марки "х. ч.", SrF_2 (99.995 мас. %, Sigma-Aldrich), BaF_2 (оптические кристаллы ГОИ), $NaNO_3$ (ч. д. а.). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные фториды, кроме BaF_2, предварительно су-

Таблица 1. Состав навесок, отожженных при 330°C, и качественный состав продуктов отжига по результатам РФА

№ образца	Состав, мольное отношение	Продукты синтеза
1	$CaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$	CaF_2, $NaNO_3$
2	$SrF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$	SrF_2, $NaNO_3$
3	$BaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$	BaF_2, $NaNO_3$
4	$CdF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$	CdF_2, $NaNO_3$
5	$PbF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$	$PbNaF_2NO_3$
6	$PbF_2 : NaNO_3 = 1 : 5$	$PbNaF_2NO_3$, $NaNO_3$
7.1	$PbF_2 : BaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1 : 2$	$PbNaF_2NO_3$, BaF_2, $NaNO_3$, неизвестная фаза
7.2	$Pb_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ (плав) : $NaNO_3 = 1 : 1$	»
8.1	$PbF_2 : CdF_2 : NaNO_3 = 2 : 1 : 3$	$PbNaF_2NO_3$, CdF_2, $NaNO_3$
8.2	$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$* (плав) : $NaNO_3 = 1 : 1$	»
8.3	$Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$* (плав) : $NaNO_3 = 1 : 5$	»

* Состав с конгруэнтным характером плавления, отвечающий точке минимума на фазовой диаграмме.

шили в вакууме и переплавляли во фторирующей атмосфере CF_4 (стандартная процедура подготовки неорганических фторидов для удаления кислорода описана в [13, 14]). Нитрат натрия переплавляли при температуре 320°C в течение 1 ч для удаления кристаллизационной воды. Навески делали сразу после подготовки реактивов. Составы исследованных композиций приведены в табл. 1. Компоненты перетирали в яшмовой ступке под слоем спирта в течение 5 мин, помещали в стеклоуглеродные тигли с крышками и выдерживали в муфельной печи на воздухе при температуре 330 ± 1°C в течение 1 ч. Состав 5 дополнительно выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, составы 6, 8.2, 8.3 – в течение 3 сут.

Исходные реактивы и полученные образцы контролировали методом РФА. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения CuK_α (40 кВ, 15 мА, NiK_β-фильтр) в диапазоне углов 2θ от 10° до 120° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы JANA2006 [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА, составы образцов после отжига в расплаве с $NaNO_3$ в течение 1 ч не изменились для фторидов Ca, Sr, Ba и Cd (образцы 1–4). В качестве примера на рис. 1 показана рентгенограмма образца 1 ($CaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$), которая содержит только рефлексы двух исходных компонентов.

Во всех композициях, содержащих PbF_2, обнаружено соединение $PbNaF_2NO_3$ [16]. В результате выдержки образца 5 состава $PbF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$, соответствующего стехиометрии $PbNaF_2NO_3$, в течение 2 ч при 330°C указанное соединение получено в чистом виде, его рентгенограмма (рис. 1б) не содержит рефлексов примесных фаз. Ширина и интенсивность рефлексов $PbNaF_2NO_3$ слегка отличаются от приведенных в работе [16]. В этой работе было уточнено несколько близких структурных моделей $PbNaF_2NO_3$ в пр. гр. $P2_12_12_1$, *Pnma* и *Cmcm*, из которых последняя дала наилучшие результаты. В настоящей работе также проведено уточнение полученного соединения. Наилучшее согласие получено для группы $P2_12_12_1$ (табл. 2). Некоторое расхождение параметров решетки можно объяснить небольшим нарушением катионной стехиометрии и возможным замещением атомов F кислородом.

В образцах, содержащих PbF_2 и BaF_2 (7.1, 7.2), обнаружены дополнительные непроиндицированные рефлексы (* на рис. 2), хотя в отсутствие PbF_2 в образце 3 ($BaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$) дополнительные фазы не появляются. В работе [17] описано соединение $BaPb_2F_5NO_3$, полученное в результате взаимодействия $BaF_2 : PbF_2 : Pb(NO_3)_2 = 2 : 3 : 1$ при 350°C. Поэтому нельзя исключать его частичное образование в данных условиях.

На рис. 3 приведена рентгенограмма образца 8.2 ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2 : NaNO_3 = 1 : 1$), содержащая рефлексы трех фаз: флюоритовой (CdF_2), $NaNO_3$ и $PbNaF_2NO_3$. Предварительно сплавленные твердые растворы фторидов $M_xM'_{1-x}F_2$ и просто пере-

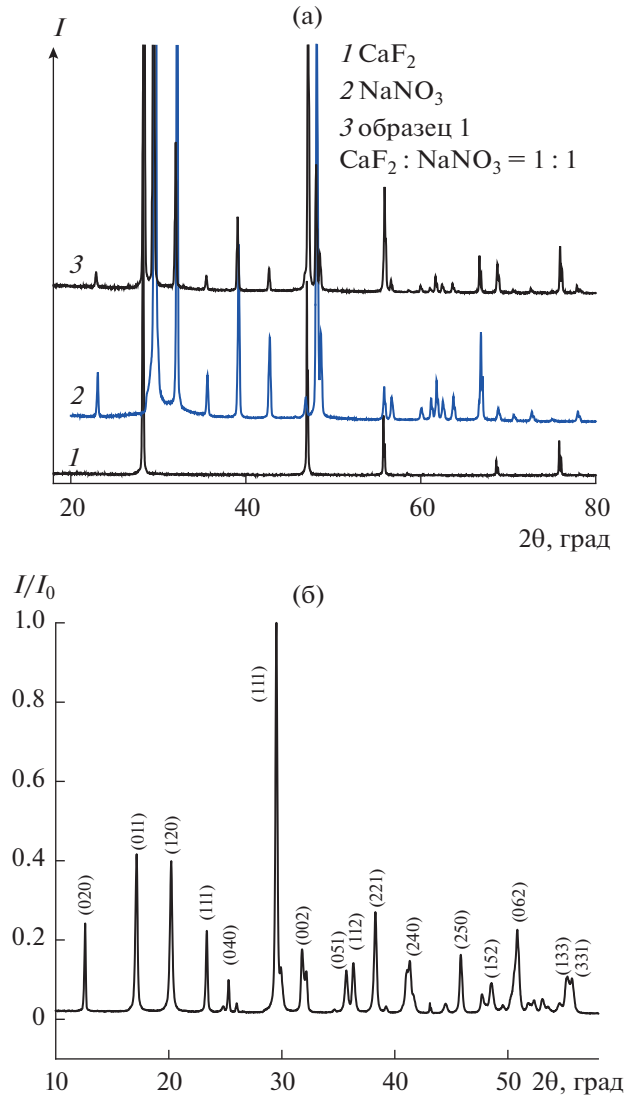


Рис. 1. Рентгенограммы: а – исходных реактивов CaF_2 (*1*), $NaNO_3$ (*2*) и образца 1 ($CaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$) после отжига (*3*); б – образца 5 ($PbF_2 : NaNO_3 = 1 : 1$) после отжига в течение 2 ч.

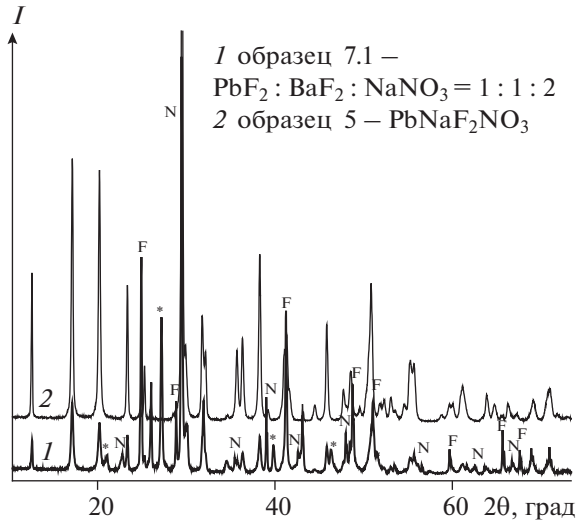


Рис. 2. Рентгенограмма образца 7.1 ($PbF_2 : BaF_2 : NaNO_3 = 1 : 1 : 2$) (*1*): F – рефлексы флюоритовой фазы (BaF_2), N – рефлексы $NaNO_3$, * – непроиндицированные рефлексы, все остальные рефлексы принадлежат соединению $PbNaF_2NO_3$ (*2*).

тертые компоненты имеют схожие рентгенограммы и одинаковые продукты отжига в расплаве $NaNO_3$. Слабое смещение рефлексов фазы $PbNaF_2NO_3$ в образцах 7.1–8.3 может быть вызвано замещением некоторой части катионов Pb^{2+} на Ba^{2+} или Cd^{2+}.

В [16] отмечена неустойчивость соединения $PbNaF_2NO_3$ и вероятный инконгруэнтный характер его плавления (разложение начинается при температуре 275°C). Однако РФА образцов 6, 8.2, 8.3, выдержанных при 330°C в течение 3 сут, показал присутствие $PbNaF_2NO_3$ в их составе с той разницей, что характерные рефлексы (011) и (120) становятся менее интенсивными и более размытыми. Следует отметить, что с увеличением времени выдержки фторидных образцов в расплаве $NaNO_3$ после их промывки водой фиксируется мелкодисперсная фракция, содержащая оксиды и гидроксиды. В рамках настоящей работы процесс гидролиза фторидов в расплаве нитратов в зависимости от условий отжига подробно не изучался, но в литературе есть данные о частичном пирогидролизе $NaYF_4$ в расплаве $NaNO_3$ при повышении температуры выше 400°C [6, 7], а также о превращении CeF_3 и EuF_2 в CeO_2 и EuOF соответственно в расплаве $NaNO_3$–KNO_3 при 350°C в атмосфере He [18].

При растворении в бидистиллированной воде $PbNaF_2NO_3$ превращается в раствор нитрата натрия и мелкокристаллическую низкотемпературную фазу α-PbF_2 (рис. 4) с параметрами элементарной ячейки a = 7.652(2), b = 6.446(2), c = = 3.891(1) Å (пр. гр. *Pnma* или *Pcnm*). Близкие значения указаны в работах [19, 20]. Так, параметры ячейки монокристаллов α-PbF_2, выращенных гидротермальным методом, составляют: a = 7.652, b = 6.439, c = 3.899 Å (пр. гр. *Pcnm*) [20]. Такое поведение $PbNaF_2NO_3$ в воде указано и в [16]. После промывания образцов 5–8 бидистиллированной водой в виде твердого осадка остаются α-PbF_2 (образцы 5, 6) и α-PbF_2 в смеси с соответствующей кубической фазой MF_2 (образцы 7.1–8.3).

Таким образом, появление и распад промежуточного соединения $PbNaF_2NO_3$ могут привести к ложной картине низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах с участием PbF_2. Образование соединения $PbNaF_2NO_3$ выводит из состава исследуемых фторидных образцов

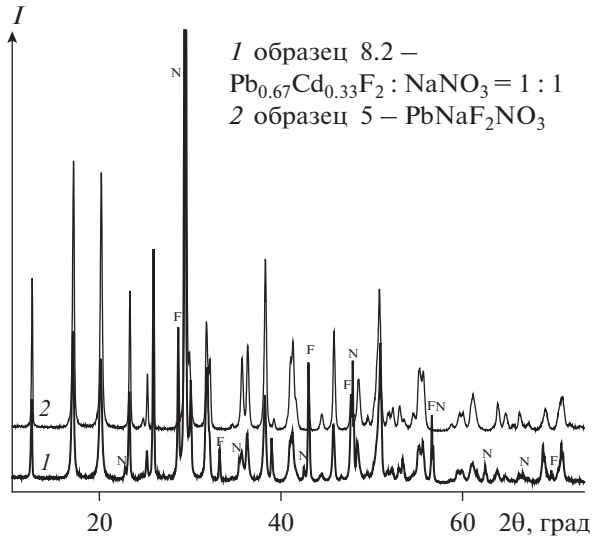


Рис. 3. Рентгенограмма образца 8.2 ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$: : $NaNO_3$ = 1 : 1) (*1*): F – рефлексы флюоритовой фазы (CdF_2), N – рефлексы $NaNO_3$, все остальные рефлексы принадлежат соединению $PbNaF_2NO_3$ (*2*).

соответствующее стехиометрии количество PbF_2. Это происходит во всех комбинациях 5–8 независимо от того, в какой форме взяты фториды: смесь порошков или предварительно приготовленные твердые растворы. В случае с системой PbF_2–BaF_2–$NaNO_3$ в химических превращениях, вероятно, участвует не только PbF_2, но и BaF_2. Очевидно, что набор твердых фаз, получаемых после выдержки в расплаве $NaNO_3$ и отмывания водой растворимых компонентов, не соответствует низкотемпературным фазовым равновесиям в системах PbF_2–MF_2.

Таблица 2. Параметры решетки и *R*-факторы, полученные при уточнении структуры соединения $PbNaF_2NO_3$

Параметры решетки, Å	Синтез при 330°C, 2 ч, пр. гр. $P2_12_12_1$	Данные [16]: синтез при 300°C, 12 ч, пр. гр. *Cmcm*
a	5.5692(7)	5.5737(1)
b	14.102(2)	14.1136(2)
c	5.6318(7)	5.6345(1)
R_P	4.45	5.36
R_{wP}	7.12	7.49
GOF	3.44	2.16

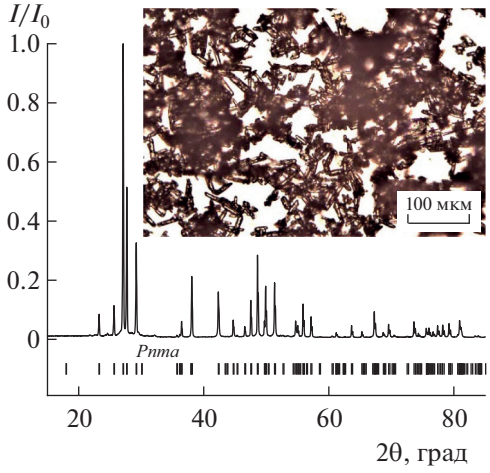


Рис. 4. Микрокристаллы α-PbF_2: рентгенограмма с брэгговскими позициями для группы *Pnma*, на вкладке – изображение кристаллов в оптическом микроскопе ПОЛАМ Л-213М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящей работы была оценка стабильности соединений MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) в расплаве $NaNO_3$ для проверки принципиальной возможности исследования низкотемпературных равновесий в системах MF_2–MF_2' в расплаве $NaNO_3$ без подробного исследования этих систем. Фазовые взаимодействия в системах MF_2–$NaNO_3$ можно более тщательно изучать с привлечением методов дифференциальной термогравиметрии, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии. Но в результате проведенных экспериментов получена следующая важная информация.

Использование расплава $NaNO_3$ для изучения низкотемпературных фазовых равновесий неприменимо к системам, содержащим PbF_2, из-за образования промежуточного соединения $PbNaF_2NO_3$.

Вероятно, такой способ применим к исследованию систем на основе других MF_2 (M = Ca, Ba, Sr), а также для синтеза некоторых фторидов из расплава $NaNO_3$, например $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ [21]. Однако при длительном времени выдержки фторидов в расплаве $NaNO_3$ могут происходить процессы частичного пирогидролиза. Они требуют дополнительного исследования.

Особенно осторожно следует применять расплавы нитратов к изучению систем с CdF_2. Во-первых, существует повышенная (по сравнению с Ca, Ba, Sr) вероятность образования оксидов в расплавной среде, во-вторых, недопустимо отмывание этих образцов водой из-за образования гидроксидов, как показали предварительные эксперименты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tian Y., Jiao X., Zhang J. et al.* // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. № 1. P. 161. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9590-5
2. *Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A. et al.* // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38.
3. *Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K.* // Key Eng. Mater. 2018. V. 766. P. 34. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.34
4. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374
5. *Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Lysakova E.I. et al.* // Condensed Matter Interphases. 2020. V. 22. № 1. P. 153. https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524
6. *Suzuki S., Teshima K., Wakabayashi T. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13847. https://doi.org/10.1039/c1jm12390d
7. *Suzuki S., Teshima K., Wakabayashi T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 4825. https://doi.org/10.1021/cg200580z
8. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 2836. https://doi.org/10.1111/jace.17666
9. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1891.
10. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825.
11. *Mohammad M.B., Brooks G., Rhamdhani M.* // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. P. 1482. https://doi.org/10.1007/s11663-018-1205-z
12. *Mohammad M.B., Cadusch P., Brooks G., Rhamdhani M.* // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. P. 3580. https://doi.org/10.1007/s11663-018-1408-3
13. *Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 831. https://doi.org/10.1134/S0023476119050102
14. *Бучинская И.И., Архарова Н.А., Иванова А.Г., Каримов Д.Н.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 147. https://doi.org/10.31857/S0023476120010063
15. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mat. 2014. V. 229. P. 345.
16. *Charkin D.O., Plokhikh I.V., Zadoya A.I. et al.* // Solid State Sci. 2017. V. 71. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.07.010
17. *Charkin D.O., Kireev V.E., Siidra O.I. et al.* // XIX international meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Book of Abstracts / Под ред. Кривовичева С.В. Апатиты, 2019. С. 151.
18. *Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремин О.Г. и др.* // Укр. хим. журн. 2014. Т. 80. № 10. С. 85.
19. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811
20. *Никольская О.К., Демьянец Л.Н., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 754.
21. *Федоров П.П., Александров А.А., Брагина А.Г.* и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 794. https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071

EDN: OQEOKE
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1151–1155

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.16+549.242+547.53.024+548.312.2+548.312.5

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРА(*ПАРА*-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ *p*-$Tol_4SbOC(O)R$ (R = $C_6H_3F_2$-2,3, $C_6H_3F_2$-3,4, $C_6H_3F_2$-2,5)

© 2022 г. В. В. Шарутин[a], О. К. Шарутина[a], А. Н. Ефремов[a], *

[a] *Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия*

**e-mail: efremov_an94@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.
После доработки 07.02.2022 г.
Принята к публикации 09.02.2022 г.

Взаимодействием эквимолярных количеств пента(*napa*-толил)сурьмы и карбоновой кислоты в бензоле синтезированы *napa*-толильные производные сурьмы *p*-$Tol_4SbOC(O)R$ (R = $C_6H_3F_2$-2,3 (I), $C_6H_3F_2$-3,4 (II) и $C_6H_3F_2$-2,5 (III)), особенности строения которых установлены методом РСА. Атомы сурьмы в I–III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным лигандом в аксиальном положении. Наличие внутримолекулярных контактов Sb···O(=C) (3.346(4), 3.345(6) и 3.284(4) Å) в молекулах I, II и III обусловливает увеличение одного валентного угла CSbC до 126.53(10)°, 126.83(9)° и 126.45(8)° соответственно за счет уменьшения двух других.

Ключевые слова: 2,3-дифторбензойная, 3,4-дифторбензойная, 2,5-дифторбензойная кислоты, карбоксилат тетра(*napa*-толил)сурьмы, синтез, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0044457X22080244

ВВЕДЕНИЕ

Потенциал применения органических соединений сурьмы в самых разнообразных областях практической деятельности достаточно широк: от лекарственных препаратов и реагентов тонкого органического синтеза до компонентов каталитических систем при полимеризации и в качестве антиоксидантов [1]. Соединения сурьмы также широко используются в терапии в качестве противопаразитарных средств, особенно при лечении лейшманиоза [2]. Некоторые органические производные сурьмы являются биологически активными веществами [3–5], обладают антибактериальной [6–8] и противоопухолевой активностью [9–14].

Весьма обширным классом органических соединений сурьмы(V) являются соли тетраорганилсурьмы R_4SbX, среди которых наиболее изучены производные сурьмы общей формулы Ph_4SbX, содержащие в своем составе ароксидные, карбоксилатные, оксимные и другие лиганды X [15].

Изучению особенностей синтеза и строения подобных толильных соединений пятивалентной сурьмы посвящено гораздо меньше исследований, а подобные вопросы для карбоксилатов тетра(*napa*-толил)сурьмы практически не затронуты [16, 17], хотя антилейшманиозная активность толильных соединений сурьмы, содержащих фторсодержащие карбоксилатные лиганды, достаточно высока [18], поэтому получение подобных соединений весьма актуально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Температуры плавления измеряли на синхронном термоанализаторе Netzsch 449C Jupiter. Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA3028-HT, рентгеноструктурный анализ – на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 K. Сбор, первичную обработку данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по программам [19–21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных; deposit@ccdc.cam.ac.uk или deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

2,3-Дифторбензоат тетра(*napa*-толил)сурьмы *p*-$Tol_4SbOC(O)C_6H_3F_2$-2,3 (I) получали по методике [17] из эквимолярных количеств пента(*napa*-толил)сурьмы и 2,3-дифторбензойной кислоты в

бензоле (20°C, 1 ч). Выделены бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = 162.8°C (выход 88%). ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3015, 2922, 2866, 1630, 1587, 1493, 1476, 1449, 1395, 1337, 1312, 1267, 1221, 1211, 1188, 1151, 1117, 1065, 1016, 968, 945, 831, 797, 775, 762, 700, 679, 623, 575, 488, 426.

	C	H
Найдено, %:	65.22;	4.89.
Для $C_{35}H_{31}F_2O_2Sb$		
вычислено, %:	65.28;	4.82.

Аналогично синтезировали соединения II, III.

3,4-Дифторбензоат тетра(*napa*-толил)сурьмы *p*-Tol$_4$SbOC(O)C$_6$H$_3$F$_2$-3,4 (II). Выделены бесцветные кристаллы с $t_{пл}$ = 173.7°C (выход 84%). ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3051, 3017, 2920, 2866, 1634, 1601, 1508, 1493, 1448, 1423, 1395, 1331, 1277, 1227, 1192, 1109, 1065, 1016, 937, 897, 835, 797, 777, 770, 700, 679, 637, 582, 575, 548, 488, 455, 426.

	C	H
Найдено, %:	65.17;	4.93.
Для $C_{35}H_{31}F_2O_2Sb$		
вычислено, %:	65.28;	4.82.

Сольват 2,5-дифторбензоата тетра(*napa*-толил)сурьмы с бензолом *p*-Tol$_4$SbOC(O)C$_6$H$_3$F$_2$-2,5 · 1,5C$_6$H$_6$, (III). После перекристаллизации из смеси бензол–октан выход 83%, $t_{разл}$ = 81.8°C. ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3034, 2920, 2866, 1647, 1582, 1489, 1447, 1420, 1410, 1391, 1285, 1242, 1211, 1186, 1118, 1063, 1036, 1015, 935, 893, 824, 802, 762, 677, 582, 542, 486, 422.

	C	H
Найдено, %:	69.54;	5.39.
Для $C_{44}H_{40}F_2O_2Sb$		
вычислено, %:	69.43;	5.26.

Соединение I (CCDC 2117685): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 10.110(4), b = 11.455(5), c = 14.183(7) Å, α = 76.57(3)°, β = = 89.403(15)°, γ = 70.478(18)°, V = 1501.7(11) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 1.423 г/см^3; μ = 0.960 мм$^{-1}$, F(000) = 652.0. Измерено 35793 независимых отражения (R_{int} = = 0.0757), 365 параметров уточнения: R_1 = 0.0304, wR_2 = 0.0749.

Соединение II (CCDC 2119792): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, a = 10.195(7), b = 11.561(5), c = 14.224(7) Å, α = 75.364(16)°, β = = 88.91(3)°, γ = 70.67(2)°, V = 1526.8(2) Å^3, Z = 2, $\rho_{выч}$ = 1.399 г/см^3; μ = 0.944 мм$^{-1}$, F(000) = 652.0. Измерено 41536 независимых отражений (R_{int} = = 0.0254), 365 параметров уточнения: R_1 = 0.0274, wR_2 = 0.0731.

Соединение III (CCDC 2070386): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр. $C2/c$, a = = 28.583(8), b = 15.158(4), c = 17.673(5) Å, β = = 90.591(14)°, V = 7656(4) Å^3, Z = 8, $\rho_{выч}$ = 1.320 г/см^3; μ = 0.765 мм$^{-1}$, F(000) = 3112.0. Измерено 9678 независимых отражений (R_{int} = 0.0312), 469 параметров уточнения: R_1 = 0.0280, wR_2 = 0.0659.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе одного из эффективных способов получения производных тетраарилсурьмы Ar_4SbX лежит реакция деарилирования пентаарилсурьмы кислотой HX [1].

Мы установили, что реакции пента(*napa*-толил)сурьмы с дифторбензойными кислотами, содержащими в органическом радикале по два атома фтора в различных положениях, протекают с образованием карбоксилатов тетра(*napa*-толил)сурьмы с выходом до 88%:

$$p\text{-Tol}_5\text{Sb} + \text{HOC(O)R} \rightarrow p\text{-Tol}_4\text{SbOC(O)R} + \text{TolH},$$
$$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,3 (I)}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4 (II)}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5 (III)}.$$

Реакции между реагентами проводили при комнатной температуре в растворе бензола, ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol, элюент – бензол). Показано, что в течение 1 ч из реакционной смеси исчезает пента(*napa*-толил)сурьма и появляются кристаллы целевых продуктов. Соединения I–III представляют собой бесцветные вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, тетрагидрофуране.

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 426 (I), 426 (II), 422 (III) см$^{-1}$, характеризующие валентные колебания связи Sb–C. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей C=O (1630, 1634, 1647 см$^{-1}$ в I–III соответственно), сдвигаются в низкочастотную область спектра по сравнению с полосами поглощения соответствующих карбо-

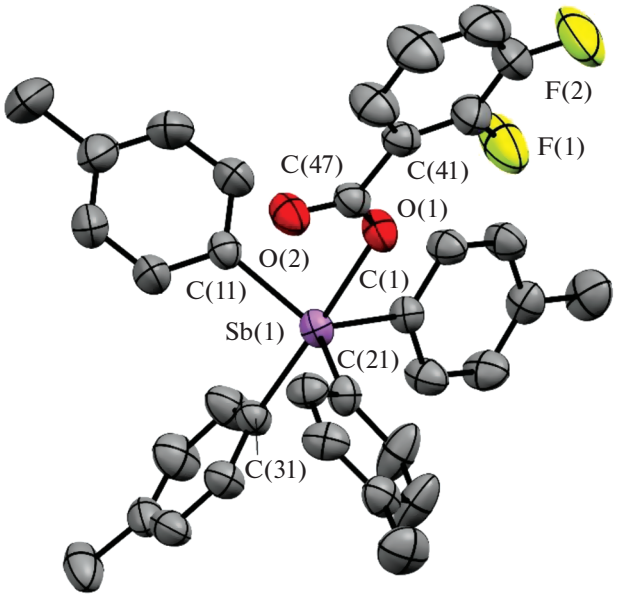


Рис. 1. Общий вид молекулы I.

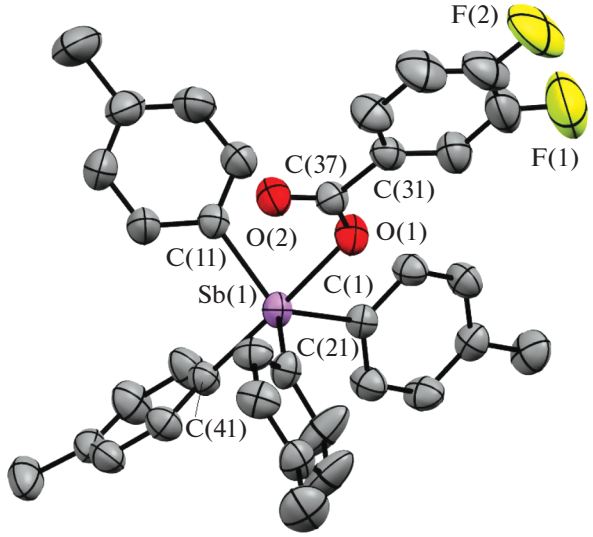


Рис. 2. Общий вид молекулы II.

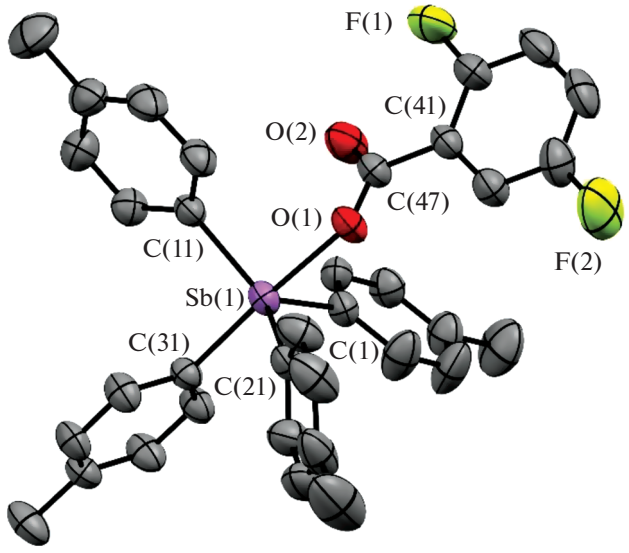


Рис. 3. Общий вид молекулы III (молекула сольватного бензола не показана).

новых кислот (1694, 1690, 1699 $см^{-1}$) [22–24], что характерно для солей карбоновых кислот и обусловлено перераспределением электронной плотности в карбоксильной группе.

По данным РСА, в кристаллах I–III атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатным лигандом в аксиальном положении (рис. 1–3).

Длины связей Sb–$C_{экв}$ в карбоксилатах тетраарилсурьмы I–III составляют 2.111(2)–2.127(3) Å, расстояния Sb–$C_{акс}$ близки между собой (2.159(3), 2.166(2), 2.173(2) Å соответственно) и длиннее экваториальных связей, аксиальные углы CSbO равны 177.55(8)°, 178.02(7)°, 176.56(6)° и приближаются к идеальному значению. Длины связей Sb–O (2.314(2), 2.2914(18), 2.2812(15) Å) несколько превышают сумму ковалентных радиусов атомов сурьмы и кислорода (2.14 Å [25]). Один из трех экваториальных валентных углов CSbC в I–III (126.53(10)° (I), 126.83(9)° (II), 126.45(8)° (III)) значительно больше двух других, как и в молекуле 3,4,5-трифторбензоата тетра(*napa*-толил)сурьмы, содержащей в бензоатном заместителе три электроотрицательных атома фтора [26]. По-видимому, уменьшение электронной плотности на карбонильном атоме кислорода в последнем случае приводит к удлинению расстояния Sb···O(=C) (3.377(3) Å), в отличие от подобных внутримолекулярных контактов Sb···O(=C) в структурах I–III (3.346(4) Å (I), 3.345(6) Å (II), 3.284(4) Å (III)), которые значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров (3.7 Å [27]), поэтому можно считать, что координационное число центрального атома увеличивается до шести (5+1), как и в подобных соединениях этого типа [1].

Пространственная структура кристалла соединения I формируется только посредством CH···π-взаимодействий метильных атомов водорода и ароматических систем *napa*-толильных заместителей при атоме металла, что приводит к образованию слоев, ориентированных параллельно плоскости, расположенной вдоль осей *a* и *c* элементарной ячейки (рис. 4). В кристалле соединения II межмолекулярные контакты F···H–CH_2– (2.51 Å) и CH···π-взаимодействия структурируют молекулы в парные цепочки, расположенные

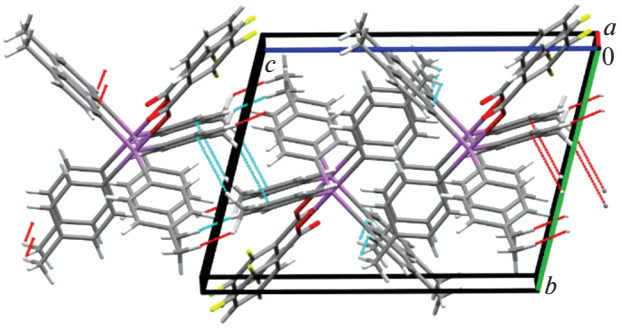


Рис. 4. Упаковка молекул в кристалле соединения I.

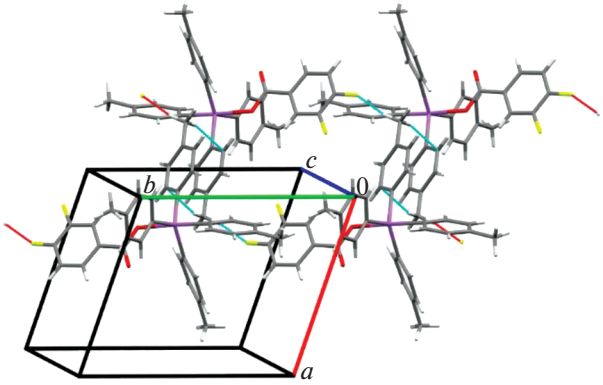


Рис. 5. Упаковка молекул в кристалле соединения II.

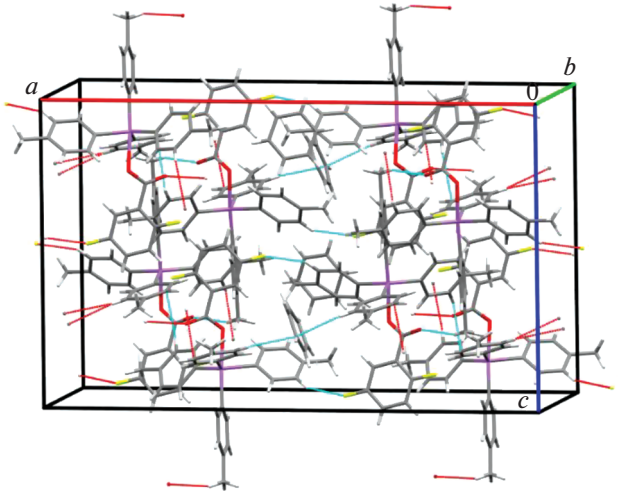


Рис. 6. Упаковка молекул в кристалле соединения III.

вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 5). Трехмерная сетка кристалла соединения III образована водородными связями типа C=O···H–CH_2– (2.50 Å), F···H_{Ar} (2.50 Å) и взаимодействиями H_{Ar} и π-системы арильного лиганда. Интересно отметить, что в данной кристаллической структуре молекулы бензола также участвуют в упаковке молекул посредством CH···π-взаимодействий с арильными лигандами соседних молекул (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифторбензойные кислоты реагируют с пента(*napa*-толил)сурьмой в растворе бензола с образованием карбоксилатов тетра(*napa*-толил)сурьмы, геометрические характеристики которых (длины связей Sb–C, Sb–O, внутримолекулярные контакты Sb···O и величины валентных углов) близки между собой при одинаковом координационном полиэдре атомов сурьмы (КЧ = 5 + 1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90099.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 10. P. 663. [*Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 10. С. 579.] https://doi.org/10.1134/S1070328420100012
2. *Mishra J., Saxena A., Singh S.* // Curr. Med. Chem. 2007. V. 14. P. 1153. https://doi.org/10.2174/092986707780362862
3. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bond M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2016. V. 30. P. 465. https://doi.org/10.1002/aoc.3456
4. *Saleem L., Altaf A.A., Badshah A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 474. P. 148. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.036
5. *Oliveira L.G., Silva M.M., Paula F.C.S. et al.* // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314. https://doi.org/10.3390/molecules161210314
6. *Islam A., Da Silva J.G., Berbet F.M. et al.* // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009. https://doi.org/10.3390/molecules19056009
7. *Mushtaq R., Rauf M.K., Bolte M. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3606. https://doi.org/10.1002/aoc.3606
8. *Yu L., Ma Y.-Q., Liu R.-C. et al.* // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 823. https://doi.org/10.1016/j.poly.2003.12.002
9. *Wang F., Yin H., Yue C. et al.* // J. Organomet. Chem. 2013. V. 738. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.03.046
10. *Islam A., Rodrigues B.L., Marzano I.M. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 109. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.01.003

11. *Iftikhar T., Rauf M.K., Sarwar S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 851. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.002
12. *Jiang J., Yin H., Wang D. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8563. https://doi.org/10.1039/C3DT50221J
13. *Yu L., Ma Y.-Q., Wang G.-C. et al.* // Heteroatom. Chem. 2004. V. 15. P. 32. https://doi.org/10.1002/hc.10208
14. *Polychronis N.M., Banti C.N., Raptopoulou C.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 489. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.004
15. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk
16. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 905. [*Шарутин В.В., Шарутина О.К.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 925.] https://doi.org/10.1134/S003602361707021X
17. *Шарутина О.К.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. хим. 2021. Т. 13. № 4. С. 63. https://doi.org/10.14529/chem210404
18. *Artem'eva E.V., Efremov A.N., Sharutina O.K. et al.* // Polyhedron. 2022. V. 213. P. 115627.
19. Bruker (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
20. Bruker (1998). SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
21. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
22. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 2012. 55 с.
23. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.* Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
24. *Spectral Database for Organic Compounds*, SDBS. Release 2021. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. https://doi.org/10.1039/B801115J
26. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 9. С. 1490. https://doi.org/10.26902/JSC_id60682
27. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806. https://doi.org/10.1021/jp8111556

EDN: FTEIFG
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1156–1162

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.66+541.67

ВОЗМОЖНОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В КЛАСТЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ МОДЕЛИ ИЗИНГА ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ

© 2022 г. С. П. Долин[a], Т. Ю. Михайлова[a], *, Н. Н. Бреславская[a]

[a]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: tttat@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.
После доработки 17.02.2022 г.
Принята к публикации 21.02.2022 г.

Для дигидрофосфата калия и его дейтероаналога предложены и проанализированы пробные варианты модельных кластеров для анализа влияния доменных границ на термодинамические свойства этих сегнетоэлектрических материалов. На основании результатов квантово-химических расчетов энергетики этих систем, представленных в виде пентамерных кластеров с 16 сильными Н-связями, сформулированы основные причины возможного влияния подобных неоднородностей. Несмотря на искусственный характер предложенных кластеров и упрощенный способ их квантово-химического моделирования с учетом только псевдоспиновых конфигураций, отвечающих правилу льда, можно предположить три основных фактора влияния доменной структуры на термодинамику. Важными оказываются нарушение (или сохранение) основных особенностей симметрии кристаллической решетки, сохранение геометрических параметров водородных связей и относительная концентрация этих связей в доменных границах по сравнению с доменами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, домены, квантово-химическое моделирование
DOI: 10.31857/S0044457X22080086

ВВЕДЕНИЕ

При теоретическом изучении структурных фазовых переходов (**СФП**) в Н-связанных сегнетоэлектриках (**СЭ**) типа дигидрофосфата калия (**KDP**) и родственных им материалах несомненно важным, однако крайне непростым является вопрос о влиянии доменной структуры на макроскопические свойства образца. Установлено, что доменная структура KDP определяет его электростатические свойства – аномально высокая диэлектрическая проницаемость ниже точки Кюри и резкое падение диэлектрической проницаемости при понижении температуры связаны с особенностями строения и динамикой доменной структуры KDP [1–4].

Настоящая работа посвящена анализу возможного влияния развитой доменной структуры на параметры псевдоспинового гамильтониана и тем самым на наблюдаемые на опыте термодинамические свойства, в первую очередь на критическую температуру фазового перехода T_c [5–9].

Здесь возникает ряд вопросов, ответы на которые в имеющейся литературе не являются однозначными. Первый сводится к тому, насколько необходимым для описания термодинамики СФП в общем случае является переход к многодоменному подходу, хотя, согласно литературе и нашему опыту, применение обычного однодоменного способа описания СФП приводит к разумной картине фактически для всех изученных материалов этого типа [6–12]. Важен также вопрос о возможности кластерного моделирования доменных границ, который в нашем теоретическом подходе с независимым нахождением из квантово-химических (**КХ**) расчетов необходимых оценок параметров псевдоспинового гамильтониана является определяющим [11–13]. Фактически ставится задача понять, в какой степени в рамках модели молекулярных кластеров (**МК**) учет или неучет доменной структуры образца может повлиять на результаты моделирования, в первую очередь на оценки критической температуры T_c.

В настоящей работе предпринята попытка поиска на молекулярном уровне разумных МК для описания доменных стенок и их границ с учетом развитого [13] упрощенного подхода, где для каждого модельного кластера помимо упорядоченной сегнетоэлектрической конфигурации, обычно отвечающей не меньшему по энергии состоянию, рассматриваются только слейтеровские

конфигурации, которые отвечают правилу льда (**СКПЛ**) [14–16]. Этот подход включает в себя рассмотрение и классификацию как обычных СКПЛ для упорядоченных структур (как в однодоменном случае), так и возможно "новых" СКПЛ для описания нежестких структур, которые могут возникать при рассмотрении различных нестандартных кластеров.

Здесь на примере KDP и его дейтероаналога, которые среди различных Н-связанных СЭ обладают наиболее выраженной доменной структурой, обсуждаются первые результаты КХ-моделирования влияния учета доменной границы на термодинамику СФП.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Переходя к возможности рассмотрения этого непростого вопроса в рамках нашего подхода, обратимся к литературе, посвященной Н-связанным СЭ и родственным материалам [5–7, 17–19], включая цитируемые там работы, где главным образом представлены экспериментальные результаты по структуре доменов. Несомненно, что важную роль (с учетом различных точек зрения, включая применение КХ-подхода) играет анализ результатов структурных нейтронографических работ, которые для обеих фаз в каждой рассматриваемой системе были получены при различных температурах и давлениях [20–22]. Очевидно, что с указанной точки зрения необходимым является анализ пространственного строения доменной структуры в каждой системе. По данным разных авторов, она характеризуется наличием регулярных параллельных пластин, вытянутых вдоль всего объема кристалла, доменные стенки которых совпадают с тетрагональными плоскостями (100) и (010) [3, 4, 23]. Сегнетоэлектрическое упорядочение внутри соседних доменов имеет разнонаправленную поляризацию. Ширина доменов, по опытным данным разными методами, составляет не менее 1 мк и увеличивается с понижением температуры ниже критической. Толщина доменной стенки (**ДС**) составляет ~25 Å (при $T = T_c - 10$ K), при этом ее эффективная ширина с учетом небольших искажений границ может возрастать примерно в 2–4 раза. Толщина доменной стенки при удалении от T_c заметно уменьшается и, по данным изучения оптических спектров (при 80–100 K), становится малой, не превышая двух параметров решетки, т.е. <15 Å [4, 17]. Указанные выше особенности доменных границ в KDP относятся к их поведению в сегнетофазах. Из опытных данных известно, что при повышении температуры выше критической доменная структура перестает быть выраженной, это и привело к формулировке наиболее распространенного однодоменного подхода [24].

Выделим один из основных, на наш взгляд, выводов из литературы, который в дальнейшем повлиял на конкретный выбор ряда пробных МК для расчетов различных молекулярных структур упорядоченных подрешеток (доменов) и доменных стенок на примере KDP. Из него следует, что тетраэдры PO_4 в ДС, несмотря на ее нежесткий, особенно с учетом динамического поведения, характер, остаются Н-связанными не только внутри объема ДС, но и сохраняют сильный характер этих связей на границах, т.е. в контактах с обеими упорядоченными подрешетками (Д1 и Д2). Это приводит к простейшей структурной модели вида Д1–ДС–Д2. Отметим, что не последнюю роль в выборе указанных МК сыграла предложенная Блохом схема встречных доменов [6, 7].

С точки зрения кластерного подхода само по себе сосуществование в образце разнонаправленных протяженных доменов ничего не меняет в параметрах псевдоспинового гамильтониана, поскольку внутри каждого домена неизменны и структурные параметры, и параметры водородных связей, и сегнетоэлектрический тип упорядочения протонов. Существенным для кластерного подхода является возникновение размерной ДС на границе доменных областей, поскольку в такой ДС резко меняется симметрия и поляризация упорядочения протонов вокруг тетраэдрических элементарных структурных единиц.

Напомним кратко основную схему оценки T_c – критической температуры СФП – в рамках модели Изинга в кластерном приближении с учетом окружения методом молекулярного поля. Величина T_c определяется из условия самосогласования, т.е. требования, чтобы среднее значение псевдоспина кластера с полным гамильтонианом Изинга, учитывающим парные взаимодействия псевдоспинов внутри кластера и взаимодействие с окружением посредством среднего поля, совпадало со средним значением любого псевдоспина системы, находящегося в этом среднем поле. Для простейшего четырехспинового кластера KDP без учета туннелирования и дальнодействия условие самосогласования тогда определяется трансцендентным уравнением для T_c вида $1 = \sum\exp(-e_k/T_c)$, где e_k – разностные оценки энергий всех возможных k-конфигураций по сравнению с энергией основного состояния. В самом простом случае, когда рассматриваются только конфигурации, отвечающие правилу льда (т.е. в пренебрежении однозарядными и двухзарядными возбуждениями по отношению к сегнетоэлектрическим состояниям), это соотношение приводит к формуле Слейтера: $T_c = e1/\ln 2$ [6]. В этом случае задача сводится к рассмотрению двухуровневой модели, где $e1$ имеет смысл разности энергий между конфигурацией основного сегнетоэлектрического состояния (точнее пары таких вырожденных со-

стояний) и ближайшей к ней по энергии конфигурацией (также вырожденных) антисегнетоэлектрических состояний, по-прежнему отвечающих наличию двух протонов в минимумах вблизи центрального тетраэдра, но в другом упорядочении.

В нашей работе [13] подробно обсуждаются использование подобного подхода для кластеров с различным числом Н-связей и оценка приведенного параметра $e1$ для кластеров из трех тетраэдров с учетом десяти псевдоспинов. В настоящей работе основные КХ-расчеты проведены для расширенных МК с числом PO_4-тетраэдров, равным пяти, где число учитываемых в них Н-связей, как и в стандартном кластерном приближении Бете, равно 16, а не 20, как в реальной решетке KDP для кластера из пяти тетраэдров. Структурные параметры и данные о положении минимумов потенциала на водородных связях взяты из экспериментальных работ [20, 21]. Следует отметить, что используемый подход предполагает отбор конфигураций для учета их энергий при оценке параметров Изинга. Полное рассмотрение всех возможных конфигураций потребовало бы проведения расчетов для 2^{16} структур пентатетраэдрического кластера. Если ограничиться, как в [13], лишь конфигурациями, соответствующими правилу льда, число рассчитываемых структур для каждого МК уменьшится до 2×3^5, но и это нереализуемо на практике. В данной работе в двух крайних тетраэдрах для простейшего моделирования упорядоченного основного СЭ-состояния псевдоспинов в соседних доменах их конфигурации были зафиксированы, но с противоположным 180°-направлением поляризации вдоль оси z (рис. 1). При этом в остальных структурных единицах, представляющих модель самой доменной стенки, рассматривались допустимые со структурной точки зрения бездефектные конфигурации, отвечающие правилу льда и иной, чем в граничащих с ними доменах, поляризации – антисегнетоэлектрическому упорядочению вдоль одной из осей x и y. На рис. 1 и рис. 2а показаны четыре типа таких МК, имеющих тип F + AAAF– (A = X, Y): линейные (**ЛМК**), угловые (**УМК**), Т-образные (**ТМК**) и крестообразные (**КМК**). Здесь через F+, F– и A обозначены элементарные тетраэдры, отвечающие сегнетоэлектрической (F) либо антисегнетоэлектрической (A) конфигурации упорядочения окружающих этот тетраэдр протонов. Отметим, что выбор указанных МК соответствует духу блоховской схемы встречных доменов [6, 7]. Сильное отличие симметрии и формы большинства пробных МК от произвольно выбранного фрагмента монодоменной области упорядоченного кристалла призвано ответить на вопрос, в какой степени важно нарушение или сохранение симметрии решетки в моделях ДС, и может быть полезным для анализа ситуации бокового или продольного динамического смещения доменной границы [23–26]. Используя результаты проведенных ранее расчетов, в каждом из указанных пробных МК терминальные Н-связи моделировали в упрощенном виде с учетом только различий в их соответствующих межатомных расстояниях От–Н, где От – один из атомов PO_4-тетраэдра. Проверка этого дополнительного упрощения расчетной схемы для значительного сокращения расчетного времени была проведена с учетом заметно более сложного моделирования этих терминальных связей.

Отметим, что для получения собственно разностных энергетических оценок для каждого МК рассчитывали также полностью упорядоченные сегнетоэлектрические конфигурации (обе такие конфигурации в случае низкосимметричных МК) и в отдельной серии расчетов для сравнительных целей были рассчитаны также энергии СКПЛ с конфигурациями типа (AAAAA) для ЛМК и с конфигурациями вида (F+F+AF–F–) для ЛМК и КМК. Это позволило высказать предположения об изменении энергетики доменной границы при увеличении ширины ДС.

Необходимо, как отмечено в [13], усреднение энергетических оценок внутри каждой группы конфигураций. Может показаться, что вместо усреднения необходим отбор для рассмотрения лишь тех конфигураций, которые отвечают наперед выбранному контакту рассматриваемой пары доменов (F+ → F– или наоборот), и что именно такой подход подразумевает последовательное представление о рассматриваемой ДС как при построении исходных МК, так и при обработке результатов неэмпирического расчета. Но при таком отборе не ясно, какую именно (из двух возможных) энергетическую оценку полностью упорядоченной в сегнетоэлектрическом упорядочении конфигурации выбирать в качестве нулевой энергии отсчета. Очевидно, что различие тех и других оценок может быть очень заметным при рассмотрении существенно несимметричных по отношению к осям поляризации x и y групп модельных кластеров и, как и следовало ожидать, в существенной мере сглаживается с ростом симметрии МК по отношению к этим осям. Кроме того, усреднение по всем возможным конфигурациям ДС обеспечивает выполнение принципа Кюри.

Самостоятельный интерес связан с результатами расчетов наиболее важных СКПЛ в случае КМК, где все терминальные Н-связи представлены в виде $...O_т–H–OH_2$. В ней, как и в минимальном 4-псевдопиновом МК, сохраняется гораздо более высокая симметрия решетки в параэлектрической фазе и повышается степень эквивалентности псевдоспинов, позволяющая лишний раз проверить разумность применяемого нами

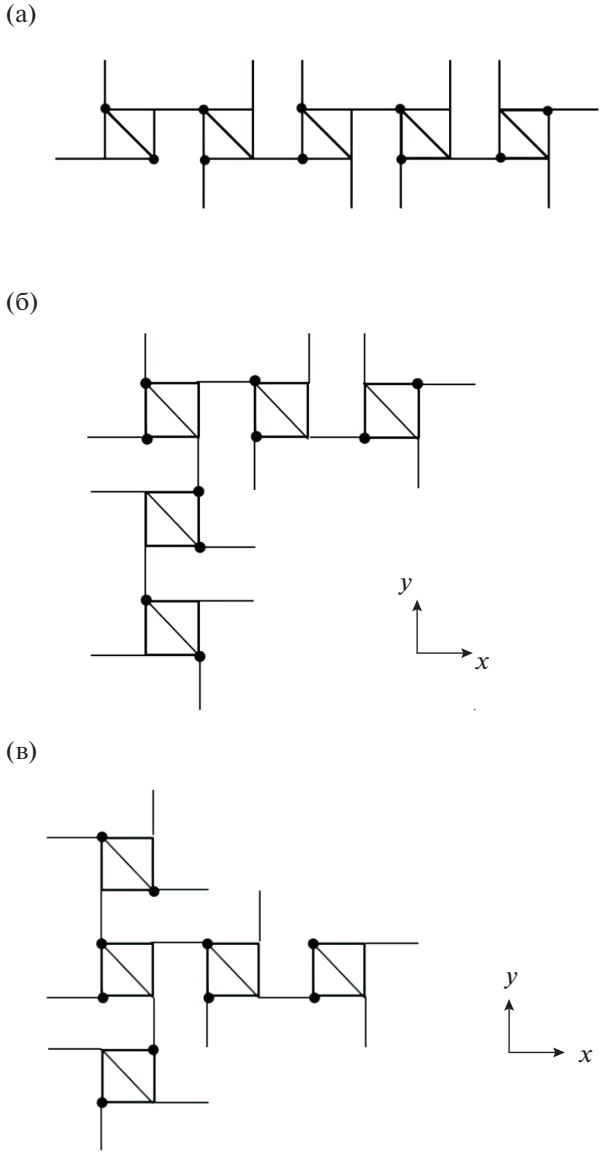


Рис. 1. Схема строения модельных кластеров линейного (а), углового (б), Т-образного (в) типа. Квадратами на этом и следующих рисунках обозначены элементарные тетраэдры PO_4, выделенные вершины квадратов на рисунке отвечают положительному псевдоспину, т.е. положению протона в ближайшем к этой вершине минимуме двухъямного потенциала.

подхода. Аналогичные расчеты были проведены и для дейтероаналога.

Конкретные КХ-расчеты всех модельных систем проведены с помощью программного комплекса Gaussian 09 в основном методом функционала плотности (DFT) в варианте B3LYP с базисом 6-311+G(d,p). Ряд СКПЛ для кластеров КМК типа был также рассчитан методом теории возмущений Меллера–Плессе (MP4) в том же базисе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для КХ-расчетов необходимых конфигураций на первом этапе для моделирования ДС и их границ была выбрана полностью упорядоченная линейная система типа Д1АААД2, где А = *x* или *y* (рис. 1а). Причина такого выбора очевидна, поскольку расширение указанной системы вдоль соответствующей оси способно описывать ДС любой толщины. Будучи наиболее устойчивой среди СКПЛ в изолированном линейном тримере [13], она сохраняет свою стабильность и в этом кластере, что соответствует выводам в [18].

Аналогичное рассмотрение угловых и Т-образных МК этого же типа Д1АААД2 приводит к качественно похожей, но количественно иной картине. Здесь, как и ожидалось из симметрийных соображений, начинается выравнивание энергий всех СКПЛ указанного типа, а наблюдаемые различия между энергиями отдельных конфигураций обусловлены различием в контактах с терминальными Н-связями. Тем не менее для всех перечисленных МК любой из упомянутых форм основным (т.е. наиболее выгодным по энергии) состоянием остается не сегнетоэлектрически упорядоченная, а полярная конфигурация типа Д1АААД2 (табл. 1). Таким образом, можно сделать вывод, что неоднородность, моделирующая доменную стенку, критически сильно влияет на энергетику для МК этой формы.

Следует отметить, что эта особенность может быть связана не только с сильным нарушением симметрии МК по сравнению с симметрией образца, но и со слишком условным моделированием граничащей со стенкой области домена ровно одним элементарным тетраэдром. Так, если расширить ЛМК, рассмотрев окаймление пентатетраэдрического линейного кластера одним или двумя элементарными тетраэдрами в сегнетоэлектрическом упорядочении (рис. 3), видно, что разность энергий основного состояния и сегнетоэлектрически упорядоченной конфигурации падает с ростом числа тетраэдров в кластере, т.е. для сильно асимметричных моделей смена основного состояния с СЭ на тип Д1АААД2 связана с отношением количества в каждом МК тетраэдров в F-упорядочении по сравнению с количеством тетраэдров в А-упорядочении в том же МК (табл. 2).

Лишь для кластера КМК крестовидной формы (рис. 2), хорошо передающей не только геометрию Н-связей, но и вторую координационную сферу центрального тетраэдра по сравнению с этими характеристиками в кристаллической решетке, расчет сразу воспроизводит СЭ основное состояние, а наличие неоднородностей, моделирующих доменную границу, сказывается на небольшом уменьшении параметра $e1$, т.е. на критической температуре T_c, давая разумные количественные оценки. Для МК этой формы

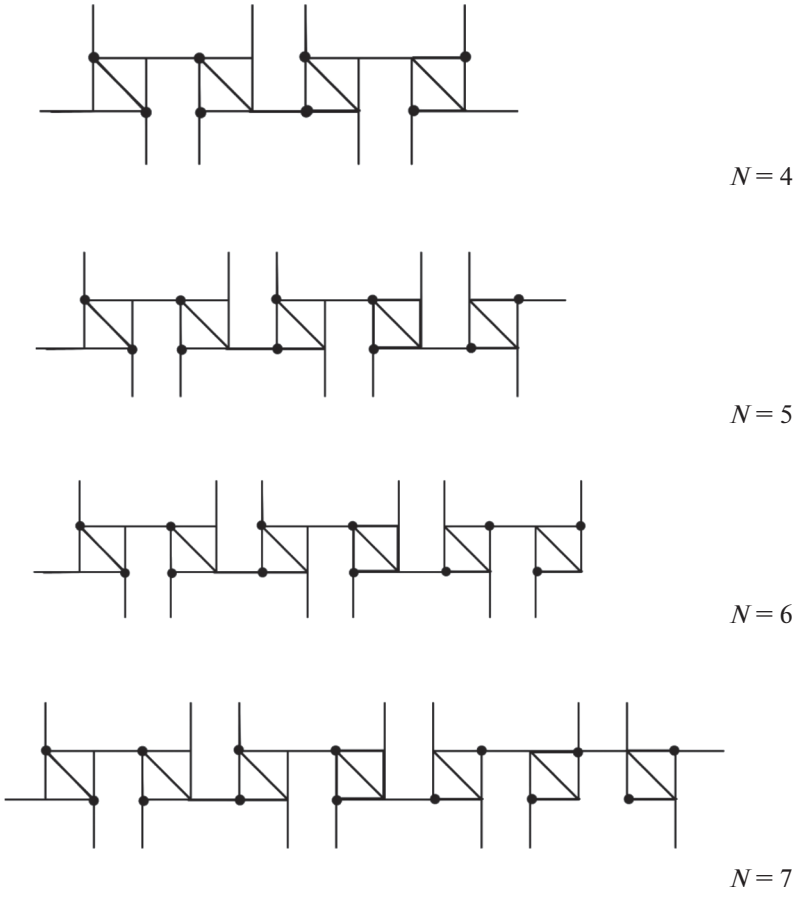


Рис. 2. Схема строения линейных модельных кластеров с числом N элементарных тетраэдров от 4 до 7. $N = 4$ – тип FXXF, $N = 5$ – тип FXXXF, $N = 6$ – тип FXXXFF, $N = 7$ – тип FXXXFFF.

результаты KX-расчетов фактически не изменяются при разных способах моделирования терминальных псевдоспинов (KMK1, KMK2 в табл. 3) и крайне мало зависят от методики расчета. Приведенные результаты были получены в основном в рамках DFT, но для проверки основных выводов в серии МК крестовидного типа были проведены расчеты MP4, и хотя оценки энергии основного электронного состояния для каждой рассмотренной конфигурации в каждом МК сильно зависят от метода расчета, полученный на их основе параметр $e1$ варьируется мало и обеспечивает фактически ту же картину, что и метод DFT. Полученные в расчетах численные энергетические оценки представляются разумными, поскольку в рамках нашего упрощенного подхода рассчитанная величина приведенного параметра Слейтера уменьшается по сравнению с монодоменными расчетами [12] на 30–60 K, способствуя естественному понижению T_c, т.е. фактически заменяя учет параметра дальнодействия [8]. Для дейтерированного кластера той же формы все указанные особенности остаются верными, в том числе понижение критической температуры относительно ее известного опытного значения для дейтерированного образца. Это, в частности, подтверждает важность сохранения экспериментальных параметров водородных связей при моделировании. В отличие от ЛМК, расширение KMK окаймлением одним или двумя элементарными тетраэдрами (рис. 2б, 2в) мало влияет на результаты даже количественно (KMK1+F, KMK1+F+F в табл. 3).

Возможен и несколько иной взгляд на моделирование ДС. Как отмечено в [27], доменная граница, представляющая собой переходный слой

Таблица 1. Линейный, угловой и Т-образный модельные кластеры. Тип конфигурации основного состояния, средние энергии E_{av} СЭ и Д1–ДС–Д2 конфигураций, параметр Слейтера ($e1$)

Параметр	ЛМК	УМК	ТМК
Тип E_{min}	FXXXF	FXXXF	FXXXF
E_{av} 1, ае	−3221.241104	−3221.236962	−3221.226159
E_{av} 2, ае	−3221.244327	−3221.237733	−3221.227760
$e1$, K	−339	−253	−168

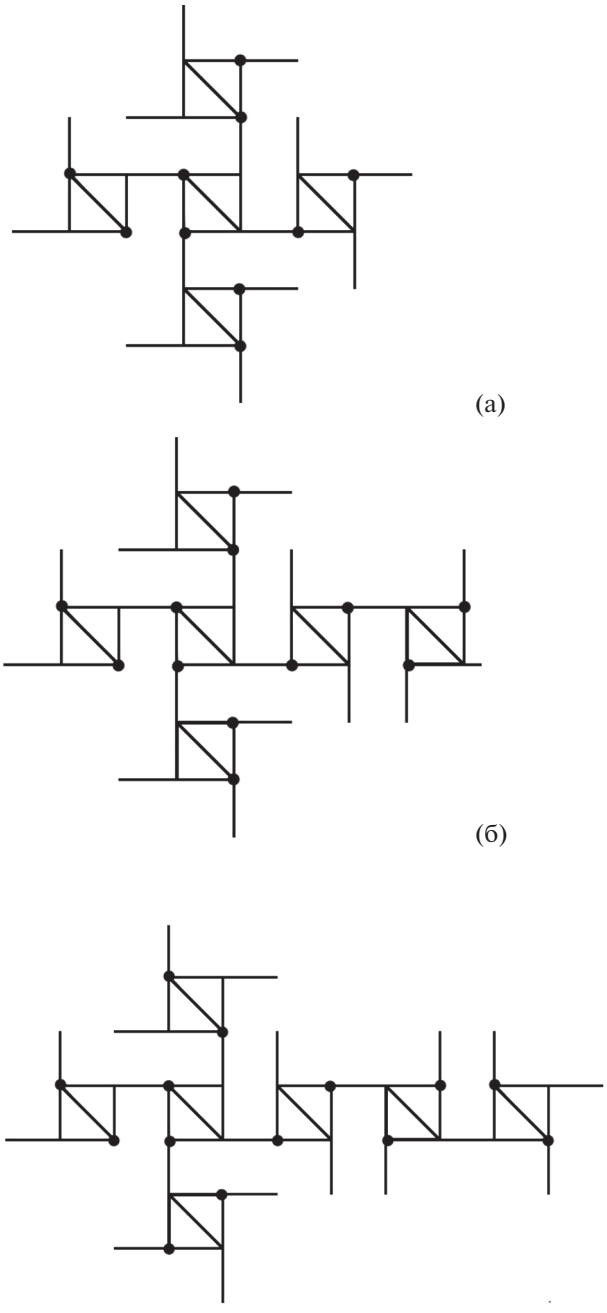


Рис. 3. Схема строения модельных кластеров крестовидного типа: KMK1 (а), KMK+F (б), KMK+F+F (в).

Таблица 2. Оценки параметра Слейтера для линейного модельного кластера разной длины

Параметр	ЛМК4	ЛМК5	ЛМК6	ЛМК7
Тип кластера	FXXF	FXXXF	FXXXFF	FXXXFFF
$e1$, K	−519	−339	−275	−213

между разноориентированными областями поляризации, может содержать и прослойку парафазы. Поэтому для KMK была рассмотрена также модель, в которой одному из тетраэдров, имитирующих ДС, отвечает протонное окружение по типу парафазы. Рассчитанный в рамках этого подхода аналог приведенного параметра Слейтера $e1$ мало отличается (KMK1(P), табл. 3) от результатов для рассмотренной ранее модели KMK.

Таблица 3. Крестовидный модельный кластер, все модели

Параметр	КМК1	КМК2	КМК2(D)	КМК1+F	КМК1+F+F	КМК1(P)
E_{av} 1, ае	−3221.216713	−4139.005106	−4138.986266	−3865.401219	−4509.583950	−3221.216713
E_{av} 2, ае	−3221.215794	−4139.004119	−4138.984984	−3865.400269	−4509.583084	−3221.215738
e1, К	97	103	135	99	91	102
T_c, К	140	150	194	143	131	150

Средние энергии СЭ и Д1–ДС–Д2 конфигураций, параметр Слейтера, оценка критической температуры T_c из формулы Слейтера ($T_c = e1/\ln 2$). Отметим, что оценка T_c может быть далее уточнена с учетом туннелирования, которое еще уменьшит ее величину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги этой серии расчетов, можно сделать следующий вывод. Попытка учета доменной структуры в рамках упрощенного метода моделирования с использованием малых МК показывает, что улучшение микроскопического описания указанных Н-связанных СЭ семейства KDP при рассмотренном расширении МК выражено слабо и крайне чувствительно к сохранению симметрии решетки, при этом само расширение МК требует больших затрат с ростом числа элементарных тетраэдров в выбранном кластере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана РФФИ (№ 19-03-00443) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamysheva L.N., Drozhdin S.N.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 281.
2. *Nakamura E.* // Ferroelectrics. 1992. V. 135. P. 237.
3. *Bornarel J.* // Ferroelectrics. 1984. V. 54. P. 245.
4. *Bornarel J.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 255.
5. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
6. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 241 с.
7. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
8. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Физматлит, 1973. 328 с.
9. *Блинц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
10. *Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 935. [*Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 934.] https://doi.org/10.1134/S003602361707004X
11. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* Зависимость свойств Н-связанных сегнетоактивных материалов семейства KH_2PO_4 от природы катиона. Квантово-химическое моделирование // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 931. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070053
12. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040224
13. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 616. https://doi.org/10.31857/S0044457X21050044
14. *Slater J.C.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 16.
15. *Tokunaga M., Matsubara T.* // Progr. Theor. Phys. 1966. V. 38. P. 581.
16. *Гриднев С.А., Камышева Л.Н., Сидоркин А.С.* Сегнетоэлектрические кристаллы группы KH_2PO_4. Воронеж, 1981. 116 с.
17. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
18. *Сидоркин А.С.* // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 293.
19. *Маттис Д.* Теория магнетизма. М.: Мир, 1967. 406 с.
20. *Nelmes R.J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. L711.
21. *Nelmes R.J., Tun Z., Kuhs W.F.* // Ferroelectrics. 1987. V. 71. P. 125. https://doi.org/10.1080/00150198708224833
22. *Nelmes R.J.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. L881.
23. *Bornarel J., Cach R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 4371.
24. *Bornarel J., Torche B.* // Ferroelectrics. 2004. V. 76. P. 201.
25. *Mikhaylova T.Yu., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 61. [*Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 66.] https://doi.org/10.1134/S0036023618010060
26. *Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Долин С.П.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. С. 1593. [*Mikhailova T.Y., Breslavskaya N.N., Dolin S.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1600.] https://doi.org/10.1134/S0036023617120130
27. *Афоникова Н.С., Боровиков В.В., Шмытько И.М.* // Физика твердого тела. 1987. Т. 29. С. 813.

EDN: WVOLQX
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1163–1166

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-143+532.133

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ SrF_2–RF_3 (R = La, Gd, Tb, Yb, Lu)

© 2022 г. Н. И. Сорокин*

[a] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия*

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.
После доработки 09.01.2022 г.
Принята к публикации 11.01.2022 г.

По диффузионным данным рассчитаны коэффициенты динамической вязкости ионных фторидных расплавов в бинарных системах SrF_2–RF_3 (R = редкоземельные элементы La, Gd, Tb, Yb, Lu). Наблюдается сильная зависимость вязкости расплавов в области малых концентраций редкоземельных фторидов. С увеличением концентрации компонента RF_3 вязкость расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ уменьшается, в то время как с уменьшением радиуса ионов R^{3+} она увеличивается.

Ключевые слова: расплавы, вязкость, диффузия, фториды, редкоземельные элементы, щелочноземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X22080256

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы фторидов широко используются во фторидном материаловедении, в металлургии и стекловарении, при выращивании объемных кристаллов. Динамическая вязкость (η) расплава является его важнейшей технологической характеристикой, с которой связана способность расплава вытягиваться в волокно и образовывать стекла. Величина вязкости зависит от химического состава и атомного строения расплавов и может изменяться в широких пределах. Вязкость типичных ионных расплавов (например, CsCl, $BaCl_2$ и $LaCl_3$) равна $\eta \sim 10^{-3}$–10^{-2} Па с, для расплавов стекол она составляет $\eta \sim 10$ Па с. Для сравнения вязкость стекол в твердом состоянии достигает $\eta \sim 10^{19}$ Па с.

Нестехиометрические твердые фазы $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы, **РЗЭ**) со структурой флюорита (структурный тип CaF_2) являются перспективными многофункциональными фторидными материалами для фотоники и ионики [1, 2]. Основным методом выращивания кристаллов нестехиометрических флюоритов является направленная кристаллизация из расплава по методу Бриджмена [3]. Для развития технологии роста кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ важно знать вязкостные свойства двухкомпонентных расплавов в системах SrF_2–RF_3. Однако экспериментальные η-данные для расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ не найдены. Для прогнозирования масштаба изменения вязкостных свойств фторидных расплавов необходимо установить корреляции между величиной вязкости и химическим составом.

Цель настоящей работы – расчет коэффициентов вязкости ионных расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ в системах SrF_2–RF_3 (R = РЗЭ) и установление взаимосвязи между величиной вязкости и химическим составом этих расплавов.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$

Связь между коэффициентом динамической вязкости η расплава, коэффициентом диффузии D и радиусом r диффундирующей частицы устанавливает уравнение Стокса–Эйнштейна:

$$\eta = [1/6\pi r][kT/D].$$

В качестве диффундирующих частиц в расплавах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ предложено рассматривать катионы РЗЭ R^{3+} [4]. Большинство данных по коэффициентам диффузии редкоземельных катионов (La^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}) в расплавах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ было получено косвенным методом в экспериментах по направленной кристаллизации [4, 5]. В [6] коэффициент диффузии Tb^{3+} в расплаве $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ (0.5 мол. % TbF_3) экспериментально определен методом радиоактивных изотопов. Значения коэффициентов диффузии D в расплавах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения динамической вязкости расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$

Расплав	Состав, x	Коэффициент диффузии ионов R^{3+} D, см^2/с	Радиус иона R^{3+} $r_{R^{3+}}$, Å [7]	Вязкость расплава η, Па с
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.01	2×10^{-6} [4, 5]	1.160	6×10^{-2}
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.10	1.7×10^{-5} [4]		7×10^{-3}
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.15	2×10^{-5} [4]		6×10^{-3}
		2.5×10^{-5} [5]		4.5×10^{-3}
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.23	2×10^{-5} [4]		6×10^{-3}
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.27	2×10^{-5} [4]		6×10^{-3}
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0.35	2×10^{-5} [4]		6×10^{-3}
$Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$	0.10	1.2×10^{-5} [4]	1.053	1×10^{-2}
$Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$	0.005	4.5×10^{-5} [6]	1.040	7.5×10^{-3}
$Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}$	0.10	5×10^{-6} [4]	0.985	2.7×10^{-2}
$Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$	0.10	1×10^{-5} [4, 5]	0.977	1.3×10^{-2}

Расчет вязкостных свойств расплавов выполнен при $T = 1800$ K. Значения эффективных радиусов ионов R^{3+} взяты из работы [7]. Рассчитанные по уравнению Стокса–Эйнштейна коэффициенты вязкости приведены в табл. 1. Видно, что значения коэффициентов η для двухкомпонентных расплавов в системах SrF_2–RF_3 (R = La, Gd, Tb, Yb, Lu) являются типичными для ионных расплавов.

Рассмотрим изменение вязкостных свойств расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ от их состава (x) и природы РЗЭ (R). На рис. 1 показана зависимость вязкости η расплавов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ от количественного состава (x). С увеличением концентрации "примесного" компонента от 1 до 10 мол. % LaF_3 вязкость расплавов уменьшается в ~10 раз. Далее при концентрации 10–35 мол. % LaF_3 она практически не изменяется. Концентрационное снижение вязкости наблюдалось также в экспериментальном исследовании ионных расплавов $K_{1-x}Pb_xCl_{2+x}$ в хлоридной системе KCl–$PbCl_2$ [8].

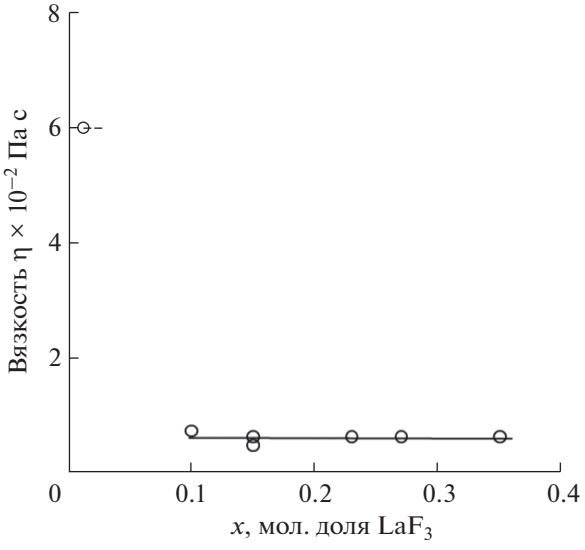


Рис. 1. Зависимость коэффициента вязкости расплавов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ от состава x.

В [9] рассмотрено концентрационное поведение параметров процессов переноса в растворах LaF_3 в SrF_2 в расплавленном (диффузия D) и кристаллическом (ионный транспорт σ) состоянии. Концентрационные зависимости $\eta = f(x)$, $D = f(x)$ для расплавов и $\sigma = f(x)$ для твердых растворов имеют общую особенность. В разбавленных ($x \sim 0.01$) и концентрированных ($x > 0.1$) растворах наблюдается существенное различие в значениях η, D, σ. При $x > 0.1$ величины η, D, σ концентрационно независимы. В [10] концентрационная зависимость $\sigma = f(x)$ для твердых растворов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ объяснена в рамках перколяционной модели. При пороговой концентрации $x_0 \sim$ ~ 0.07 [11] возникают непрерывные структурные каналы проводимости из-за пространственного перекрытия дефектных областей, хаотически расположенных в структуре твердых растворов. Совпадение поведения зависимостей $\eta = f(x)$ и $\sigma = f(x)$ может указывать на применимость перколяционной модели для описания вязкостных свойств расплавов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$.

На рис. 2 показана зависимость вязкости η в изоконцентрационной серии расплавов $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R = La, Gd, Lu) от качественного состава (R). Видно, что вязкость расплавов увели-

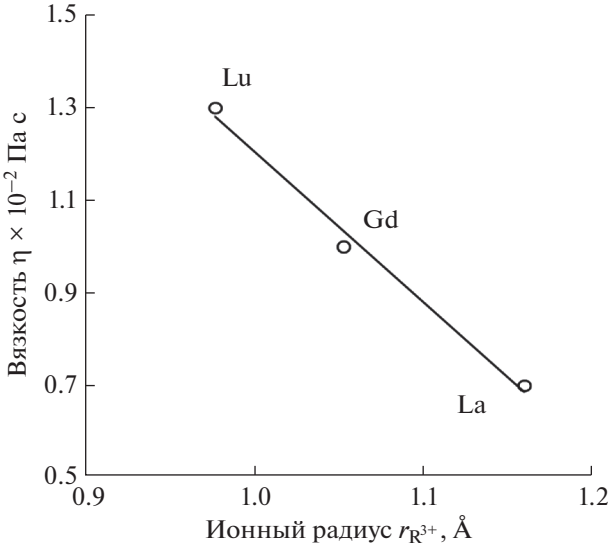


Рис. 2. Зависимость коэффициента вязкости расплавов $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R = La, Gd, Lu) от радиуса редкоземельных ионов $r_{R^{3+}}$.

чивается с уменьшением радиуса ионов R^{3+} от La^{3+} (1.160 Å) до Lu^{3+} (0.977). Завышенное значение коэффициента η для расплава $Sr_{0.9}Tb_{0.1}F_{2.1}$ (табл. 1) по сравнению с зависимостью, представленной на рис. 2, может быть связано с неточным определением его состава. Полученные результаты согласуются с поведением ионных расплавов, определяемым соотношением Литтлтона–Евстропьева [12]: чем больше проводимость (коэффициент диффузии) расплава, тем меньше его вязкость.

Основной структурной особенностью ионного расплава (ионной жидкости) является ближний порядок расположения ионов, в отличие от кристаллов, обладающих дальним порядком. К сожалению, структура расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ не изучена. Однако можно сделать некоторые предположения исходя из высокотемпературных структурных данных для флюоритовой модификации β-PbF_2 [13, 14]. Кристаллы β-PbF_2 обладают самой низкой температурой плавления (1098 ± 5 K [3]) среди дифторидов со структурой флюорита, и эффективные радиусы катионов Sr^{2+} (1.26 Å) и Pb^{2+} (1.29 Å) не сильно отличаются.

При температурах на 200–300 K ниже температуры плавления во флюоритах MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) происходят размытые, протяженные по температуре фазовые переходы [15]. В ходе этих фазовых переходов низкотемпературные упорядоченные структурные формы *lt*-MF_2 трансформируются в высокотемпературные разупорядоченные формы *ht*-MF_2. Структурное разупорядочение в фазах *ht*-MF_2 происходит в анионной (фторной) подрешетке.

Для твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ температурная область существования высокотемпературных разупорядоченных фаз увеличивается за счет понижения размытого фазового перехода [16]. Предполагается [9], что атомное строение расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и кристаллическая структура разупорядоченных форм твердых растворов *ht*-$Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ близки. Поэтому в ионных расплавах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ может, по-видимому, сохраниться ближний порядок – структурные кластеры, обнаруженные в рентгено- и нейтронодифракционных исследованиях кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ [17–20]. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанные значения динамической вязкости двухкомпонентных расплавов в системах SrF_2–RF_3 изменяются в пределах 6×10^{-3}–6×10^{-2} Па с и являются типичными для ионных расплавов. Обнаружена сильная зависимость вязкости расплавов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ в области малых концентраций редкоземельных фторидов (*x*). Вязкость расплавов $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R = La, Gd, Lu) увеличивается с уменьшением радиуса ионов R^{3+}.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. 465 p.
2. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148. [*Sobolev B.P., Golubev A.M., Herrero P.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 1. P. 141.] https://doi.org/10.1134/1.1541755
3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Barcelona, Spain: Institute of Crystallography, Moscow and Institut d’Estudis Catalans (2000–2001) 960 p.
4. *Федоров П.П., Туркина Т.М., Мелешина В.А., Соболев Б.П.* Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198.

5. *Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев, Б.П.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146. [*Turkina T.M., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Sov. Phys. Crystallogr 1986. V. 31. № 1. P. 146.]
6. *Карелин В.В.* Физико-химические основы получения монокристаллических материалов в твердых растворах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Дис. д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1985. 361 с.
7. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
8. *Harrap B.S., Heymann E.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 268.
9. *Сорокин Н.И.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 2. С. 227.
10. *Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Физика тв. тела. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748. [*Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Sov. Phys. Solid State. 1983. V. 25. № 6. P. 1007.]
11. *Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 1. С. 233. [*Sorokin N.I.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1993. V. 38. № 1. P. 233.]
12. *Мурин И.В., Старцев Ю.К., А.А. Пронкин А.А.* // 10-е Междунар. совещ. “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Черноголовка. 14–16 июня 2010. С. 107.
13. *Shapiro S.M., Reidinger F.* Physics of Superionic Conductors / Ed. Salamon M.B. Berlin: Springer, 1979. P. 45.
14. *Koto K., Schulz H., Huggins R.A.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3. P. 381.
15. *Chadwick A.V.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 209.
16. *Catlow C.R.A., Comins J.D., Germano F.A. et al.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. P. 329.
17. *Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 2. С. 248. [*Muradyan L.A., Maksimov B.A., Mamin B.F. et al.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1986. V. 31. № 2. P. 145.]
18. *Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др.* // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
19. *Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калюканов А.И. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47. [*Sulyanova E.A., Bolotina N.B., Kalukanov A.I et al.* // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 1. P. 41.] https://doi.org/10.1134/S1063774519010279
20. *Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 874. [*Sulyanova E.A., Karimov D.N., Sobolev B.P.* // Crystallogr. Rep. 2019. V. 64. № 6. P. 873.] https://doi.org/10.1134/S1063774519050225

EDN: FIHAGC
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1167–1171

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35,537.86

РАДИОЯРКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2022 г. А. К. Лященко[a], *, А. Ю. Ефимов[a], И. М. Каратаева[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: aklyas@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.
После доработки 28.02.2022 г.
Принята к публикации 01.03.2022 г.

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц (в миллиметровой области спектра) в лабораторных условиях изучена радиояркость водных растворов щелочей (KOH, NaOH). Параметры радиояркости сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой области. На примере растворов KOH выявлено соответствие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Установлено, что даже в миллиметровой области необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, радиометрия, щелочи

DOI: 10.31857/S0044457X22080207

ВВЕДЕНИЕ

СВЧ-радиометрический метод широко используется для дистанционного исследования Земли из космоса [1]. Метод является крайне эффективным, он позволяет осуществлять контроль толщины земной поверхности и льда, чувствителен к шероховатостям и волнениям на поверхности суши и воды [2]. Изменения собственного теплового СВЧ-излучения исследуемых поверхностей могут быть выражены в радиояркостной температуре ($T_я$). Такие изменения $T_я$ могут быть экспериментально получены с использованием высокочувствительных радиометров миллиметрового диапазона, появившихся в последнее время. Миллиметровая область спектра давно привлекает внимание исследователей, она нашла применение в медицине. Эффект влияния КВЧ-воздействия на живые организмы обнаружен около полувека назад. Школа академика Н.Д. Девяткова занимает лидирующие позиции в развитии методик лечения с использованием метода миллиметровой терапии [3, 4].

Метод КВЧ-радиометрии (на частоте 61.2 ГГц) используется нами в лабораторной практике для определения характеристик излучения и отражения образцов воды и растворов разного состава и концентрации. Экспериментально полученные радиометрические параметры могут быть сопоставлены с расчетными диэлектрическими данными из сантиметровой области спектра. Работоспособность расчетной схемы связей диэлектрических и радиояркостных свойств ранее доказывалась нами на различных модельных системах – растворах электролитов и неэлектролитов [5–9].

В настоящей работе исследованы радиояркостные свойства водных растворов гидроксидов щелочных металлов (KOH, NaOH). Вопрос, который может быть поставлен в рамках настоящей работы, – будет ли гидроксид-анион в качестве нарушителя структуры воды элиминировать различия в действии на воду катионов с разной гидратацией – калия и натрия? Ранее в ряду хлоридов и нитратов щелочных металлов (K^+, Na^+) показаны разнознаковые радиояркостные эффекты, связанные с разным (противоположным по знаку) влиянием данных катионов на воду [10–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом радиометрии исследованы образцы бидистиллированной воды, растворов KOH и NaOH различных концентраций. Исследования проводили с использованием высокочувствительного радиометра с фиксированной частотой 61.2 ГГц (оборудование ИРЭ РАН, НПО “Исток”, Фрязино [13]). Установка включает антенну (рупор), на которую помещается исследуемый образец, приемник, регистрирующее устройство (ПК), используется также вентилятор для предотвращения перегрева радиометра. Более подробное описание устройства радиометра и методики

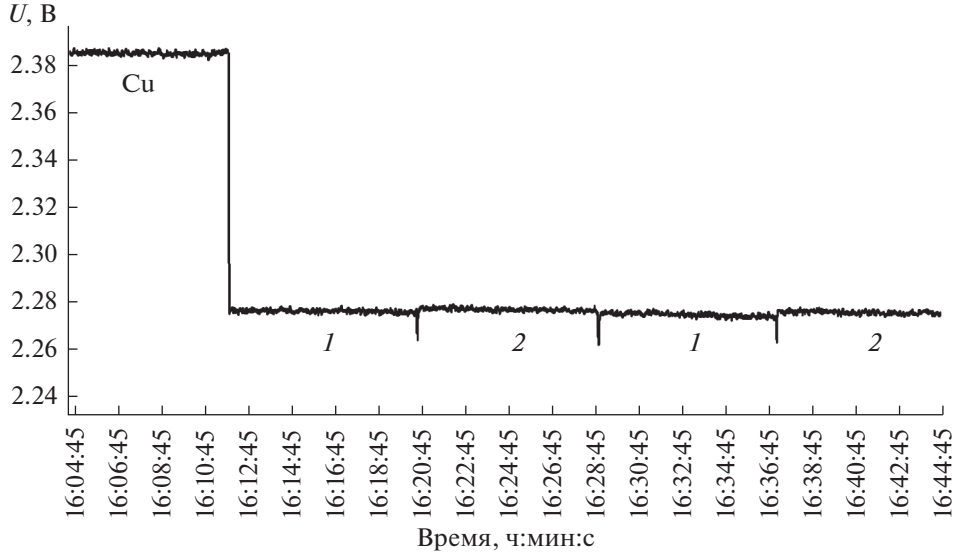


Рис. 1. Сигналы излучения медной пластины, чистой воды и 2 М раствора гидроксида натрия: Cu – медная пластина (для градуировки), *1* – вода, *2* – раствор.

проведения измерений и расчетов приведено в работах [5, 10, 13, 14]. Показания прибора оцифровываются и передаются на ПК, где с помощью специальной программы ведется запись и дальнейшая обработка сигнала. Запись сигнала ведется следующим образом: на оси абсцисс откладывается время проведения измерений (в часах, минутах, секундах), а по оси ординат – радиофизический отклик (напряжение на выходе рупора в вольтах, U). Градуировка шкалы прибора осуществляется с использованием полированной медной пластины, имеющей высокую отражательную способность [5]. Уровень сигнала от металлической (медной) пластины принимается за нулевой. Максимальный отсчет для медной поверхности соответствует минимальному излучению (нулевой сигнал), а минимальные показания прибора для воды и растворов отвечают максимальному эффекту. Таким образом, радиометр имеет обратную шкалу. В качестве примера регистрируемые сигналы для медной пластины, дистиллированной воды и раствора гидроксида натрия показаны на рис. 1, из которого видно, что излучение растет при переходе от медной пластины к воде и раствору. При переходе от воды к 2 М раствору гидроксида натрия излучение падает.

Таблица 1. Разность сигналов $\Delta U_{ср}$, коэффициенты излучения χ и радиояркостные температуры $T_я$ растворов KOH и NaOH, полученные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц

Система	Моляльность, моль/кг H_2O	$\Delta U_{ср}$, мВ	χ	$T_я$, K
H_2O	0	0	0.506	150.9
KOH	1.7	–2.5	0.479	142.8
	3.1	–3.9	0.458	136.6
	4.3	–5.6	0.456	135.9
NaOH	0.4	–0.1	0.505	150.6
	1.0	–0.9	0.497	148.2
	2.0	–1.4	0.492	146.7
	3.0	–2.8	0.478	142.5
	4.0	–4.5	0.461	137.4

В ходе измерений сигнал от радиометра периодически флуктуирует. Величины U для медной пластины, воды и раствора могут меняться даже при незначительных изменениях температуры, поэтому радиояркостные параметры для воды и растворов целесообразнее сравнивать, используя относительный метод анализа. Так, величина $\Delta U = U_{раствора} - U_{воды}$ практически не зависит от температуры в комнате и меняется лишь при изменении концентрации растворов. Для сведения к минимуму погрешности измерений и повышения точности результатов парные измерения $U_{раствора}$ и $U_{воды}$ проводили не менее 5 раз. Значение $\Delta U_{ср} = (\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 + \Delta U_5)/5$ может быть использовано для расчета пропорциональных ему параметров χ (коэффициент излучения) и $T_я$ (радиояркостной температуры). Величины $\Delta U_{ср}$, коэффициенты излучения χ и радиояркостные температуры $T_я$ растворов KOH и NaOH, полученные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц, представлены в табл. 1.

Таблица 2. Коэффициенты излучения χ и радиояркостная температура $T_я$ водных растворов KOH и NaOH на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц

Система	Моляльность, моль/кг H_2O	$\chi(d)$*	χ	$T_я(d)$*, K	$T_я$, K
H_2O	0	0.506	0.506	150.9	150.9
KOH	0.5	0.518	0.494	154.4	147.3
	1.0	0.532	0.490	158.6	146.1
	1.6	0.543	0.486	161.9	144.9
	2.1	0.553	0.481	164.9	143.4
	2.6	0.563	0.479	167.8	142.8
NaOH**	0.4	0.515	0.495	153.5	147.6

* Расчет без учета ионной составляющей.

** По экспериментальным данным [19].

РАСЧЕТНАЯ СХЕМА

Оптические и диэлектрические свойства растворов связаны друг с другом посредством соотношения коэффициента отражения $R(\nu)$ и комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\nu)$ (формула Френеля, случай нормально падающей волны) [15, 16]:

$$R(\nu) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon^*(\nu)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^*(\nu)} + 1}\right|^2. \quad (1)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\nu)$ определяется с помощью экспериментально измеряемых диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\nu)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$ [17]:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu), \quad i = \sqrt{-1}. \quad (2)$$

Чтобы получить значения ε' и ε" для иной частоты ν (в данном случае для ν = 61.2 ГГц), требуется аппроксимировать диэлектрические данные, полученные для других частот, в рамках заданной релаксационной модели спектра комплексной диэлектрической проницаемости. В настоящей работе диэлектрические данные ε' и ε" в области максимума дисперсии воды в диапазоне частот 7–25 ГГц для водных растворов гидроксидов щелочных металлов [18, 19] аппроксимировали функциями вида:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (2\pi i\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где ε_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, τ – время релаксации, α – параметр распределения времени релаксации [20].

Диэлектрические потери электролитов (ε") складываются из двух составляющих: дипольных и ионных потерь:

$$\varepsilon''(\nu) = \varepsilon''(\nu)_d + \varepsilon''(\nu)_i. \quad (4)$$

Дипольные потери связаны с поглощением излучения из-за переориентации дипольных молекул. В растворах электролитов, в дополнение к дипольной составляющей потерь, присутствуют движения заряженных ионов под действием излучения (ионный вклад в потери). Частотная зависимость ионного вклада выражается формулой [21]:

$$\varepsilon''(\nu)_i = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0\nu}, \quad (5)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, σ – электропроводность раствора, См/м.

Значения параметров моделей диэлектрических спектров, использованных при экстраполяции диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц на частоту 61.2 ГГц для растворов KOH [18], приведены в табл. 2. Для растворов NaOH в литературе [19] имеются данные по диэлектрическим свойствам только для одной концентрации (0.4 М) в отличающемся интервале частот.

Коэффициент отражения R связан с измеряемым в радиометрическом эксперименте коэффициентом излучения χ простым соотношением:

$$\chi = 1 - R.$$

Радиояркостная температура $T_я$ находится из выражения:

$$T_я = (1 - R)T = \chi T$$

(в данной работе термодинамическая температура T = 298.15 K).

Коэффициенты излучения χ и радиояркостная температура $T_я$ водных растворов KOH и NaOH на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц, представлены в табл. 2. Сопоставлены два варианта рассчитанных параметров. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (χ, $T_я$), а в другом ($\chi(d)$, $T_я(d)$) – только дипольный вклад в ε".

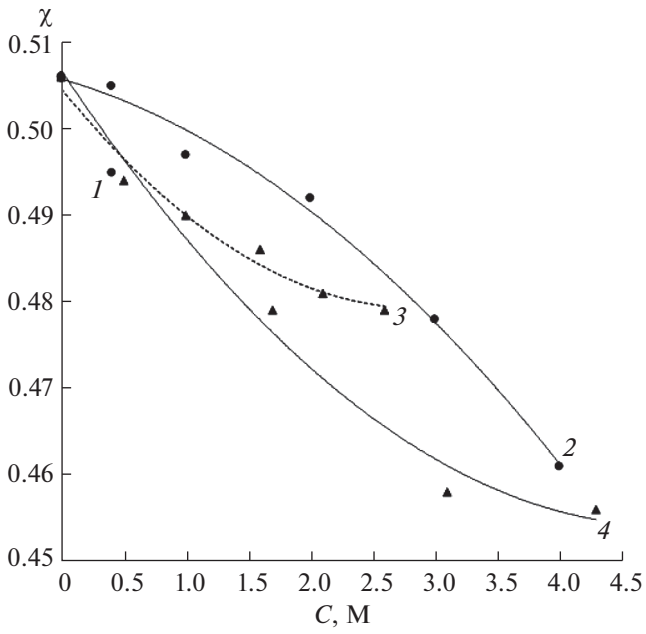


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов излучения χ на частоте 61.2 ГГц. Растворы: *1* – NaOH (расчетные значения по экспериментальным параметрам [19]), *2* – NaOH (радиометрические данные); *3* – KOH (расчетные значения по экспериментальным данным [18]), *4* – KOH (радиометрические данные).

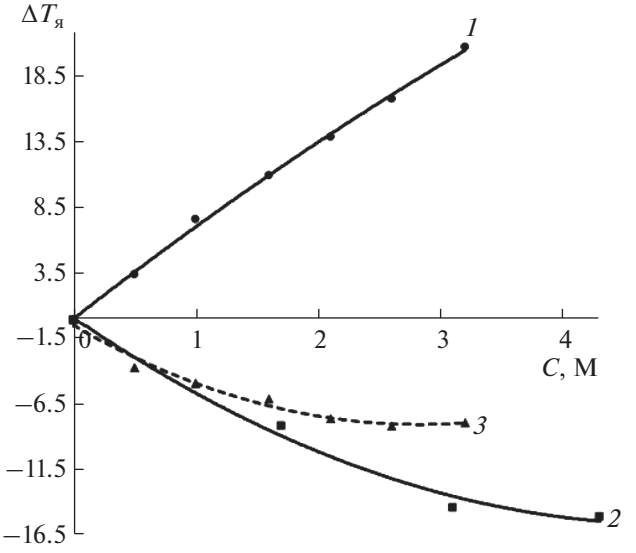


Рис. 3. Зависимости $\Delta T_я = T_я$(раствора) – $T_я$(воды) от концентрации раствора KOH по радиометрическим и диэлектрическим данным: *1* – расчет без учета ионных потерь, *2* – радиометрические данные, *3* – расчет с учетом дипольных и ионных потерь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обзор существующей литературы по характеристикам измерений водных растворов щелочей и кислот показывает, что данные соединения представляют особый случай, в них протон и гидроксид-анион обладают аномальной проводимостью. Следовательно, для учета потерь, вносимых сквозной проводимостью, необходимо измерять низкочастотную удельную электропроводность. Радиометрический метод, учитывающий обе составляющие, вполне позволяет охарактеризовать параметры собственного излучения растворов с разными ионами в мм-области спектра и открывает возможности для более точного подбора релаксационной модели для описания спектров в сантиметровой области.

Из рис. 2 видно, что параметры радиояркости для рассматриваемых систем уменьшаются при переходе от воды к раствору. Это следует как из экспериментальных, так и расчетных данных. В случае растворов солей уменьшение параметров радиояркости в первую очередь связано со слабой гидратацией ионов (ион K^+). Ион Na^+, более сильно гидратирующийся по сравнению с ионом калия, дает обратное изменение. Например, это видно для растворов хлоридов щелочных металлов [11, 15, 16]. Однако аномально подвижный гидроксид-ион привносит превалирующий эффект. Из рис. 2 видно, что эффекты радиояркости как для гидроксида натрия, так и для гидроксида калия дают изменения одного знака.

Нами сопоставлены рассчитанные и измеренные радиояркостные параметры. Для растворов KOH выявлено согласие данных в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Для растворов NaOH такое сопоставление только качественное. Диэлектрические параметры для расчета имеются только для одной концентрации и получены для отличающегося набора частот.

В случае растворов KOH были также рассчитаны величины $\Delta T_я$, связанные только с дипольными диэлектрическими потерями. Как видно из рис. 3, в этом случае не наблюдается соответствия экспериментальных и рассчитанных величин. Это следует даже по знаку изменений. В миллиметровой области необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод измерения радиотеплового излучения миллиметрового диапазона длин волн оказывается информативным для определения изменений гидратации и динамики ионов, что наблюдается в случае растворов гидроксидов щелочных металлов. Ранее этот факт был продемонстрирован для водных растворов солей и кислот. Следовательно, подход является достаточно общим для водно-электролитных сред разного состава и концен-

трации. Он требует более подробного изучения в случае других частот миллиметровой области спектра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др.* // Исследование земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. https://doi.org/10.7868/S0205961414060050
2. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
3. *Девятков Н.Д.* // Успехи физ. наук. 1973. Т. 10. Вып. 3. С. 453.
4. *Девятков Н.Д.* // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1970. Вып. 4. С. 130.
5. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. [*Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Dunyashev V.S.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 4. P. 682.] https://doi.org/10.1134/S0036024419040204
6. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. [*Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Dunyashev V.S., Karataeva I.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 241.] https://doi.org/10.1134/S0036023620020096
7. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Ефименко И.А.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1565. [*Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Dunyashev V.S., Efimenko I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1776. https://doi.org/10.1134/S003602362011011X]
8. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 558. [*Lyashchenko A.K., Efimov A.Y., Dunyashev V.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 4. P. 713.] https://doi.org/10.1134/S0036024421040154
9. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С., Ефимов А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1211. [*Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Dunyashev V.S., Efimov A.Y.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 8. P. 1601.] https://doi.org/10.1134/S0036024421080197
10. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. [*Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Kozmin A.S., Betskii O.V.* // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 462. № 2. P. 127.] https://doi.org/10.1134/S0012501615060032
11. *Лященко А.К.* // 3-я Всероссийская конф. “Физика водных растворов”. Тез. докл. 14–15 декабря 2020 г. М., 2020.
12. *Лященко А.К.* // Журн. РЭНСИТ. 2020. Т. 12. № 1. С. 81. https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.081
13. *Криворучко В.И.* // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т. 46. № 8–9. С. 782.
14. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
15. *Засецкий А.Ю., Лященко А.К.* Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне длин волн и релаксационные характеристики растворов. Деп. ВИНИТИ 06.07.99. М., 1999. № 2181-В99. 62 с.
16. *Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu.* // J. Mol. Liq. 1998. V. 77. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(98)00068-3
17. *Поплавко Ю.М.* Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
18. *Лилеев А.С., Логинова Д.В., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 1017.
19. *Kaatze V.U.* // J. Chem. Phys. 1973. Т. 77. № 6. С. 447.
20. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. https://doi.org/10.1063/1.1723677
21. *Barthel J., Buchner R., Munsterer M.* Electrolyte data collection. Part 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series, 1995. V. 12.

EDN: POCPDN
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1172–1174

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ КАЛИЯ–ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...–66°C

© 2022 г. Е. А. Фролова[a], Д. Ф. Кондаков[a], В. П. Данилов[a, *]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: vpdanilov@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.
После доработки 03.03.2022 г.
Принята к публикации 05.03.2022 г.

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах 0...–66°C. Соотношение ацетата калия и этиленгликоля в разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3. Выявлен ряд композиций, перспективных в качестве новых противогололедных реагентов, характеризующихся хорошей плавящей способностью по отношению ко льду в широком температурном интервале.

Ключевые слова: противогололедные реагенты, плавящая способность, низкотемпературные эвтектики

DOI: 10.31857/S0044457X22080116

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эффективным средством борьбы с гололедом на дорогах и аэродромах являются противогололедные реагенты на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов [1–4]. Основой для разработки противогололедных реагентов являются, как правило, данные по фазовым равновесиям в водно-солевых системах при температурах ниже 0°C [5–10]. Введение в водно-солевые системы глицерина и этиленгликоля, водные растворы которых кристаллизуются при низких температурах [11], позволяет не только увеличить ассортимент противогололедных реагентов, но и повысить их эффективность. Эти спирты хорошо растворимы в воде, а их водные растворы хорошо растворяют соли щелочных и щелочноземельных металлов и, как следствие, отличаются низкими температурами кристаллизации льда при их охлаждении согласно криоскопической закономерности $\Delta t = kC$ [12].

Ранее исследованы фазовые равновесия в разрезах водно-солевых систем, содержащих глицерин или этиленгликоль [13–17]. Установлено, что введение этих спиртов в водно-солевые системы может привести к понижению температуры эвтектики. Например, в системе нитрат кальция–глицерин–вода температура эвтектики понижается по сравнению с системой нитрат кальция–вода на 9–13°C, а в системе карбамид–этиленгликоль–вода – на 43°C по сравнению с системой карбамид–вода. Таким образом, введение спирта в водно-солевую систему и, соответственно, в противогололедную композицию на ее основе позволяет увеличить рабочий интервал применения противогололедного реагента.

В системе ацетат калия–глицерин–вода [17] нами выявлены ацетатно-глицериновые композиции, перспективные в качестве новых противогололедных реагентов.

Цель настоящей работы – исследование фазовых равновесий в системе ацетат калия–этиленгликоль–вода, содержащей вместо глицерина этиленгликоль. Поскольку этиленгликоль образует эвтектику в системе с водой при температуре –66°C, что на 20°C ниже температуры эвтектики глицерин–вода, композиции из ацетата калия и этиленгликоля должны быть эффективными противогололедными реагентами при более низких температурах по сравнению с ацетатно-глицериновыми композициями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в разрезах указанной системы изучали визуально-политермическим методом [18] в специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром. Охлаждение проводили жидким азотом в сосуде Дьюара. В качестве исходных веществ использовали ацетат калия и этиленгликоль квалификации “ч. д. а.”. По экспериментальным данным строили политермы кристаллизации. Плавящую способность композиций различного состава в равновесных условиях рассчитывали по политермам

Таблица 1. Температуры кристаллизации растворов системы $KCH_3COO–C_2H_4(OH)_2–H_2O$ (разрезы с соотношением $KCH_3COO : C_2H_4(OH)_2 = 3 : 1$, 1 : 1 и 1 : 3) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политермы кристаллизации)

Концентрация $KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °C	Твердая фаза
	Разрез 3 : 1	
10.0	–3.5	Лед
20.0	–9.0	»
30.0	–18.0	»
40.0	–33.0	»
50.0	–52.0	»
52.0	–57.0	Лед + $KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$(эвтектика)
53.0	–56.0	$KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$
60.0	–50.0	»
70.0	–38.0	»
	Разрез 1 : 1	
10.0	–3.5	Лед
20.0	–8.5	»
30.0	–16.0	»
40.0	–28.0	»
50.0	–43.0	»
55.0	–52.0	Лед + $KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$ (эвтектика)
60.0	–49.0	$KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$
70.0	–41.0	»
80.0	–32.0	»
	Разрез 1 : 3	
10.0	–3.5	Лед
20.0	–9.0	»
30.0	–16.0	»
40.0	–26.0	»
50.0	–38.0	»
60.0	–56.0	»
65.0	–65.0	Лед + $KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$ (эвтектика)
70.0	–59.5	$KCH_3COO + C_2H_4(OH)_2$
80.0	–45.5	»

кристаллизации по формуле: $A = (100 - C_t)/C_t$, где A – плавящая способность композиции при температуре t, C_t – концентрация раствора при температуре t [19, 20]. Соотношение этиленгликоля и ацетата калия в изучаемых разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода с соотношением $KCH_3COO : C_2H_4(OH)_2 = 3 : 1$, 1 : 1 и 1 : 3. Данные по всем разрезам, а также по системам ацетат калия–вода и глицерин–вода свидетельствуют о том, что температура эвтектики в системе $KCH_3COO–C_2H_4(OH)_2–H_2O$ изменяется в пределах –52...–66°C (табл. 2).

Следует отметить, что плавящая способность этиленгликоля составляет 6.1 г/г при температуре –5°C и 3.3 г/г при –10°C, что в 1.5 раза выше по сравнению с глицерином [14, 16], поэтому композиции ацетата калия с этиленгликолем характеризуются хорошей плавящей способностью по

Таблица 2. Противогололедные свойства композиций в системе $KCH_3COO–C_2H_4(OH)_2–H_2O$

Состав композиции	Параметры эвтектики в системе соли–вода		Плавящая способность композиции ко льду при температуре, °C	
	t, °C	*C*, мас. %	–5.0	–10.0
75% KCH_3COO + 25% $C_2H_4(OH)_2$				
3 : 1	–57.0	52.0	6.7	3.7
2 : 1	–54.0	53.0	6.4	3.5
1 : 1	–52.0	55.0	6.4	3.4
1 : 2	–58.0	60.0	6.4	5.4
1 : 3	–65.0	65.0	6.7	3.7
KCH_3COO	–62.0	47.5	7.3	4.3
$C_2H_4(OH)_2$	–66.0	66.0	6.1	3.3
$C_3H_5(OH)_3$	–46.7	66.7	4.0	2.0

отношению ко льду, превышающей плавящую способность ацетатно-глицериновых композиций. Низкие температуры эвтектик, образуемых этими композициями, позволяют применять их в качестве противогололедных реагентов в широком интервале температур (вплоть до –45...–48°C) в различных регионах РФ, в том числе в районах с суровым климатом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода с соотношением $KCH_3COO : C_2H_4(OH)_2$ от 3 : 1 до 1 : 3 при температурах 0...–66°C. Выявлены новые противогололедные композиции с хорошими противогололедными свойствами, эффективные при низких температурах (вплоть до –45...–48°C).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисюк Н.В.* Зимнее содержание городских дорог. М.: Инфра-Инженерия, 2019. 148 с.
2. *Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н. и др.* // Дороги и мосты. 2016. № 2(36). С. 69.
3. *Орлов В.А.* Теория и практика борьбы с гололедом (на аэродромах и в городах). М.: Воздушный транспорт, 2010. 112 с.
4. *Розов Ю.Н., Розов С.Ю., Френкель О.В.* // Автомобильные дороги и мосты. М.: Информавтодор, 2006. Вып 4. 104 с.
5. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 20.
6. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 25.
7. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 26.
8. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 61.
9. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 264.
10. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 739.
11. *Лиханов В.А., Лопатин О.П.* Технические жидкости. Киров: Вятская ГСХА, 2005. С. 21.
12. *Ахметов Н.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2002. С. 147.
13. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. и др.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 10. С. 444. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-10-444-446
14. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 7. С. 290. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-7-290-293
15. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 5. С. 194. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-5-194-196
16. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б и др.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 50. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-2-50-52
17. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 569. https://doi.org/10.1134/S0036023621040112
18. *Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 193.
19. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 5. P. 528. https://doi.org/10.1134/S0040579512050028
20. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. https://doi.org/10.1134/S0036023619090067

EDN: ULJOYG
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1175–1182

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.136

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА МАРГАНЦА

© 2022 г. В. В. Чернявина[a], *, А. Г. Бережная[a], Я. А. Дышловая[a]

[a] *Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

**e-mail: vchernyavina@yandex.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.
После доработки 10.02.2022 г.
Принята к публикации 11.02.2022 г.

Композит MnO_2/C получен методом катодного электрохимического осаждения в различных условиях. Исследованы структурные характеристики и элементный состав MnO_2/C методом энергодисперсионного микроанализа с использованием комплексного аналитического прибора на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU и системой микроанализа INCA ENERGY450/XT с детектором X-Act DDD. Электрохимические характеристики электродов определены методами циклической вольт-амперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. Показано, что активированный уголь марки Norit DLS SUPRA 50 можно использовать в качестве материала подложки для электроосаждения MnO_2. Установлена зависимость электрохимических свойств композитных электродов MnO_2/C от условий электрохимического осаждения. Емкостные характеристики композита MnO_2/C на 30% больше по сравнению с угольным электродом, что делает его перспективным материалом электрода для электрохимических конденсаторов на водном электролите.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, активированный уголь, водный нейтральный электролит, оксид марганца

DOI: 10.31857/S0044457X22080074

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущий спрос на энергию способствует поиску новых материалов, а также разработке и усовершенствованию технических характеристик устройств накопления заряда. Среди таких систем выделяют электрохимические конденсаторы (**ЭХК**) из-за их способности к быстрому заряду-разряду, высокой удельной мощности и циклической стабильности. В настоящее время ЭХК используются совместно с аккумуляторами для обеспечения дополнительной мощности в электромобилях, локомотивах, системах бесперебойного электропитания и т.д. ЭХК не могут использоваться в качестве автономных устройств, поскольку их удельная энергия ниже, чем у батарей [1]. Удельная мощность и срок службы электрохимических конденсаторов намного больше, чем литий-ионных аккумуляторов. Повысить энергию и удельную мощность ЭХК можно за счет использования новых электродных материалов и разных электролитов, а также путем разработки оригинальной конструкции устройства в зависимости от сферы использования [2].

Для изготовления электродов ЭХК используют разные типы материалов: углеродистые материалы, оксиды/гидроксиды переходных металлов и проводящие полимеры [3–8]. Главным недостатком углеродных материалов является их небольшая емкость, что ограничивает их применение.

Емкостные свойства углеродных материалов повышают за счет введения проводящих полимеров или оксидов металлов. Среди оксидов переходных металлов выделяют MnO_2 благодаря низкой стоимости, экологичности и высокой теоретической удельной емкости (1370 Ф/г) [9]. Кроме того, он обладает широким рабочим потенциалом в нейтральных водных электролитах по сравнению с другими оксидами переходных металлов, используемыми в кислотных и щелочных электролитах [10]. Однако MnO_2 имеет низкую удельную электропроводность (10^{-5}–10^{-6} См/см), что ограничивает достижение высокой теоретической емкости [11].

Перспективным подходом к решению этой проблемы является включение MnO_2 в электропроводящие каркасы, такие как графен, углеродные нанотрубки, проводящие полимеры и мезопористые угли. Углеродные каркасы формируют пористую структуру, которая обеспечивает диффузию ионов электролита и увеличение электри-

ческой емкости. Кроме того, снижается сопротивление переноса электронов, что компенсирует низкую проводимость оксида марганца. Механизм накопления заряда в композитных электродах MnO_2/C основан на сочетании двойнослойного процесса и фарадеевских окислительно-восстановительных реакций, которые наблюдаются на границе раздела между оксидом и раствором электролита, обеспечивая, таким образом, псевдоемкость [12, 13].

Электрохимические свойства MnO_2 определяются химической структурой, морфологией поверхности, пористостью и электрической проводимостью [14, 15].

Авторами [16] методом химического осаждения получены α-, β-, γ- и δ-MnO_2. Установлено, что емкостные характеристики любой фазы MnO_2 снижаются с увеличением кристалличности, а слабокристаллизованный α-MnO_2 обладает самой высокой удельной емкостью (200 Ф/г) при плотности тока 1 А/г.

В работе [17] получен композит MnO_2/C методами анодного и катодного электроосаждения оксида марганца на подложку мезопористого углерода с высокой удельной площадью поверхности. Согласно результатам рентгенофазового анализа, MnO_2 эффективно осаждается на подложку как при анодном, так и при катодном электроосаждении. Электрохимические измерения показали, что емкостное поведение композита зависит от метода получения оксида марганца. При анодном осаждении наблюдается равномерная пленка α-MnO_2, а при катодном осаждении частицы γ-MnO_2 имеют игольчатое строение. Композитный электрод γ-MnO_2/C, полученный в результате катодного осаждения, демонстрирует высокую удельную емкость и циклическую стабильность.

Наночастицы оксида марганца с различной морфологией были получены методом анодного электроосаждения путем регулирования концентрации серной кислоты и плотности тока осаждения [18]. Композитные электроды с наносферами, нанолистами, наноцветками, наностержнями имели удельные емкости 134, 226, 235 и 362.5 Ф/г при скорости заряда-разряда 0.5 А/г соответственно.

Оксид марганца синтезирован методом электрохимического осаждения при плотности тока 0.5 А/г с изменением частоты вращения от 0 до 4000 об/мин при 25°C в течение 90 мин [19]. Установлено, что удельная емкость ($C_{уд}$) и удельная площадь поверхности зависят от частоты вращения. Максимальное значение $C_{уд}$ = 277.9 Ф/г было получено для электродного материала MnO_2 при частоте вращения 3000 об/мин.

Цель настоящей работы – исследование характеристик композитных электродов MnO_2/C, полученных методом электрохимического осаждения в разных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие электроды изготавливали путем смешивания активированного угля, поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 5–6 мг/см^2.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполняли на растровом электронном микроскопе Vega II LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 450/XT (детектор Silicon Drift).

Электрохимическое осаждение и измерения проводили на потенциостате-гальваностате P-30J (ООО “Элинс”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод. Стеклоуглеродный электрод представлял собой стеклоуглеродную пластину (стеклоуглерод марки СУ-2000) площадью 1 см^2 с медным токоподводом.

Оксид марганца получали методом катодного электроосаждения на угольных электродах, изготовленных из активированного угля марки Norit DLS Supra 50. Электрохимическое осаждение проводили в диапазоне потенциалов –0.2–0.3 В в течение 15 мин в растворе следующего состава: 0.01 M $KMnO_4$ + 0.1 M Na_2SO_4. В результате протекания окислительно-восстановительной реакции на поверхности угольного электрода осаждался оксид марганца:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-.$$

Электрохимические измерения проводили в 1 М водном растворе сульфата натрия. По результатам циклической вольт-амперометрии рассчитывали удельную емкость:

$$C_{уд} = \frac{1}{m\nu(E_k - E_н)} \int_{E_н}^{E_k} I(E)\,dE, \qquad (1)$$

где m – масса электрода, ν – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, $E_н$ и $E_к$ – пределы интегрирования на вольт-амперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле:

$$C_{уд} = \frac{I\Delta\tau}{\Delta Em}, \qquad (2)$$

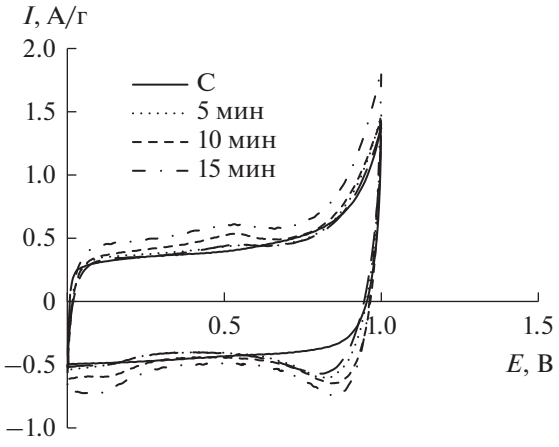


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые, снятые со скоростью развертки потенциала ν = 5 мВ/с для угольного электрода и композитов MnO_2/C, полученных при E = 0.2 В и разном времени электрохимического осаждения

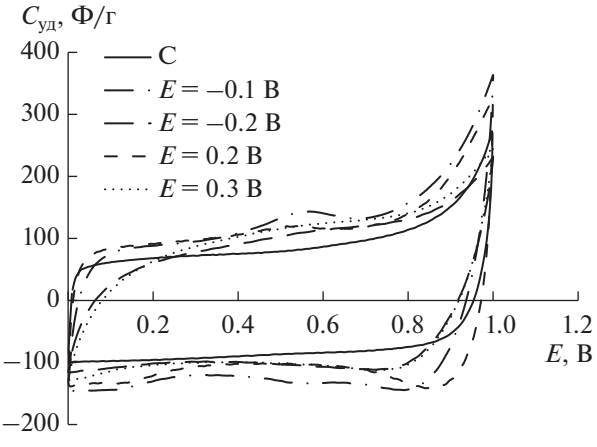


Рис. 2. Вольт-фарадные циклические кривые, снятые со ν = 5 мВ/с для угольного и композитных электродов MnO_2/C, полученных при электрохимическом осаждении в течение 15 мин при разных потенциалах.

где I, ΔE, $\Delta\tau$ – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре Z-500P (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 50 мГц до 500 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композитных материалов методом электрохимического осаждения в разных условиях позволяет контролировать морфологию и микроструктуру поверхности. В связи с этим композиты MnO_2/C получали при изменении времени или потенциала электроосаждения, далее методом циклической вольтамперометрии определяли удельную емкость угольного электрода до и после электрохимического осаждения.

На рис. 1 представлены циклические кривые для угольного и композитных электродов MnO_2/C, полученных электроосаждением при потенциале 0.2 В и разном времени. Вид циклической кривой для композитов отличается от таковой для угольного электрода.

Для композита MnO_2/C, полученного при времени электрохимического осаждения 15 мин, наблюдается наибольшее увеличение удельного тока на циклических кривых. Реализуется максимальное увеличение удельной емкости ($C_{уд}$) на 30–35 Ф/г по сравнению с $C_{уд}$ угольного электрода, которая составляет 90–95 Ф/г. При увеличении времени осаждения до 20 мин наблюдается снижение площади, ограниченной кривой ЦВА, что свидетельствует об уменьшении удельной емкости. Вероятно, в этих условиях электроосаждения образуется более плотный слой диоксида марганца, что приводит к уменьшению активной площади поверхности и препятствует доступу ионов внутрь пористой структуры композита.

Исследованы электрохимические свойства композитных электродов MnO_2/C, полученных при одинаковом времени электроосаждения 15 мин, но разном потенциале E. Вид циклических кривых для композитов (рис. 2) показывает, что в диапазоне E электрохимического осаждения от –0.1 до 0.2 В сохраняется прямоугольная рабочая область потенциалов и максимальное значение $C_{уд}$.

На основании предварительных исследований были подобраны оптимальные условия электроосаждения с целью получения MnO_2/C с высокими электрохимическими свойствами. Дальнейшие исследования проводили с композитами, полученными при времени осаждения 15 мин и постоянном потенциале 0.2 В.

Для уточнения поверхностного химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX исследование в разных точках поверхности (рис. 3). Морфология поверхности изменяется после осаждения оксида марганца на угольный электрод (рис. 3а, 3б). В присутствии оксида марганца на СЭМ-микрофотографии наблюдаются более светлые фазы и участки (рис. 3б). Спектры EDX показывают присутствие элемента Mn в случае композитного электрода, в отличие от угольного электрода (рис. 3в, 3г).

Ранее [20] установлено, что углеродный материал Norit DLC Supra 50 представляет собой совокупность частиц, близких к сферической форме, размером 30–50 нм. В процессе электрохимического осаждения наночастицы оксида марганца

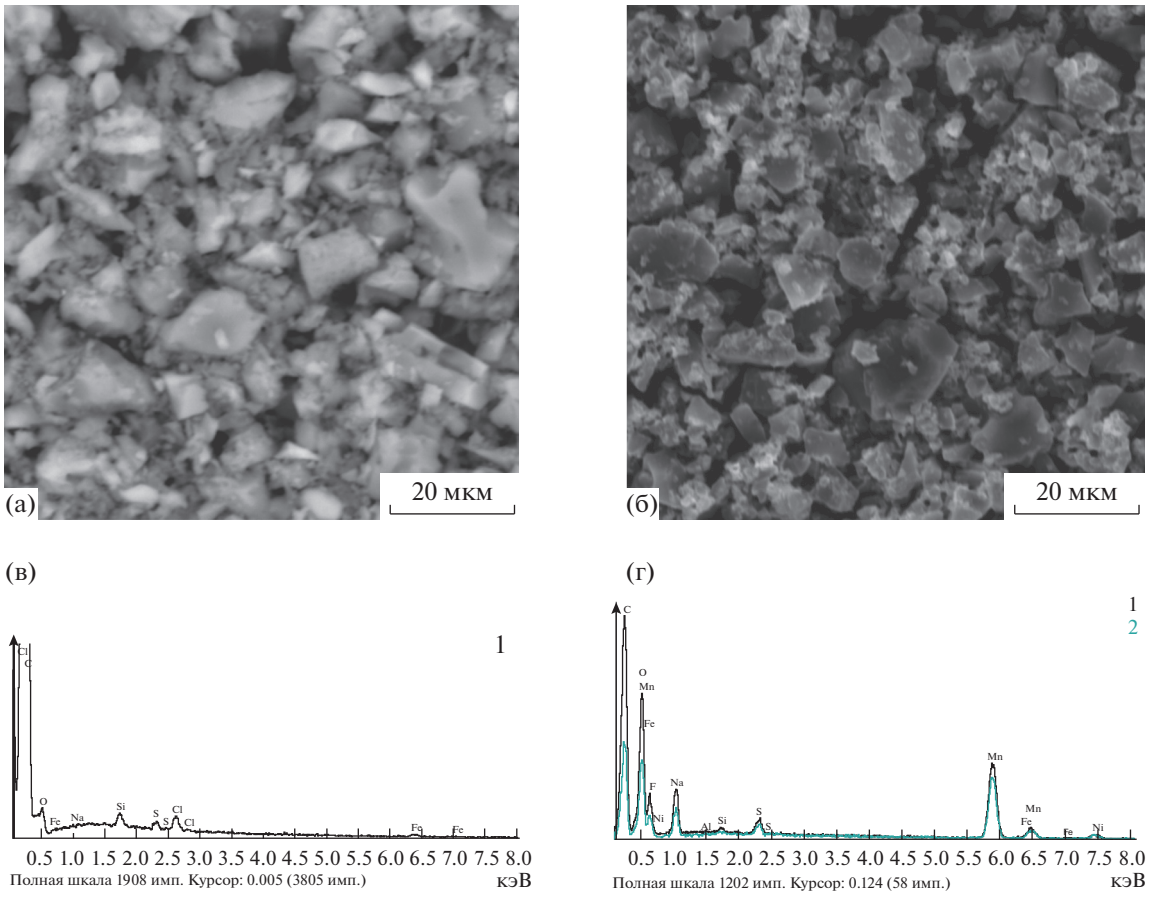


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии и спектры EDX для электродов С (а, в) и композита MnO_2/C (б, г).

равномерно распределяются по поверхности и закрепляются на сферических частицах активированного угля.

Изменение формы циклических кривых и удельной емкости композитных электродов по сравнению с угольным электродом связано как с увеличением активной площади поверхности, так и с псевдоемкостью MnO_2 (рис. 4, табл. 1). Удельная емкость композита MnO_2/C больше, чем $C_{уд}$ угольного электрода при всех скоростях развертки потенциала.

Существует два механизма, объясняющих псевдоемкостное поведение композитных электродов, одним из основных компонентов которых является оксид марганца. Первый основан на интеркаляции-деинтеркаляции протонов и катионов щелочных металлов в мезопоры оксида марганца при восстановлении и окислении [21], который можно представить как

$$MnO_2 + Z^+ + e \leftrightarrow MnOOZ\ (Z^+ = H_3O^+, Na^+),$$

второй – на поверхностной адсорбции-десорбции катионов (Z^+) на электроде из MnO_2 [9]:

Таблица 1. Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) угольного и композитного электродов при скорости развертки потенциала ν, мВ/с

Электрод	Удельная емкость $C_{уд}$ (Ф/г) композитных электродов при скорости развертки потенциала ν, мВ/с					
	2	5	10	25	50	100
C	124	95	85	74	69	62
MnO_2/C	153	126	112	98	87	75

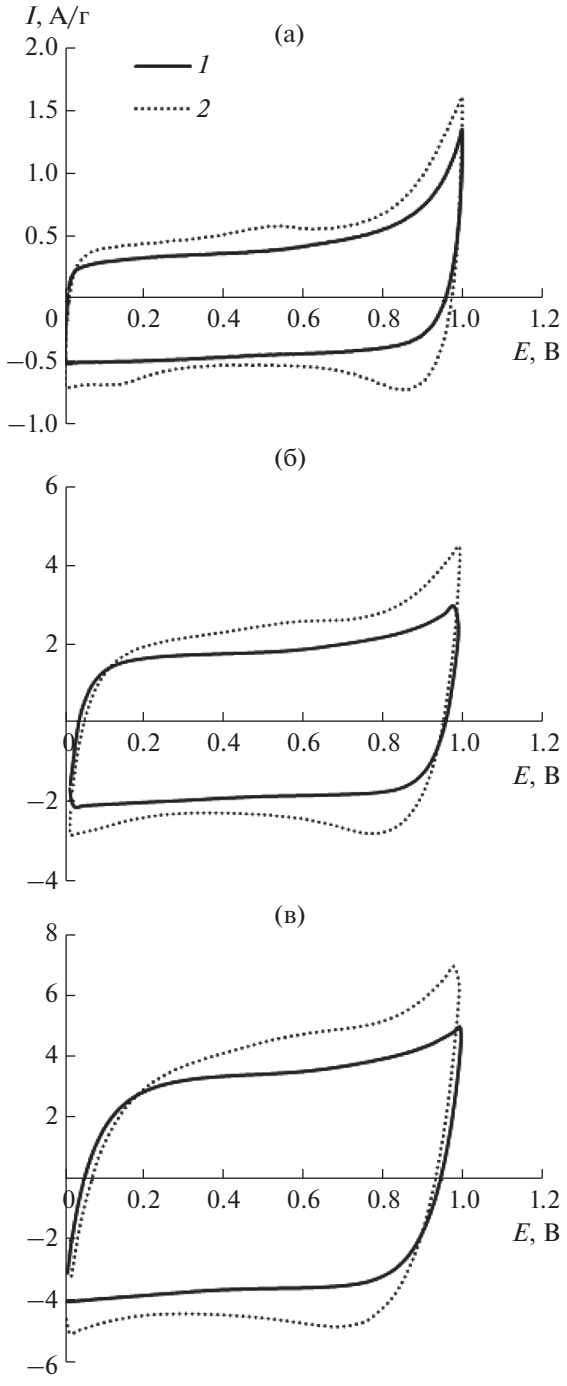


Рис. 4. Циклические вольт-амперные кривые для С (*1*) и MnO_2/С (*2*), снятые при ν = 5 (а), 25 (б), 50 мВ/с (в).

$$(MnO_2)_{surface} + Z^+ + e \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow (MnOOZ)_{surface} \left(Z^+ = H_3O^+, Na^+\right).$$

На рис. 5 при удельных токах заряда-разряда $I_{з/р}$ = 0.7 и 1.4 А/г для всех электродов наблюдаются симметричные кривые заряда-разряда, что указывает на обратимость процессов. Для композита MnO_2/С (рис. 5, кривая *2*) реализуется более длительный по времени заряд-разряд по сравнению с угольным электродом С (рис. 5, кривая *1*).

Удельная емкость композита MnO_2/С при небольших токах заряда-разряда ($I_{уд}$ = 0.4 А/г) увеличивается на 45 Ф/г по сравнению с $C_{уд}$ угольного электрода, которая составляет 98 Ф/г (рис. 6).

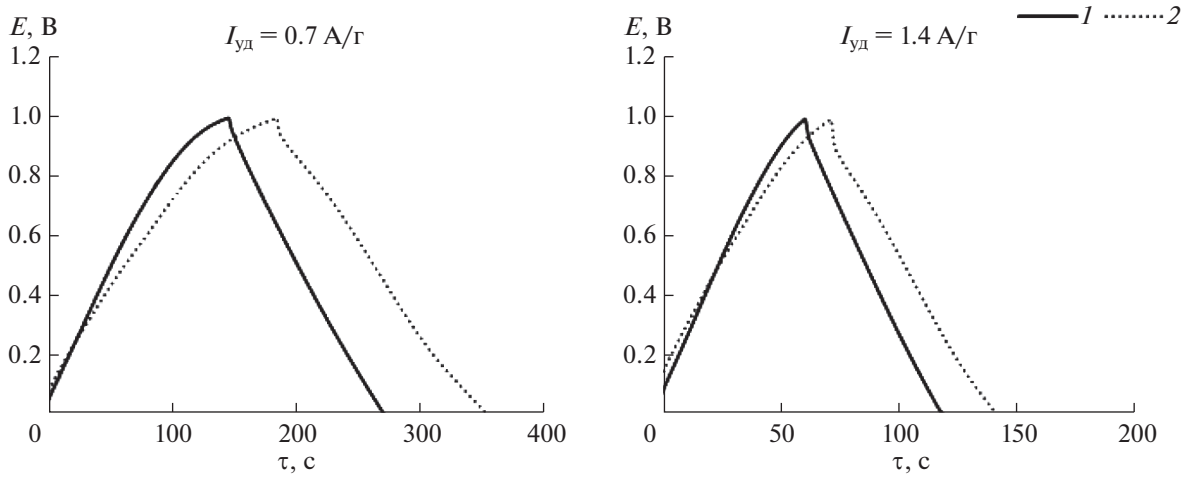


Рис. 5. Заряд-разрядные кривые для C (*1*) и MnO_2/C (*2*) при $I_{уд}$ = 0.7 и 1.4 А/г.

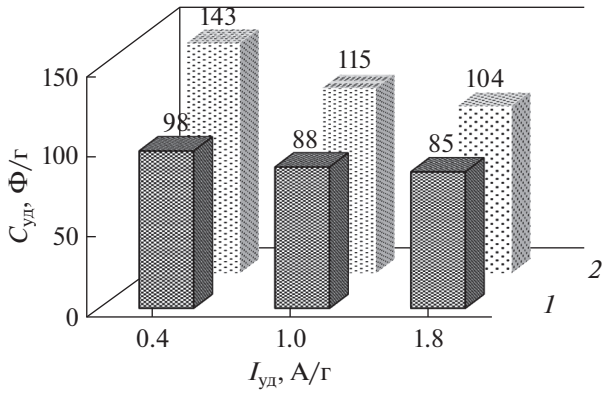


Рис. 6. Зависимость удельной емкости для электродов C (*1*) и MnO_2/C (*2*) от тока заряда-разряда.

При $I_{уд}$ = 1.8 А/г увеличение $C_{уд}$ для композита составляет всего 19 Ф/г, что связано с диффузионными ограничениями, возникающими при высоких токах заряда-разряда.

Для определения сопротивления были проанализированы спектры импеданса методом подбора эквивалентной схемы с помощью программы EIS Spectrum Analyser. Эквивалентная схема включает CPE1-элемент постоянного сдвига фаз, эквивалентное последовательное сопротивление электролита R_1, сопротивление переноса заряда R_2, сопротивление Варбурга W_1 (рис. 7).

Кривые для электродов C (*1*) и MnO_2/C (*2*) имеют одинаковый вид (рис. 7). В области высоких частот наблюдается полукруг, который определяет сопротивление переноса заряда R_2 на границе раздела электрод/электролит. Сопротивление R_2 зависит от пористости электрода. Пересечение графика Найквиста с действительной осью представляет собой эквивалентное последовательное сопротивление электролита R_1, контактное сопротивление активного материала к токоотводу и внутреннее сопротивление активного материала.

Анализ результатов импедансных измерений показывает, что сопротивление композитного электрода немного увеличивается по сравнению с угольным электродом. В случае композитного электрода MnO_2/C R_1 = 33.4 Ом, R_2 = 3.5 Ом, а для угольного электрода R_1 = 30.4 Ом, R_2 = 2.8 Ом. Несмотря на небольшое увеличение сопротивления для MnO_2/C, наклонная линия в области низких частот имеет почти вертикальное расположение, свидетельствующее о хорошем емкостном поведении материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, активированный уголь марки Norit DLS Supra 50 можно использовать в каче-

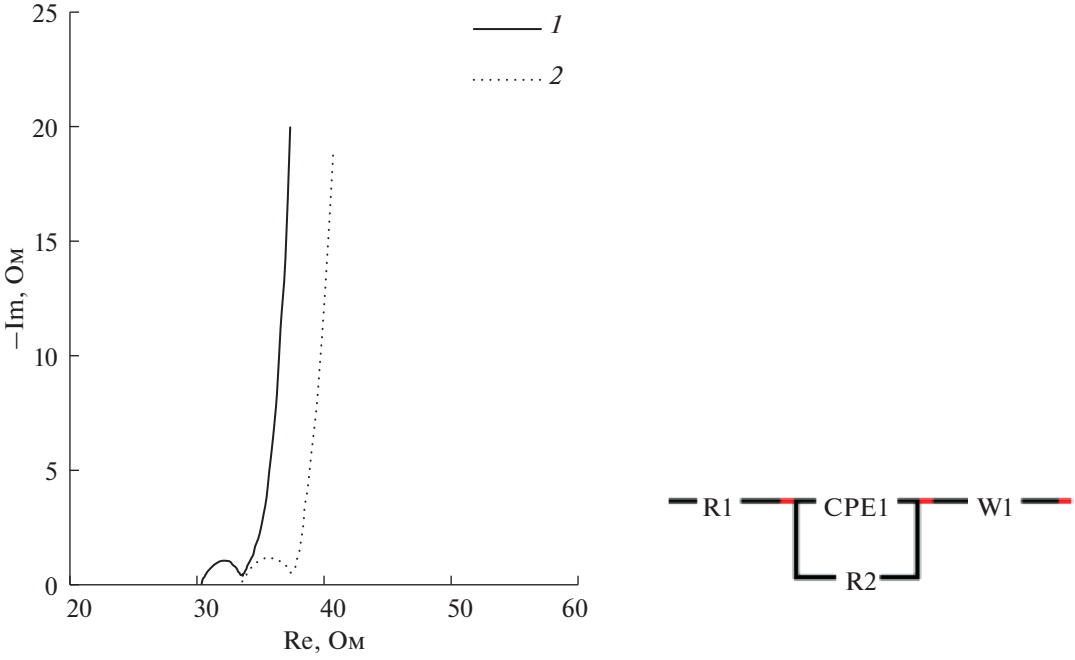


Рис. 7. Диаграммы Найквиста, полученные при 50 мГц–500 кГц в 1 М растворе Na_2SO_4 для электродов С (*1*) и MnO_2/С (*2*).

стве материала подложки для электроосаждения MnO_2. Установлена зависимость электрохимических свойств композитных электродов MnO_2/С от условий электрохимического осаждения. Показано, что емкостные характеристики композита MnO_2/С выше по сравнению с таковыми для угольного электрода. Композитный электрод MnO_2/С, полученный методом электрохимического осаждения, является перспективным материалом для использования в качестве электродов электрохимических конденсаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simon P., Gogotsi Y.* // Nature Mater. 2008. V. 7. № 11. P. 845. https://doi.org/10.1038/nmat2297
2. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 197. [*Volfkovich Yu.M.* // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 4. P. 311.] https://doi.org/10.1134/S1023193521040108
3. *Нижегородова А.О., Кондратьев В.В.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С. 1292. [*Nizhegorodova A.O., Kondratiev V.V.* // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. № 12. P. 1157.] https://doi.org/10.1134/S1023193514120052
4. *Шабалина А.В., Шарко Д.О., Корсакова Д.Р. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 271. [*Shabalina A.V., Sharko D.O., Korsakova D.R. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 271.] https://doi.org/10.1134/S003602362002014X
5. *Kornilov D.Yu., Gubin S.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 13. P. 1965. https://doi.org/10.1134/S0036023620130021
6. *Huang M., Zhang Y., Li F. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 252. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.030
7. *Chen L.-F., Huang Z.-H., Liang H.-W. et al.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 34. P. 4746. https://doi.org/10.1002/adma.201204949
8. *Иванова А.Г., Карасев Л.В., Масалович М.С. и др.* // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 99. [*Ivanova A.G., Masalovich M.S., Zagrebelny O.A. et al.* // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 96.] https://doi.org/10.1134/S1087659620010101
9. *Toupin M., Brousse T., Belanger D.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 16. P. 3184. https://doi.org/10.1021/cm049649j
10. *Dai Y., Chen L., Babayan V. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21337. https://doi.org/10.1039/C5TA06958K
11. *Bailey M., Denman J., King B. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 159. № 2. P. A158. https://doi.org/10.1149/2.080202jes
12. *Hatzell K.B., Fan L., Beidaghi M. et al.* // Appl. Mater. Interf. 2014. V. 6. P. 8886. https://doi.org/10.1021/am501650q

13. *Huang Z.H., Song Y., Xu X.X. et al.* // Appl. Mater. Interf. 2015. V. 7. P. 25506. https://doi.org/10.1021/acsami.5b08830
14. *Subramanian V., Zhu H., Wei B.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 453. P. 242. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.042
15. *Wang X., Wang X., Huang W.* // J. Power Sources. 2005. V. 140. P. 211. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.033
16. *Zhang Y., Sun C., Lu P. et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 5892. https://doi.org/10.1039/C2CE25610J
17. *Kim I.-T., Kouda N., Yoshimoto N. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 298. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.046
18. *Ye Z., Li T., Ma G. et al.* // J Power Sources. 2017. V. 351. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.104
19. *Du J., Shao G., Qin X. et al.* // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.059
20. *Чернявина В.В., Бережная А.Г.* // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 1. [*Chernyavina V.V., Berezhnaya A.G.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 11. P. 835.] https://doi.org/10.1134/S1023193518110022
21. *Devaraj S., Munichandraiah N.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 11. P. 4406. https://doi.org/10.1021/jp7108785

EDN: RDHAQX
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1183–1193

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05.62.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $CaO–Al_2O_3$

© 2022 г. М. А. Трубицын[a], *, Л. В. Фурда[a], М. Н. Япрынцев[a], Н. А. Воловичева[a]

[a] *Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия*

******e-mail: troubitsin@bsu.edu.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.
После доработки 02.03.2022 г.
Принята к публикации 09.03.2022 г.

Изучены процессы фазообразования моноалюмината и диалюмината кальция в системе $CaO–Al_2O_3$ с использованием модельной порошковой смеси на основе гидроксидов алюминия и кальция в интервале температур 230–1450°C. Установлено начало образования промежуточной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$) при 430°C. При 1100°C зафиксировано появление $CaAl_4O_7$ (CA_2) и присутствие к-Al_2O_3. Фаза $CaAl_2O_4$ (CA) начинает интенсивно формироваться при 1170°C. В интервале температур 1250–1400°C отмечен существенный рост содержания CA, в то время как доля CA_2 практически не меняется. Окончательное формирование целевых фаз CA и CA_2 происходит в течение 2 ч при 1450°C. Показано, что процесс синтеза CA и CA_2 лимитируется диффузией подвижных катионов Ca^{2+} к ядру сферолитов, обогащенному алюминием. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выявлено распределение фаз CA и CA_2 в виде концентрических слоев.

Ключевые слова: алюминаты кальция, моноалюминат, диалюминат, твердофазное взаимодействие, диффузия ионов

DOI: 10.31857/S0044457X2208027X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования системы $CaO–Al_2O_3$ проведены в ряде работ [1–3]. Уточненный вариант диаграммы предложен в работе [4]. В зависимости от мольного соотношения CaO/Al_2O_3 в системе $CaO–A1_2O_3$ возможно существование следующих фаз: $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A), $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$), $CaAl_2O_4$ (CA), $CaAl_4O_7$ (CA_2) и $CaAl_{12}O_{19}$ (CA_6). В практическом плане наибольшее значение имеют моноалюминат (CA) и диалюминат кальция (CA_2).

Алюминаты кальция используются в оптической [5] и конструкционной керамике [6]. Моно- и диалюминат кальция являются основными фазами кальций-алюминатных (глиноземистых) цементов, которые широко применяются в строительной, горнодобывающей и металлургической промышленности [7]. В последние годы кальций-алюминатные цементы рассматривают в качестве перспективных биоматериалов, прежде всего в стоматологии и ортопедии [8].

Как следствие большого прикладного значения CA и CA_2, синтез этих соединений стал предметом ряда исследований, направленных на увеличение выхода целевых фаз, уменьшение температуры и времени процесса [9–18]. В этих работах использованы различные технологические подходы: метод самопроизвольного высокотемпературного синтеза [19, 20], применение распылительной сушки [21], механохимическая активация прекурсоров [22], процесс Pechini [23] и золь-гель метод [24, 25]. Однако указанные методы малопригодны для организации выпуска глиноземистых цементов в промышленных масштабах.

Традиционно кальций-алюминатные фазы при крупнотоннажном производстве глиноземистых цементов синтезируют высокотемпературным плавлением или спеканием с использованием сырьевых материалов, содержащих Al_2O_3 и CaO, а также определенное количество примесей [7, 9, 26, 27]. Основные примеси – это кремнезем, оксиды железа, магния, титана и щелочи. Фазовые трансформации и механизм образования соединений кальция в системе $CaO–Al_2O_3–Na_2O$ рассматриваются в работе [28]. В случае применения сырья с повышенным содержанием примесей интервал спекания достаточно близок к температурам плавления, поэтому при массовом производстве глиноземистых цементов, как правило, используют технологию плавления. Наличие примесей оказывает существенное влияние на фазовый состав глиноземистого клинкера и

процессы фазообразования, однако эти аспекты не рассматриваются в рамках настоящей статьи.

Большинство известных исследований посвящено синтезу монофазных продуктов, прежде всего CA [12, 13, 22, 29, 30]. Согласно [10], для эквимолярных смесей $CaCO_3$ и Al_2O_3, термообработанных в течение 3–120 ч при 1045–1405°C, без строго определенной последовательности происходит формирование первичного неравновесного продукта реакции.

Согласно [7], последовательность образования алюминатов кальция может быть представлена следующим образом:

$$12CaO + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3\,(600–800^\circ C),$$
$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot l_2O_3\,(600–900^\circ C),$$
$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot Al_2O_3\,(900–1200^\circ C),$$
$$CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3\,(1000–1400^\circ C).$$

Из приведенных схем реакций следует, что в низкотемпературной области (600–900°C) происходит образование CA и $C_{12}A_7$. При повышении температуры ускоряется взаимодействие глинозема с CaO, в результате чего резко повышается количество CA и уменьшается содержание $C_{12}A_7$. При температуре 1000°C, когда значительная часть CaO связана в CA, образование CA_2 происходит за счет реакции взаимодействия CA и Al_2O_3.

Авторы [11] изучали формирование алюминатов кальция в диапазоне температур 1200–1460°C с использованием в качестве прекурсоров CaO и Al_2O_3.

Фазы C_3A и $C_{12}A_7$ были идентифицированы после термообработки при 1250°C, а затем их количество со временем уменьшалось. Доля CA_2 была незначительной. Сделан вывод, что CA в смесях образуется не в результате прямой реакции между CaO и Al_2O_3, а путем трансформации промежуточных соединений.

Кинетика и механизм синтеза CA в интервале температур 1250–1400°C рассмотрены в работе [12]. Авторы подтвердили результаты [10] и показали, что наступление фазовых равновесий ускоряется с увеличением температуры и времени изотермической выдержки, а C_3A и $C_{12}A_7$ следует рассматривать как промежуточные соединения в формировании CA.

Моноалюминат кальция CA высокой степени чистоты был синтезирован в интервале 900–1550°C с использованием смесей Al_2O_3 либо аморфного $Al(OH)_3$ с $CaCO_3$, предварительно измельченных в высокоэнергетической мельнице [13]. Порошковые смеси после совместного помола обладали высокой степенью гомогенности и имели следующие параметры: $S_{уд} = 5.6–8$ м^2/г; d_{50} частиц CaO = 2 мкм, d_{50} частиц Al_2O_3 = 0.35 мкм. При 920°C зафиксировано появление фазы $C_{12}A_7$ по реакции:

$$7Al_2O_3 + 12CaO \rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33}(C_{12}A_7).$$

При 1100°C отмечено начало образования моноалюмината кальция CA. Согласно [13], термодинамически возможны следующие реакции:

$$7Al_2O_3 + 12CaO \rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33}(\Delta G = -275\ кДж/моль),$$
$$Al_2O_3 + CaO \rightarrow CaAl_2O_4(\Delta G = -38\ кДж/моль),$$
$$2\alpha\text{-}Al_2O_3 + CaO \rightarrow CaAl_4O_7(\Delta G = -51\ кДж/моль),$$
$$7CaAl_2O_4 + 5CaO \rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33}(\Delta G = -30\ кДж/моль),$$
$$5Al_2O_3 + Ca_{12}Al_{14}O_{33} \rightarrow 12CaAl_2O_4(\Delta G = -172\ кДж/моль),$$
$$17Al_2O_3 + Ca_{12}Al_{14}O_{33} \rightarrow 12CaAl_4O_7(\Delta G = -308\ кДж/моль),$$
$$5CaAl_4O_7 + Ca_{12}Al_{14}O_{33} \rightarrow 17CaAl_2O_4(\Delta G = -122\ кДж/моль).$$

По данным авторов, предварительное измельчение смесей снижает начальную температуру фазообразования CA. При использовании для приготовления смеси Al_2O_3 минимальная температура образования $C_{12}A_7$ и CA составляла 900 и 1100 соответственно, а в случае $Al(OH)_3$ обе фазы начинали формироваться при 900°C.

В работе [14] перед синтезом смеси реагентов предварительно перемешивали в барабане с помощью мелющих тел из Al_2O_3 в среде изопропанола, а затем дополнительно вручную измельчали в гексане. Размер исходных зерен $CaCO_3$ и Al_2O_3 был <10 и <1 мкм соответственно. Термообработку образцов проводили при 1300, 1400 и 1500°C и

различном времени изотермической выдержки. Результаты, полученные авторами, не подтверждают мнение о том, что богатые кальцием фазы $C_{12}A_7$ и C_3A образуются как промежуточные фазы, в то время как CA_2 образуется в результате начальной побочной реакции. Локальные области с низким содержанием Ca приводят к образованию CA_2 в равновесии с Al_2O_3. Единственной фазой алюмината кальция, которая образуется при 900°C, является CA.

В последние десятилетия имеет место увеличение объемов выпуска особо чистых высокоглиноземистых цементов с содержанием Al_2O_3 >70%. Такие цементы в качестве гидравлического вяжущего широко применяют в технологии низкоцементных огнеупорных литьевых композиционных масс нового поколения [15].

Для достижения высоких технологических и эксплуатационных свойств таких огнеупорных композитов большое значение имеет стабильность характеристик высокоглиноземистых цементов. Промышленное производство особо чистых кальций-алюминатных цементов с содержанием Al_2O_3 70–80% в настоящее время осуществляют методом твердофазного спекания во вращающихся, туннельных или камерных печах [7].

Получение высокоглиноземистого клинкера с содержанием оксида алюминия 70% и выше, согласно диаграмме состояния $CaO–Al_2O_3$, предполагает наличие двух целевых фаз: $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA) и $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2). В условиях реального производства, как правило, процесс фазообразования протекает в неравновесных условиях. В результате формируются гетерогенные продукты переменного фазового состава, содержащие различные количества CA и CA_2 в качестве основных фаз, а также $C_{12}A_7$ и непрореагировавший α-Al_2O_3 в качестве побочных фаз. Однако количество современных работ, посвященных теоретическим и практическим аспектам получения особо чистых высокоглиноземистых клинкеров, крайне мало [16–18].

В ряде статей исследователи указывают на факт изменения соотношения фаз CA/CA_2 в области высоких температур, в то время как в системе уже отсутствуют непрореагировавшие прекурсоры Al_2O_3 и CaO и промежуточная фаза $C_{12}A_7$. Например, в работе [7] отмечается изменение фазового состава клинкера даже при небольших колебаниях температур изотермической выдержки в пределах 1420–1480°C. Аналогичные результаты были получены в наших предварительных исследованиях. Однако удовлетворительные объяснения вышеприведенных фактов в настоящее время отсутствуют.

В настоящей статье представлены результаты исследований факторов, обеспечивающих целенаправленное протекание процессов фазообразования моноалюмината и диалюмината кальция в высокоглиноземистой области системы $CaO–Al_2O_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процессов образования фаз CA и CA_2 в системе $CaO–Al_2O_3$ проводили с использованием модельной порошковой смеси, содержащей соответствующие прекурсоры. В качестве прекурсора Al_2O_3 использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (х. ч.), в качестве прекурсора CaO – гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (х. ч.).

Гранулометрический состав исходных порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Microtrac s3500. Исследуемый образец погружали в ячейку анализатора, заполненную дистиллированной водой для $Al(OH)_3$ или этиловым спиртом для $Ca(OH)_2$, затем производили диспергирование ультразвуком в течение 60 с. Определение размера частиц проводили по трем измерениям.

Согласно полученным данным, для $Al(OH)_3$ медианный размер частиц составляет 114 мкм. Для порошков $Ca(OH)_2$ наблюдается бимодальный характер распределения частиц по размерам. Первая мода соответствует ~3 мкм, а вторая – ~30 мкм. При этом медианный размер равен 5.0 мкм.

С учетом требуемого содержания Al_2O_3 в интервале 70–71 мас. % количество $Al(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$ в модельной смеси брали в молярном соотношении $CaO : Al_2O_3 = 1 : 1.36$. Это при равновесном протекании твердофазных процессов должно было обеспечить проектное содержание целевых фаз CA и CA_2 в количестве 65 и 35 мас. % соответственно.

Сухую порошковую смесь увлажняли дистиллированной водой до пастообразного состояния и гомогенизировали при помощи верхнеприводной лопастной мешалки. Далее полученную массу помещали в полипропиленовые формы диаметром 40 мм и высотой ~30 мм с последующим виброуплотнением в течение 10–20 с. Сформованные образцы предварительно выдерживали при комнатной температуре в течение 8 ч, а затем в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 120°C в течение 2 ч.

На начальном этапе эксперимента для определения параметров дальнейшей термообработки высушенный образец из модельных смесей исследовали методами ТГА/ДСК с использованием комбинированного термоанализатора SDT Q600. Режим съемки: интервал температур 20–1400°C; скорость нагрева 10 град./мин; инертная атмосфера аргона. Обработку результатов термиче-

ского анализа проводили с использованием программного обеспечения OriginPro2021.

Термообработку образцов осуществляли в высокотемпературной печи Nabertherm LHT 02/17 в режиме: скорость нагрева 250 град/ч, выдержка при максимальной температуре в течение 60 и 120 мин.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α-излучения (λ = 1.54056 Å, схема съемки Брэгга–Брентано, скорость сканирования 2 град/мин, 2θ = 10°–70°, шаг сканирования 0.02°). Идентификацию пиков проводили с использованием базы данных PDF-2. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью программы PDXL (Rigaku corporation).

Морфологические исследования материалов проводили на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Изображения получали с использованием детектора обратно-рассеянных электронов в режиме низкого вакуума при давлении в камере 80 Па и ускоряющем напряжении 30 кВ. Для исследования в сканирующем режиме образцы наклеивали на медную подложку с помощью проводящего углеродного клея. Излучаемые образцом вторичные электроны при увеличении до 20000 раз фиксировали регистрирующей системой, сигнал с которой подавался на систему обработки и регистрировался в оцифрованном виде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа модельных образцов представлены на рис. 1. Изменение массы в процессе нагрева – на кривой ТГ, изменение скорости потери массы – на кривой ДТГ, тепловые эффекты процессов – на кривых ТП и ДТА. Согласно данным ТГ и ДТГ, на кривых присутствуют пять экстремумов, которые соответствуют максимальной скорости изменения массы исследуемого образца в процессе нагрева. Положение экстремумов на кривых ТГ, ДТГ, ТП и ДТА совпадают, поэтому во избежание усложнения рисунков излишней информацией положение пиков отмечено только на кривой ТП.

На кривых ТГ и ТП в температурном интервале 90–200°C наблюдается незначительная потеря массы и размытый по температуре эндотермический эффект, соответствующий удалению физически связанной воды.

Для корректной оценки процессов фазообразования в системе $CaO–Al_2O_3$ в модельных условиях экспериментальные образцы были обработаны в электропечи при температурах, соответствующих тепловым эффектам, наблюдаемым на кривых ДТА. Кроме того, термическую обработку проводили при температурах, выбранных для исследования влияния режимов обжига на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз. Полученные экспериментальные образцы после каждой термообработки исследовали методом рентгенофазового анализа.

На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы исходного образца и образцов, обработанных при температурах, соответствующих выявленным тепловым эффектам.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что эндотермический эффект на кривой ДТА при 235°C может соответствовать деструкции гидроксида алюминия с образованием метагидроксида алюминия AlO(OH), а при достижении 308°C происходит полное разложение гидроксида алюминия, сопровождаемое значительной потерей массы.

При увеличении температуры до 430°C интенсивность рефлексов на порошковой дифрактограмме (рис. 2), соответствующих фазе AlO(OH), снижается с одновременным уширением рефлексов, отвечающих $Ca(OH)_2$.

На дифрактограмме при данной температуре можно также наблюдать наличие рефлексов, соответствующих $C_{12}A_7$. Таким образом, эндотермический эффект на кривой ДТА, вероятно, отвечает процессу образования фазы $C_{12}A_7$ за счет взаимодействия продуктов разложения гидроксидов кальция и алюминия.

Увеличение температуры до 535°C, по данным РФА, приводит к полному разложению AlO(OH) и повышению содержания кальций-алюминатной фазы $C_{12}A_7$.

Эндотермический эффект на кривой ДТА при 716°C соответствует разложению гидроксида кальция, что подтверждается максимальной скоростью потери массы, наблюдаемой на кривых ТГ и ДТГ, и значительным уширением рефлексов на порошковой дифрактограмме, соответствующих $Ca(OH)_2$.

На кривой ТП (рис. 1б) в интервале температур от ~1100 до 1400°C наблюдается широкий эндотермический эффект, который обусловлен процессами, протекающими без изменения массы образца. Наличие эффектов такого рода можно объяснить протеканием кристаллизационных процессов (разрушение кристаллической решетки исходных веществ и образование новых продуктов реакции, кинетически ограниченных диффузией отдельных компонентов).

Для более детальной оценки процессов фазообразования в модельной системе термообработку исследуемых образцов проводили во всем интервале данного температурного эндотермического эффекта (1100, 1170, 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C).

При 1100°C происходит кристаллизация оксида кальция (рис. 3а). Основными фазами являются CaO (~48 мас. %) и $C_{12}A_7$ (~21 мас. %). При дан-

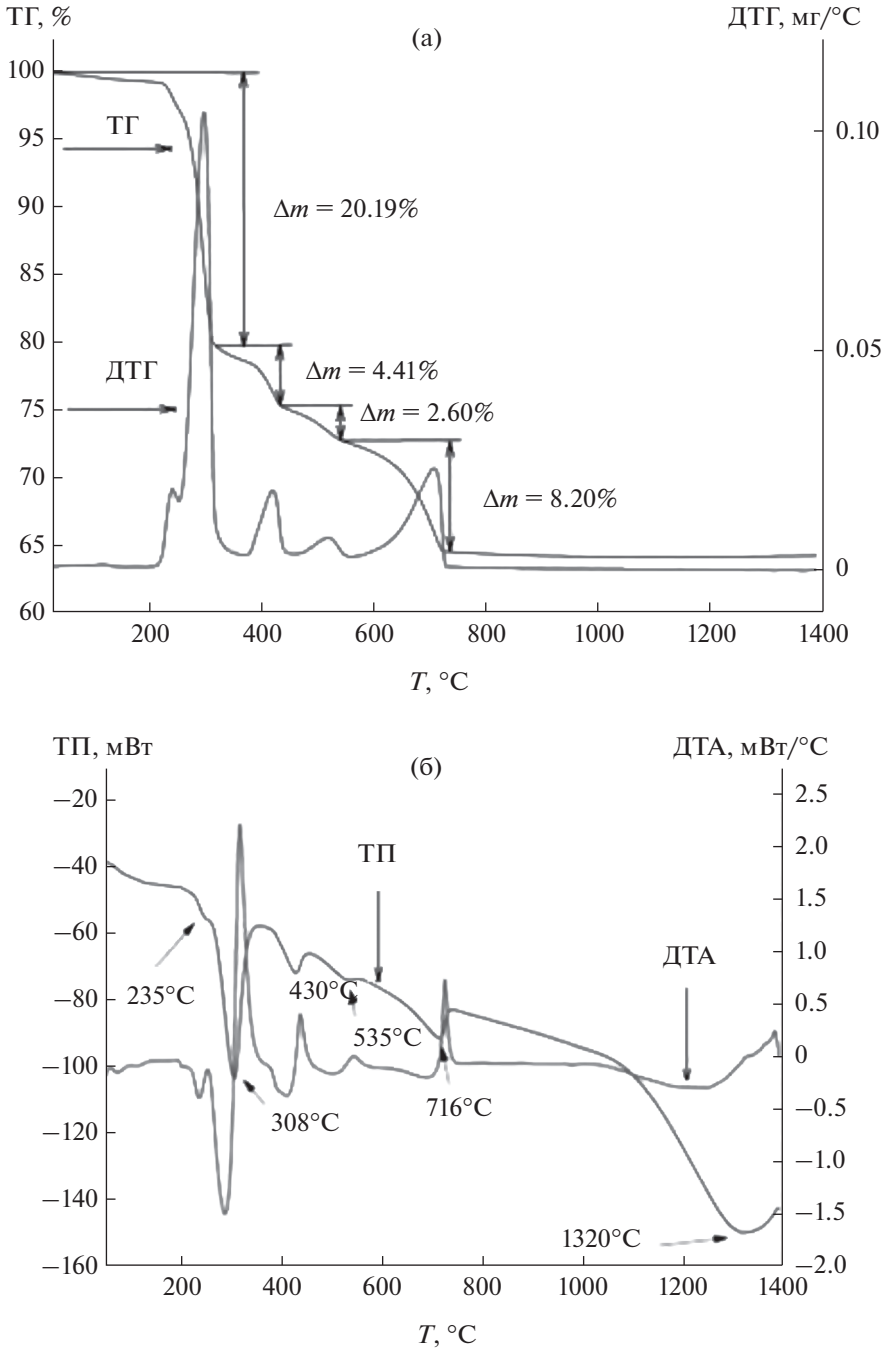


Рис. 1. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа модельных образцов: а – кривые ТГ и ДТГ; б – кривые ДТА и ТП.

ной температуре зафиксировано также присутствие CA_2 (~13 мас. %) и к-Al_2O_3 (~23 мас. %).

При 1170°С (рис. 3б) содержание CaO снижается до ~16 мас. % с одновременным увеличением содержания фазы CA_2 (~17 мас. %). Также в образце интенсивно формируется CA (~31 мас. %). Вместе с тем содержание оксида алюминия практически не меняется (~22 мас. %). По-видимому, это возможно лишь в случае формирования кристаллических решеток, присущих нестехиометрическим соединениям CA и CA_2 с вакансиями в позициях катионов алюминия. Также при 1170°С происходит фазовый переход к-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$.

Далее с целью выявления зависимости фазового состава от режима термообработки образцы обжигали при 1250, 1300, 1350 1400 и 1450°С. Результаты РФА приведены в виде диаграмм на рис. 4 и 5.

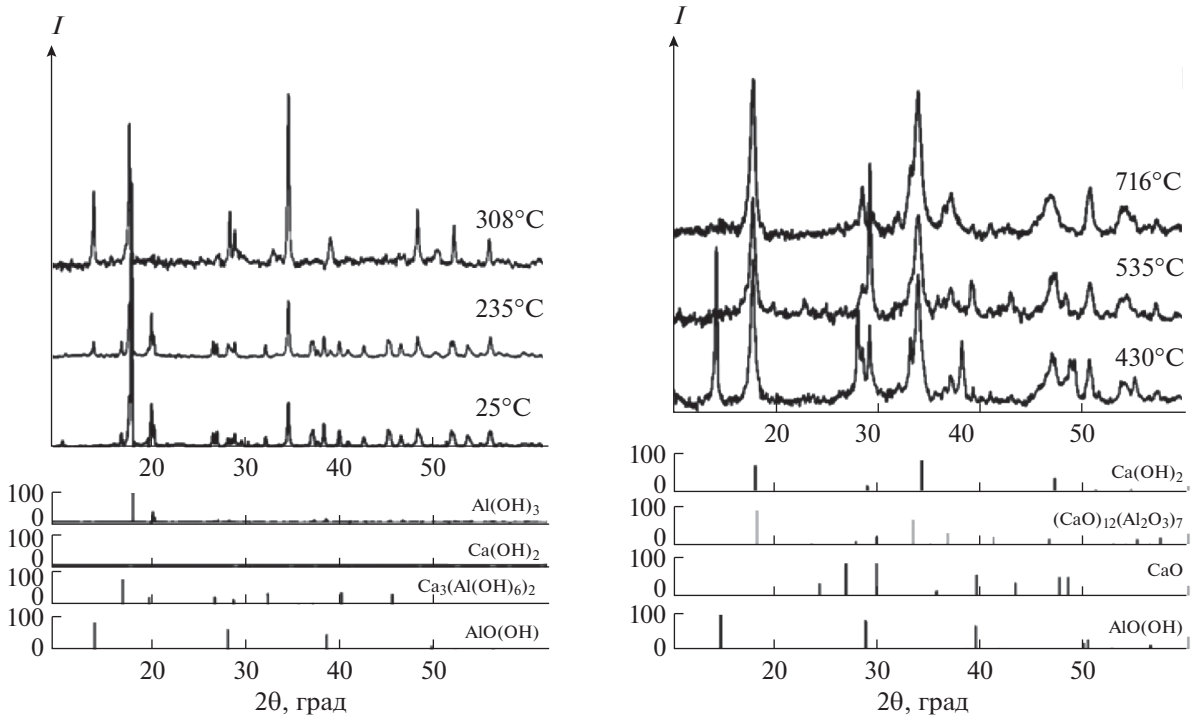


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы исходного образца и образцов, термообработанных при 235, 308, 430, 535 и 716°C, выдержка 1 ч.

При 1250°C и выдержке в течение 1 ч (рис. 4) фазовый состав представлен CA, CA_2 $C_{12}A_7$, α-Al_2O_3 и CaO. Для образцов, термообработанных в интервале 1300–1400°C, наблюдается отсутствие CaO. В данном диапазоне температур происходят количественные изменения, связанные с уменьшением содержания фаз Al_2O_3, $C_{12}A_7$ и CA. Так, при изотермической выдержке в течение 1 ч содержание α-Al_2O_3 понижается от 20.3 до 10.0 мас. %, а содержание $C_{12}A_7$ – от 12.6 до 5.0 мас. %. Одновременно наблюдается увеличение доли CA от 42.7 до 69.0 мас. %.

Время изотермической выдержки образцов оказывает значительное влияние на скорость изменения содержания фаз CA, $C_{12}A_7$ и α-Al_2O_3 (рис. 4, 5). Для образцов, термообработанных при температурах 1250–1400°C в течение 2 ч (рис. 5), наблюдается существенное увеличением содержания CA с максимумом при 1400°C (69 мас. %). В то же время содержание CA_2 в диапазоне температур 1250–1400°C остается практически на одном уровне (19–21 мас. %). Окончательное и практически равновесное формирование целевых фаз CA и CA_2 (67.9 и 32.1 мас. % соответственно) происходит в течение 2 ч при 1450°C. Следует отметить, что при данной температуре наблюдается снижение содержания CA в сторону образования фазы CA_2.

По нашему мнению, результаты исследования влияния режимов термообработки на процесс синтеза кальций-алюминатных фаз в выбранной модельной системе можно интерпретировать следующим образом (рис. 6). В интервале 500–800°C, когда идет разложение $Al(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$ с образованием субмикронных реакционно-активных частиц к-Al_2O_3 и CaO (рис. 6б), в контактной зоне преимущественно протекает реакция синтеза фазы $C_{12}A_7$:

$$7Al_2O_3 + 12CaO \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{12}Al_{14}O_{33} (\Delta G = -275 \text{ кДж/моль}).$$

При температурах 1000–1170°C благодаря присутствию химически активных частиц к-Al_2O_3 становится возможной прямая реакция:

$$2к\text{-}Al_2O_3 + CaO \rightarrow CaAl_4O_7.$$

Выше 1200°C (рис. 6в) в связи с переходом к-Al_2O_3 в стабильную и, соответственно, химически инертную форму α-Al_2O_3 вероятность протекания вышеприведенной реакции будет крайне мала. Поэтому в диапазоне температур 1200–1400°C начнут превалировать следующие реакции:

$$5Al_2O_3 + Ca_{12}Al_{14}O_{33} \rightarrow$$
$$\rightarrow 12CaAl_2O_4 (\Delta G = -172 \text{ кДж/моль}),$$
$$5CaAl_4O_7 + Ca_{12}Al_{14}O_{33} \rightarrow$$
$$\rightarrow 17CaAl_2O_4 (\Delta G = -122 \text{ кДж/моль}).$$

Протекание этих реакций обусловливает существенное возрастание концентрации фазы CA при одновременном уменьшении содержания

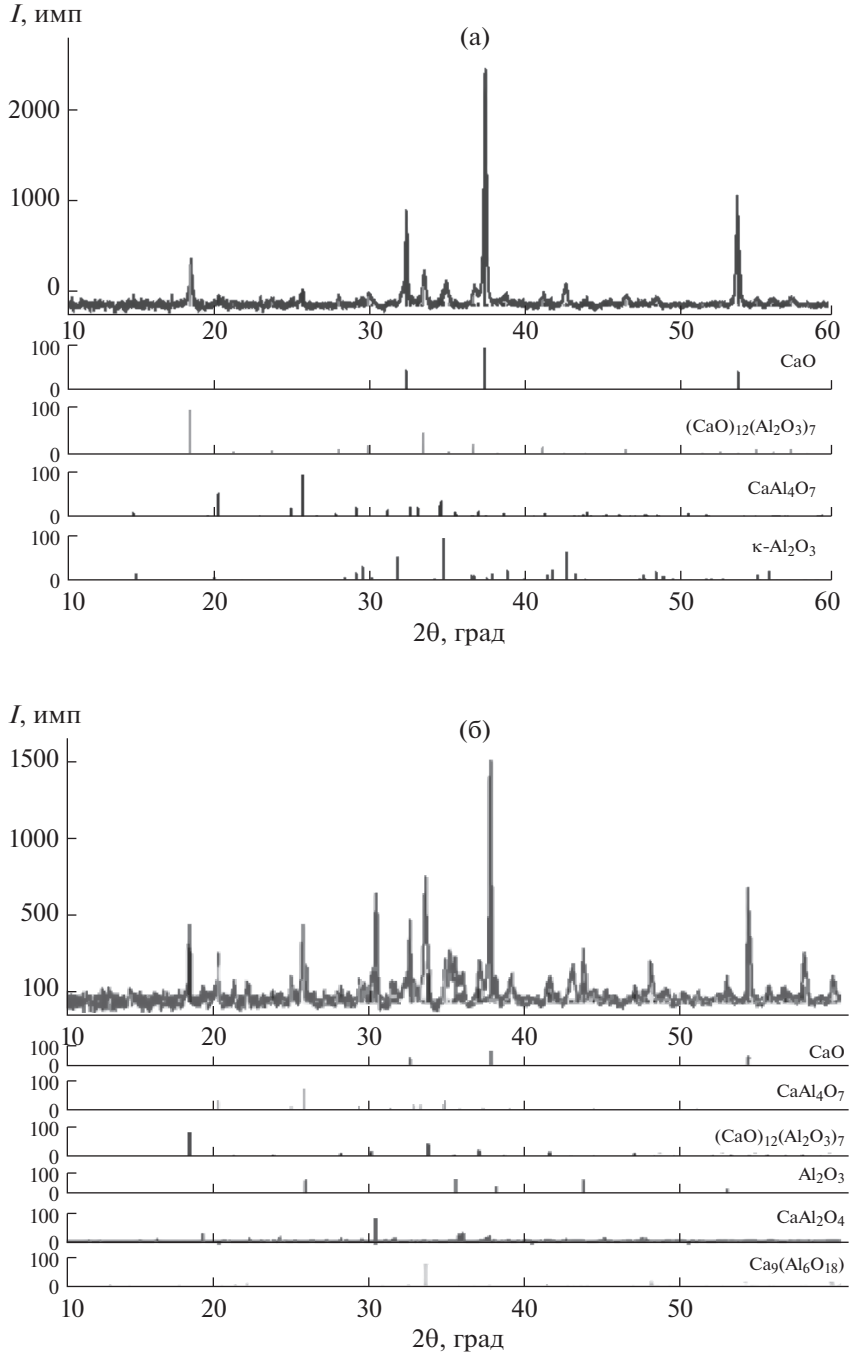


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов, термообработанных при 1100 (а) и 1170°C (б), выдержка 1 ч.

фаз $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ и α-Al_2O_3. Массоперенос вещества в реакционную зону происходит в результате преимущественной диффузии Ca^{2+} и в меньшей степени AlO_4^{5-}.

Предложенная нами схема процессов фазообразования подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 7). На микрофотографиях образца ($t = 1250$°C) зафиксированы два типа частиц: ультрадисперсные кальцийсодержащие округлые пластинки размером от 1 до нескольких долей мкм и более крупные изометричные зерна ячеистой структуры размером ~10–25 мкм, идентифицируемые как смесь оксида алюминия и фазы CA_2 (рис. 7а, 7б). При указанной температуре отчетливо наблюдается процесс консолидации обогащенных кальцием субмикронных частиц вокруг зарождающихся сферолитов с повышенным содержанием алюминия.

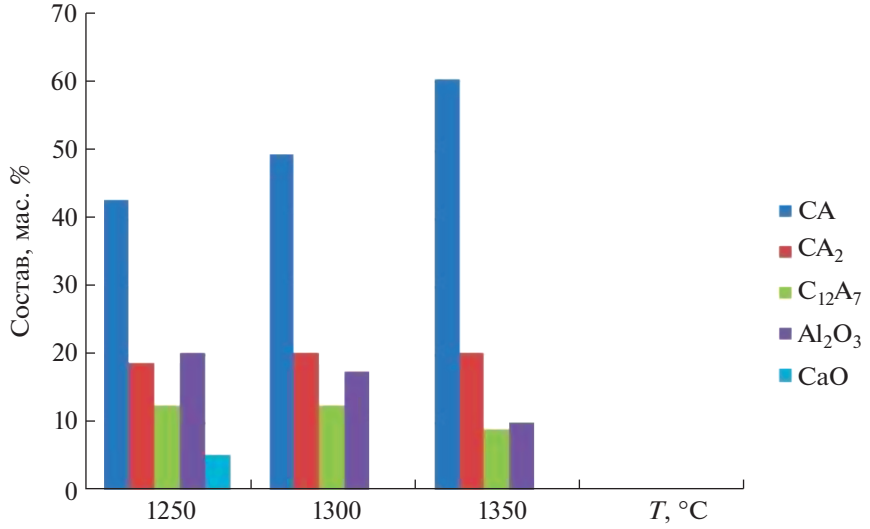


Рис. 4. Фазовый состав образцов, термообработанных при 1250, 1300, 1350°C, выдержка 1 ч.

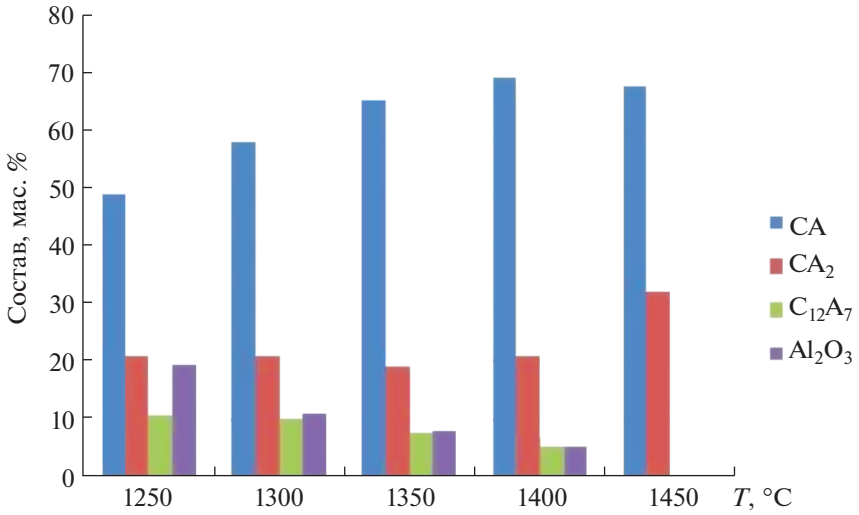


Рис. 5. Фазовый состав образцов, термообработанных при 1250, 1300, 1350, 1400 и 1450°C, выдержка 2 ч.

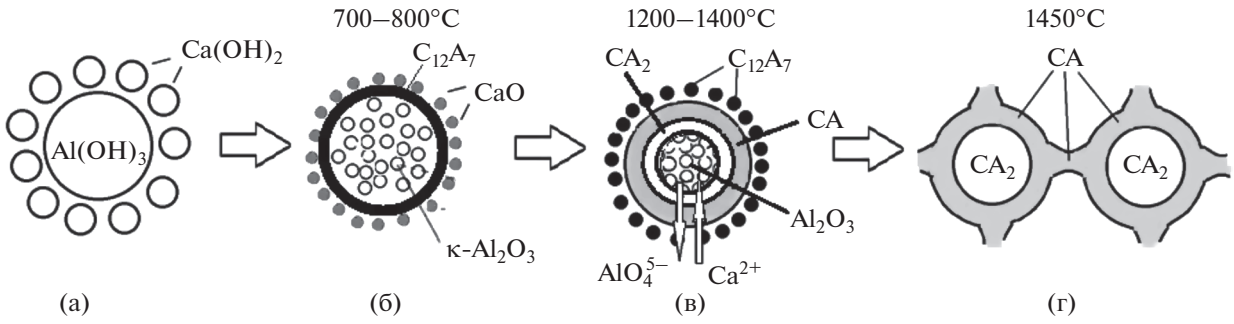


Рис. 6. Схема процесса синтеза кальций-алюминатных фаз.

На СЭМ-изображениях образцов (t = 1350°C) хорошо различимы сферолиты размером ~70 мкм (рис. 7в, 7г), представляющие собой плотноупакованные глобулы из призматических частиц состава $CA_2 + Al_2O_3$. Поверхность сферолитов фрагментарно покрыта тонким слоем микрорасплава

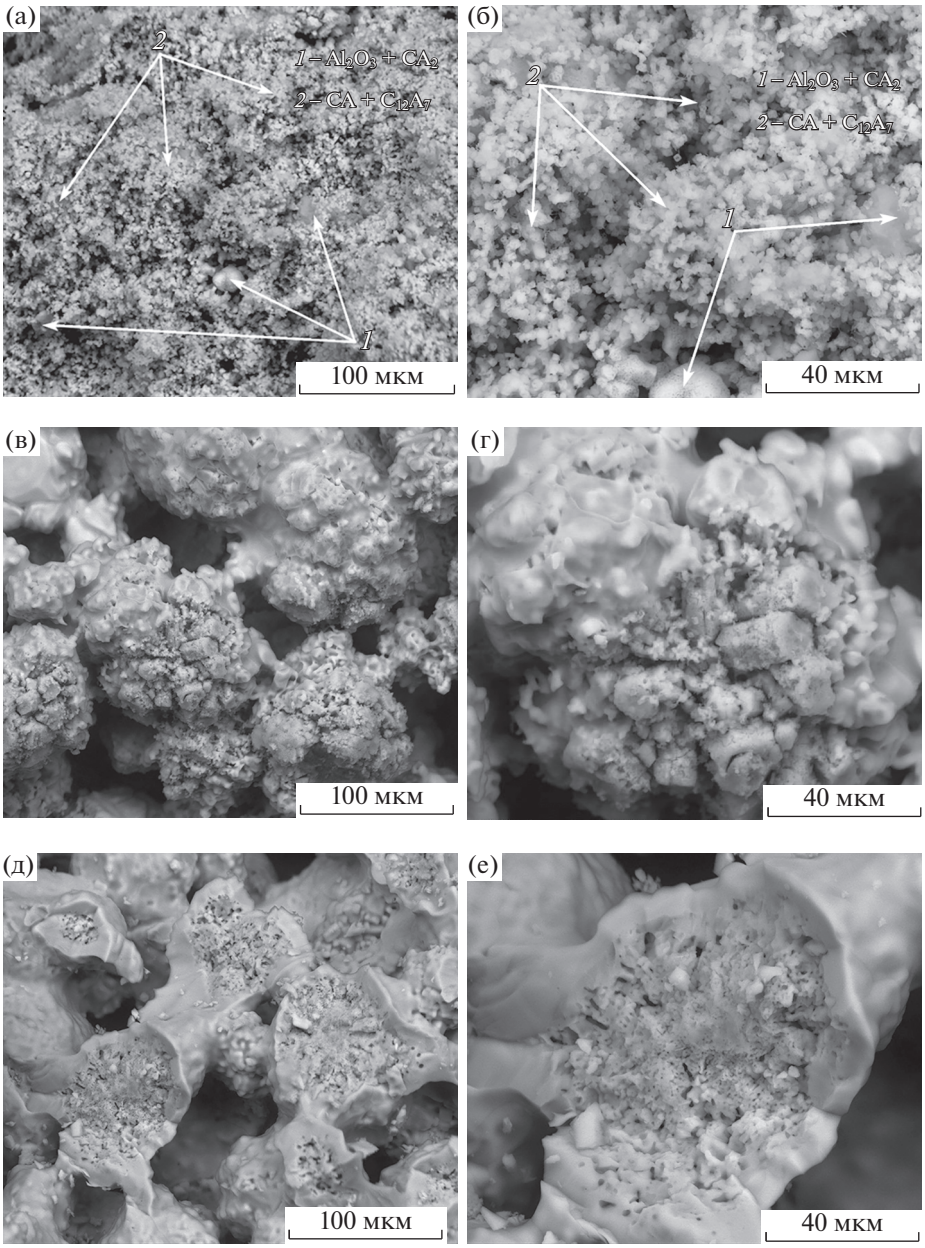


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов, термообработанных при 1250 (а, б), 1350 (в, г), 1450°C (д, е), выдержка 2 ч.

кальцийобогащенных фаз CA и $C_{12}A_7$. При 1350°C между сферолитами появляются тонкие перешейки как результат спекания субмикронных частиц, что обусловливает формирование ячеистого порового пространства.

При температуре 1450°C (рис. 7д, 7е) вокруг сферолитов можно отметить наличие толстой однородной оболочки преимущественно фазы CA. Размер перешейков, связывающих деформированные сферолиты в единый каркас, заметно увеличен. Четко наблюдается образование поровых каналов. Твердый каркас и поровое пространство взаимосвязаны и представляют собой единую морфологическую систему как результат интенсивно протекающих процессов спекания. СЭМ-фотографии частиц иллюстрируют особенность их морфологии, в частности, хорошо заметна четкая граница между ячеистой структурой, составляющей ядро сферолитов, и плотной гомогенной оболочкой.

С учетом вышеизложенного формирование целевых продуктов CA и CA_2, по нашему мнению, является следствием диффузии высвобождаемых в процессе разрушения фазы $C_{12}A_7$ более подвижных катионов Ca^{2+} в области сферолитов, богатых алюминием.

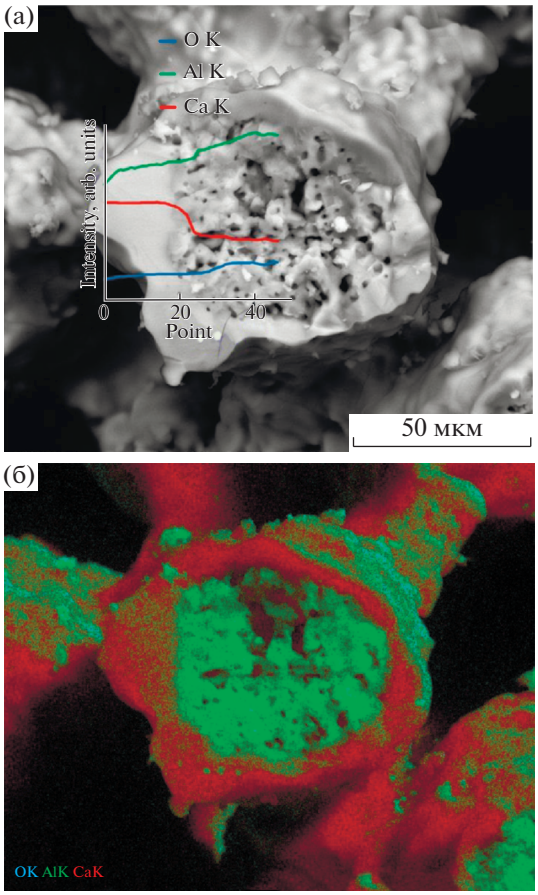


Рис. 8. СЭМ-изображения с результатами EDX: а – распределение содержания элементов по сечению сферолита; б – карта распределения элементов (Al – зеленый цвет, Ca – красный цвет).

Данное предположение подтверждается энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) образца, обожженного в течение 2 ч при 1450°C. Результаты EDX, обработанные методом сканирования по линии, а также с применением картирования, приведены на рис. 8.

Несмотря на то, что данный вид анализа не дает точных количественных оценок содержания элементов, их относительное изменение позволяет сформировать четко определенную картину, характеризующую динамику изменения содержания кальция и алюминия при движении от периферии (оболочки) к центру сферолита (ядру). Видно, что при движении по линии от центра к периферии содержание кальция возрастает с одновременным уменьшением концентрации алюминия (рис. 8а). При этом в момент перехода границы между ядром и оболочкой происходит резкий рост содержания кальция, что свидетельствует о наличии четкой границы раздела фаз с различным содержанием кальция. Анализ карты распределения элементов (рис. 8б) подтверждает четкое зональное распределение кальция, алюминия и, соответственно, кальций-алюминатных соединений на завершающем этапе фазообразования. На поверхности сферолита наблюдается высокая концентрация кальция (фаза CA), а ядро сформировано фазой, богатой алюминием (CA_2). Полученные данные хорошо согласуются с выводами, приведенными в работе [31].

В результате протекания химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Градиент концентраций наиболее подвижного реагента является причиной возникновения диффузии – самопроизвольного процесса переноса вещества в результате движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотичное тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный, направленный его перенос в области, где возникают градиенты концентрации или распределение концентраций отличается от равновесного состояния. Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т.д.

Учитывая тот факт, что при минимальных температуре и времени выдержки исследуемых образцов основными фазами являются целевые кальций-алюминатные фазы (CA и CA_2), можно предположить, что скорость химической реакции их образования в условиях эксперимента превышает скорость диффузионных стадий. И данный случай соответствует диффузионной области протекания химической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием модельных смесей гидроксидов кальция и алюминия исследованы процессы фазообразования кальций-алюминатных соединений в высокоглиноземистой области системы $CaO–Al_2O_3$. Выявлено, что образование промежуточной фазы $C_{12}A_7$ начинается при температуре 430°C. При 1100°C основными фазами являются CaO и $C_{12}A_7$. При данной температуре зафиксировано также появление CA_2 и присутствие κ-Al_2O_3. Интенсивное формирование фазы CA начинается при 1170°C. В диапазоне температур 1250–1400°C отмечен существенный рост содержания CA, в то время как доля CA_2 практически не меняется. По нашему мнению, это связано с переходом κ-Al_2O_3. в стабильную и, соответственно, химически инертную форму α-Al_2O_3. Как следствие, в интервале температур 1200–1400°C превалируют реакции с участием промежуточной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, обеспечивающие существенное возрастание концентрации CA. Массоперенос вещества в реакционную зону происходит в результате преимущественной диффузии Ca^{2+}.

Окончательное формирование целевых фаз CA и CA_2 происходит в течение 2 ч при 1450°C. На

завершающем этапе фазообразования нами установлено зональное распределение целевых фаз, а именно формирование CA_2 в ядрах сферолитных зерен и образование на их поверхности плотной оболочки преимущественно фазы CA.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и материалы НИУ “БелГУ”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта “Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе” согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rankin G.A., Wright E.F.* // Am. J. Sci. Ser. 1915. V. 39. № 4. P. 1.
2. *Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1965. № 64. P. 409.
3. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
4. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G.* // Ceram. Int. 2001. V. 27. № 1. P. 25. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7
5. *Rojas-Hernandez R.E., Fernando Rubio-Marcos F., José Francisco Fernandez J.F. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 16. P. 4591. https://doi.org/10.3390/ma14164591
6. *Kargin Yu.F., Lysenkov A.S., Ivicheva S.N. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 799. [*Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892.] https://doi.org/10.1134/S0020168510070204
7. *Кузнецова Т.В., Талабер Й.* Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 272 с.
8. *Parreira R.M., Andrade T.L., Luz A.P. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 11732. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.092
9. *Zhang D., Pan X., Yu H., Zhai Y.* // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 12. P. 1244. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.10.012
10. *Williamson J., Glasser F.* // J. Appl. Chem. 2007. V. 12. № 12. P. 535. https://doi.org/10.1002/jctb.5010121203
11. *Singh V.K., Ali M.M., Mandal U.K.* // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 872. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05128.x
12. *Mohamed B.M., Sharp J.H.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 1595. https://doi.org/10.1039/A700201G
13. *Rivas Mercury J.M., De Aza A.H., Pena P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 3269. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.021
14. *Iftekhar Sh., Grins J., Svensson G. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 4. P. 747. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.012
15. *Parr Chr., Auvray J.M., Szepizdyn M. et al.* // Refractories Worldforum. 2015. V. 7. P. 63.
16. *Pereira A.L., Reis M.A., Ferreira L. et al.* // Refractories Worldforum. 2017. V. 9. P. 67.
17. *Кащеев И.Д., Михеенков М.А., Земляной К.Г.* // Новые огнеупоры. 2013. № 12. С. 15. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2013-12-15-18
18. *Migal V.P., Rusakova G.V., Fedorova O.S. et al.* // Refract. Ind. Ceram. 2012. V. 53. № 1. P. 4.
19. *Yang Sh., Xiao G., Ding D. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. P. 678. https://doi.org/10.1111/ ijac.12831
20. *Yang Sh., Xiao G., Ding D. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 6. P. 6186. https://doi.org/10.1016/J.ceramint.2018.01.003
21. *Douy A., Gervais M.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 1. P. 70. https://doi.org https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01150.x
22. *Kumar V., Singh V.K., Srivastava A., Kumar P.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 3. P. 92. https://doi.org https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.11.004
23. *Choi S.W., Hong S.H.* // Mater. Sci. Eng. 2010. V. 171. № 1–3. P. 69. https://doi.org https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.071
24. *Amera A.A., El-Didamonya H., El-Sokkaryb T.M. et al.* // Bol. Soc. Espan. Ceram. Vidr. 2020. V. 240. № 10. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.07.006
25. *Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov K.L. et al.* // Am. J. Interdisc. Innov. Res. 2021. V. 3. № 6. P. 69. https://doi.org/10.37547/tajiir/Volume03Issue06-11
26. *Бурлов И.Ю., Бурлов Ю.А., Кривобородов Ю.Р.* // Цемент и его применение. 2002. № 6. С. 25.
27. *Krivoborodov Y., Samchenko S.* // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 687. № 2. https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034
28. *Yu H., Pan X., Tian Y., Tu G.* // Int. J. Miner. Met. Mater. 2020. V. 27. № 7. P. 924. https://doi.org/10.1007/s12613-019-1951-1
29. *Gakia A., Perrakib Th., Kakali G.* // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 2–3. P. 1785. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.006
30. *Rodríguez M.A., Aguilar C.L., Aghayan M.A.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 1. P. 395. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.020
31. *Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G.* // J. Alloys Compd. 2016. № 670. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.059

EDN: KFJCNA
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 8, с. 1194–1198

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.762

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ (HfTiCN)-TiB_2

© 2022 г. Н. С. Евсеев[a], *, А. Е. Матвеев[a], П. Ю. Никитин[a]

[a] *Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: evseevns@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.
После доработки 05.03.2022 г.
Принята к публикации 10.03.2022 г.

Исследован фазовый состав и структура композиционного керамического материала (HfTiCN)-TiB_2, полученного на основе высокоэнтропийной системы Hf–Ti–C–N–B в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС, горения). Количественная оценка с помощью метода Ритвельда показала, что содержание фазы HfTiCN в продуктах горения составляет 40 мас. %, а содержание фазы TiB_2 – 60 мас. %. Установлено, что структура СВС-материалов состоит из частиц и агломератов HfTiCN, распределенных в матрице TiB_2. Средний размер частиц TiB_2 и HfTiCN составляет 6.1 и 3.3 мкм соответственно. Предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB_2 в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf–Ti–C–N–B. Представленные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности получения методом СВС композиционного керамического материала (HfTiCN)-TiB_2.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные материалы, высокоэнтропийная керамика, диборид титана, фазовый состав, структура

DOI: 10.31857/S0044457X22080098

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий невозможно без создания новых материалов с повышенными физико-механическими характеристиками (рабочая температура, стойкость к окислению, твердость, прочность и др.). В последнее время внимание ученых сконцентрировано на высокоэнтропийных сплавах (**ВЭС**) и керамических материалах на их основе [1–3]. Уникальность таких материалов объясняется высоким значением энтропии смешения, которая растет с увеличением числа компонентов, входящих в систему. Согласно классической термодинамике, повышение энтропии приводит к снижению свободной энергии (потенциал Гиббса) [4]. Снижение свободной энергии существенно повышает возможность образования фаз, состоящих из атомов различных элементов, что приводит к существенному искажению кристаллической решетки. Вследствие этих особенностей высокоэнтропийные материалы обладают рядом улучшенных физико-механических свойств по сравнению с традиционными (двух- или трехкомпонентными) материалами. Высокоэнтропийные сплавы получают, как правило, методом плавления исходных металлических компонентов. В работе [5] авторы продемонстрировали успешное применение метода дугового плавления смеси металлов Co–Cr–Cu–Fe–Ni–Ti в атмосфере аргона для получения высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiTi. Полученный сплав обладает уникальным сочетанием прочности при растяжении (до 1650 МПа) и большой пластичности (22%).

В работе [6] исследована термодинамическая стабильность высокоэнтропийной керамики $Ca_3Fe_{3.5-x}Ti_{2x}V_{1.5-x}O_{12}$, полученной в режиме высокотемпературного твердофазного синтеза на основе системы $(1.5-x)CaVO_9$–$(3.5-x)Fe_3O_4$–$(2x)CaTiO_3$–$(3.5-x)O_2$ в интервале температур 1100–1483 K. Установлено, что в процессе синтеза формируются твердые растворы замещения, в которых ионы железа и ванадия замещаются ионами титана. При этом показано, что увеличение концентрации титансодержащего компонента приводит к повышению энтропии системы (–61.0 Дж/(моль K) и снижению свободной энергии Гиббса (–30 K Дж/моль). Способ получения высокоэнтропийной боридной керамики $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ продемонстрирован в работе [7]. В качестве исходных материалов были использованы порошки диборидов гафния, циркония, титана, молибдена и тантала. Результаты исследований показали, что в процессе искрового плазменного спекания формируется двумерная высокоэнтропийная фаза $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2})B_2$,

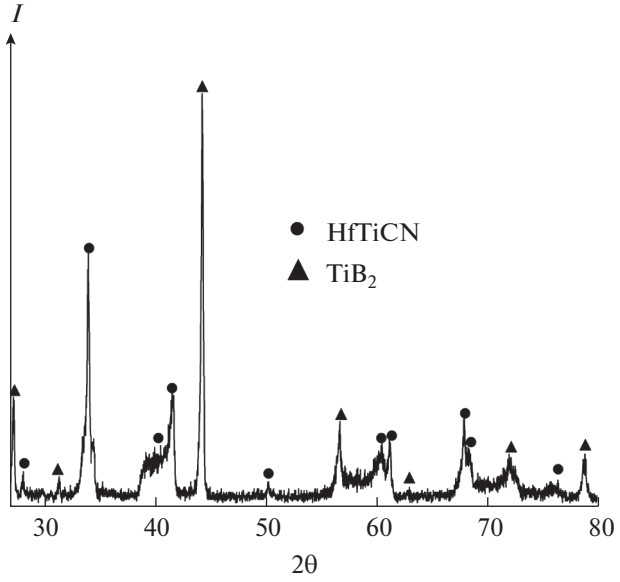


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B.

состоящая из слоев атомов металлов, разделенных слоями атомов бора. Авторы работы показали, что полученная высокоэнтропийная боридная керамика обладает повышенной твердостью и стойкостью к окислению по сравнению с традиционными боридами, полученными в таких же условиях. Данные исследования показывают, что энтропия смешения в керамических материалах, полученных на основе многокомпонентной системы, существенно влияет на их структуру и свойства.

Одним из перспективных и высокоэффективных методов получения простых керамик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**СВС**), который базируется на высокотемпературных экзотермических реакциях исходных компонентов смеси [8–11]. Методом СВС были получены такие классы соединений, как карбиды [12], бориды [13], нитриды [14], силициды [15], интерметаллиды [16], а также композиционные материалы различного состава [17–20]. Одним из преимуществ этого метода является контроль фазового состава и структуры продуктов реакции в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [21–23]. Ранее авторами настоящей работы были предложены новые методы получения борида алюминия-магния $AlMgB_{14}$ и композита $AlMgB_{14}$-TiB_2. Преимущество этих методов заключается в том, что процессы синтеза осуществляются за счет тепла донорной системы, которая находится внутри основной смеси или является внешним источником энергии (химическая печь) [24–26]. В работах [27, 28] демонстрируется успешное применение СВС для получения высокоэнтропийного сплава $CoCrFeNiMnAl_x$. Получение ВЭС методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза осуществляли в режиме алюмотермической реакции из смеси порошков алюминия и оксидов NiO, Cr_2O_3, Co_3O_4, Fe_2O_3 с последующим отделением оксида алюминия от целевой фазы. Исследование фазового состава целевого материала, полученного из порошковой смеси оксидов с концентрацией алюминия $x = 0.2$, показало наличие одной фазы твердого раствора с ГЦК-решеткой.

На основании вышеизложенного мы предполагаем, что метод СВС может успешно применяться для получения высокоэнтропийных керамических материалов и композитов на их основе.

Цель настоящей работы – изучение фазового состава и структуры материалов, полученных из высокоэнтропийной системы Hf–Ti–C–N–B в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали порошки гафния (дисперсность <300 мкм, чистота >99%), титана (дисперсность <280 мкм, чистота >99%), бора (дисперсность <0.6 мкм, чистота >99%) и углерода (дисперсность <0.8 мкм, чистота >99%). Горение исследуемой порошковой смеси проводили в среде азота.

Исходные компоненты смешивали в соотношении (мас. %) 35Ti + 5C + 25Hf + 5B. Титан и бор были взяты в избытке относительно стехиометрии простых соединений TiC и HfB_2. Такой состав был выбран для создания донорных экзотермических реакций между титаном и бором, которые сопровождаются выделением большого количества тепла. Тепло, полученное от донорной системы, позволяет осуществить акцепторные реакции с образованием многокомпонентной высокоэнтропийной системы. Из полученной смеси путем холодного одноосного прессования готовили образцы диаметром 23 мм и высотой 30 мм. Давление прессования составляло 25 МПа. Полученные образцы помещали в реактор постоянного давления объемом 3 л. Для осуществления азотирования исходных образцов в процессе СВС емкость реактора заполняли газообразным азотом особой чистоты (ГОСТ 9293-74, 99.99%) до давления 3.5 МПа. Инициирование реакции синтеза осуществляли путем нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью. Рентгенофазовый анализ полученных продуктов синтеза проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с CuK_α-излучением на основе базы данных PDF4+. Микроструктуру полученных продуктов синтеза определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа с катодом Шоттки Tescan MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding, Brno, Czech Republic), оборудованного энергодисперсионным рентге-

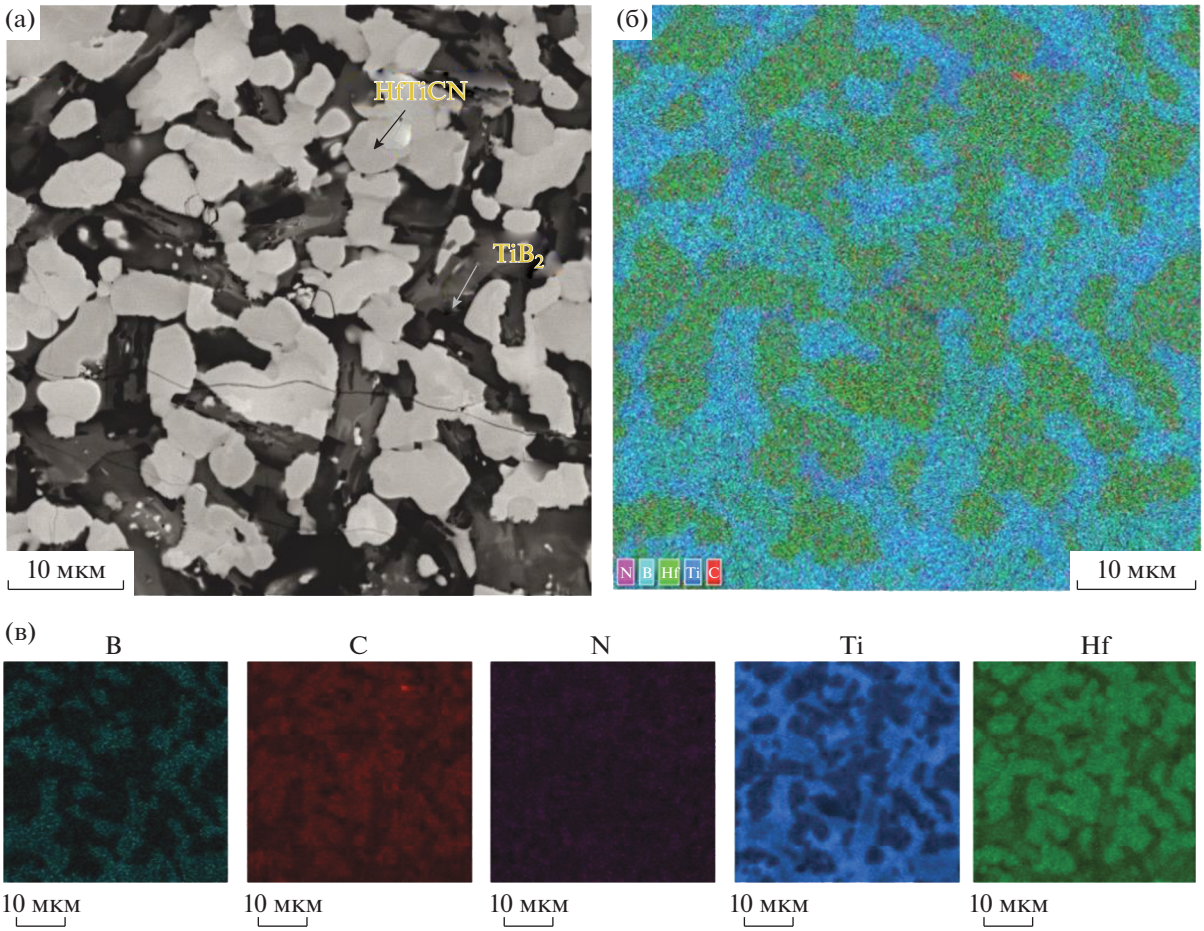


Рис. 2. РЭМ-изображение продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B (а), многослойное ЭДС-изображение (б), разделение по спектрам (в).

новским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40 (Oxford Instruments, High Wycombe, UK). Размер частиц определяли методом секущих с использованием РЭМ-изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма полученных продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B приведена на рис. 1. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в полученных продуктах горения обнаружены фазы TiB_2 и HfTiCN. Количественная оценка с использованием метода Ритвельда показала, что содержание фаз HfTiCN и TiB_2 составляет ~40 и ~60 мас. % соответственно.

В табл. 1 приведены структурные параметры решеток исходных эталонов, а также их уточненные параметры. Установлено, что решетки уточненных состояний, а также координаты их атомов отличаются от исходных эталонов. Решетка HfTiCN имеет пр. гр. $P4/mmm$, а решетка TiB_2 – пр. гр. $P6/mmm$.

На рис. 2 приведено РЭМ-изображение структуры полученных продуктов горения (рис. 2а), многослойное изображение ЭДС (рис. 2б), а так-

Таблица 1. Структурные параметры решеток полученных продуктов горения

Фаза	Состояние	a, Å	c, Å	$\alpha = \beta$, град	γ, град	Содержание, мас. %
HfTiCN	Исходное	3.119	4.459	90.00	90.00	40
	Уточненное	3.073	4.354	90.00	90.00	
TiB_2	Исходное	3.029	3.228	90.00	120.00	60
	Уточненное	2.991	3.215	90.00	120.00	

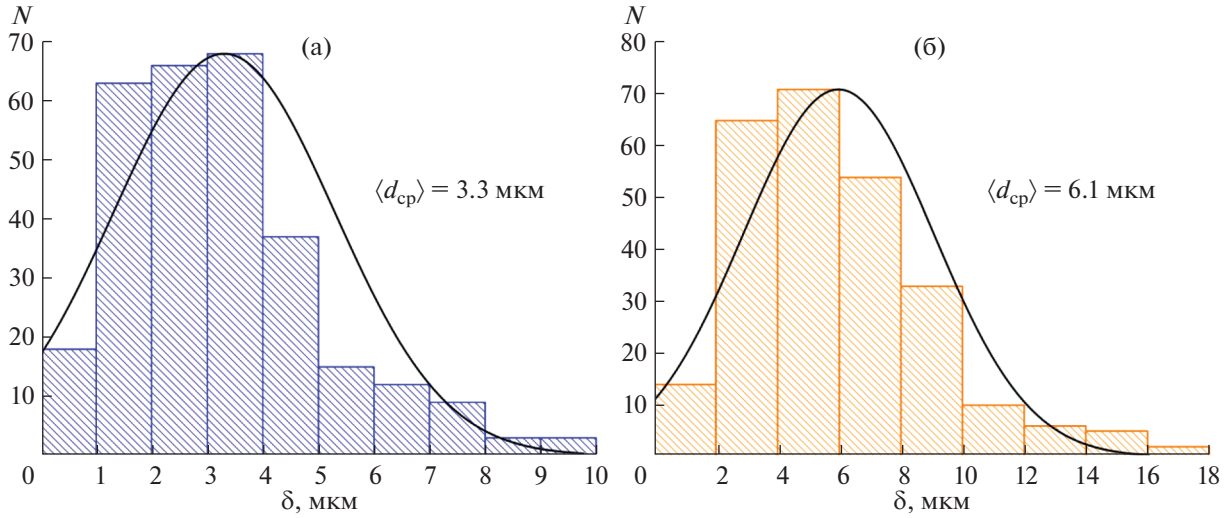


Рис. 3. Распределение частиц в продуктах горения по размерам: HfTiCN (а), TiB_2 (б).

же картирование по элементам (рис. 2в). Установлено, что структура представлена темными и светлыми частицами. Энергодисперсионный анализ показал, что в темных областях (рис. 2а) преобладают элементы титана и бора, что соответствует фазе диборида титана TiB_2, а в светлых областях (рис. 2а) обнаружены элементы Hf, Ti, C, N, что соответствует фазе HfTiCN. Таким образом, результаты элементного анализа согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения частиц HfTiCN и TiB_2 в продуктах горения по размерам. Установлено, что размер частиц HfTiCN изменяется от 0.3 до 9.5 мкм, а их средний размер равен ~3.3 мкм. Размер частиц TiB_2 изменяется от 0.9 до 16.9 мкм, а их средний размер равен ~6.1 мкм.

На основании проведенных исследований предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB_2 в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf–Ti–C–N–B. Под воздействием нагрева спирали происходит передача тепла в верхний слой образца. Далее происходит плавление частиц титана, который насыщается частицами бора и углерода. Поскольку энтальпия образования диборида титана (–321.5 кДж/моль) [29] ниже энтальпии образования карбида титана (–133.7 кДж/моль) [30], после насыщения расплава титана бором и углеродом происходит экзотермическая реакция образования диборида титана (TiB_2). В процессе экзотермической реакции выделяется большое количество тепла, которое затрачивается на плавление частиц гафния и растворение в полученном расплаве оставшихся частиц углерода при насыщении расплава газообразным азотом. На следующей стадии происходит экзотермическая реакция образования соединения HfTiCN с последующим формированием в продуктах синтеза композиционной структуры, состоящей из частиц HfTiCN, распределенных между частицами диборида титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований горения высокоэнтропийной системы Hf–Ti–C–N–B в режиме СВС был получен керамический композиционный материал HfTiCN–TiB_2. Исследована структура и состав продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B. Установлено, что содержание фазы HfTiCN в полученных продуктах горения составляет ~40 мас. %, а содержание фазы TiB_2 – ~60 мас. %. Установлено, что средний размер частиц TiB_2 в продуктах горения равен 6.1 мкм, а средний размер частиц HfTiCN – 3.3 мкм. Предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB_2 в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf–Ti–C–N–B.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3236.2021.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375. P. 213. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
2. *Yeh J.W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
3. *Yang X., Zhang Y., Liaw P.K.* // Proc. Eng. 2012. V. 36. P. 292. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.043
4. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1981. 679 с.
5. *Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L.* // Intermetallics. 2007. V. 15. № 3. P. 357. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005
6. *Денисов Г.В.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 168. [*Denisov G.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 134. https://doi.org/10.1134/S0036023613020034]
7. *Gild J., Zhang Y., Harrington T. et al.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1038/srep37946
8. *Matveev A., Zhukov I., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 5. P. 1050. https://doi.org/10.3390/ma13051050
9. *Matveev A., Nikitin P., Zhukov I. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21140. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.117
10. *Evseev N., Nikitin P., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2021. V. 14. P. 5482. https://doi.org/10.3390/ma14195482
11. *Evseev N., Ziatdinov M., Romandin V. et al.* // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1056. https://doi.org/10.3390/pr8091056
12. *Zaytsev A.A., Borovinskaya I.P., Vershinnikovet V.I. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 146. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.12.008
13. *Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. et al.* // Prog. Mater Sci. 2020. V. 111. P. 100651. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651
14. *Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1282. [*Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1225. https://doi.org/10.1134/S0036023616100028]
15. *Faraji M., Adeli M., Soltanieh M.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 2822. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.136
16. *Romero A., Rodríguez G.P., Marjaliza E.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 891. P. 161876. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161876
17. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov D.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023616130039
18. *Matveev A., Promakhov V., Schultz N. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 20. P. 5914. https://doi.org/10.3390/ma14205914
19. *Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002. [*Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1115. https://doi.org/10.1134/S0036023621080039]
20. *Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101
21. *Zhukov I.A, Promakhov V.V., Matveev A.E. et al.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 60. P. 2025. https://doi.org/10.1007/s11182-018-1319-4
22. *Matveev A., Zhukov I., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 5. P. 1050. https://doi.org/10.3390/ma13051050
23. *Ковалев Д.Ю., Лугинина М.А., Вадченко С.Г.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1635. [*Kovalev D.Y., Luginina M.A., Vadchenko S.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1638. https://doi.org/10.1134/S0036023617120117]
24. *Nikitin P.Yu., Zhukov I.A., Matveev A.E. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22733. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.039
25. *Nikitin P.Y., Matveev A.E., Zhukov I.A.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21698. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.183
26. *Никитин П.Ю., Жуков И.А., Болдин М.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1150. [*Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Boldin M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1252. https://doi.org/10.1134/S0036023621080167]
27. *Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N. et al.* // Intermetallics. 2018. V. 96. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.014
28. *Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М. и др.* // Докл. АН. 2016. Т. 470. № 4. С. 421. [*Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikornikov D.M. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 470. № 2. P. 145. https://doi.org/10.1134/S001250161610002X]
29. *Akhachinskij V.V., Chirin N.A.* // Symposium on the thermodynamics of nuclear materials. Vienna, 1975. V. 2. P. 467.
30. *Vrel D.L., Lihrmann J.M., Petitet J.P.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 1. P. 280. https://doi.org/10.1021/je00017a062