

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 10, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений

- Взаимодействие фторида кадмия с фторидами других элементов
П. П. Федоров 1371
- Автоклавный синтез высокодисперсных порошков никеля
О. В. Белоусов, Р. В. Борисов, Н. В. Белоусова, Г. М. Зеер, А. С. Романченко 1380
- Синтез и ионоселективные свойства композита MoO_2/C
Г. С. Захарова, З. А. Фаттахова 1387

Координационные соединения

- Полигалогенидные соли комплексов меди(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$ и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$: синтез и кристаллическая структура
А. Н. Усольцев, Н. А. Коробейников, М. Н. Соколов, С. А. Адонин 1396
- Иодидные комплексы висмута(III) с 1-этил-4-диметиламинопиридином: строение, термическая стабильность и оптические свойства
А. Н. Усольцев, И. А. Шенцева, В. Р. Шаяпов, П. Е. Плюснин, И. В. Корольков, М. Н. Соколов, С. А. Адонин 1401
- Синтез и строение дикарбоксилатов трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2}, \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}, \text{C}\equiv\text{CPh}$)
В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, Л. В. Кощеева 1407
- Синтез и характеристика координационных соединений карбоксилатов никеля(II) с салицилгидразидом. Кристаллическая структура $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$
(L – салицилгидразид, Pht^{2-} – анион фталевой кислоты)
В. С. Сергиенко, Т. В. Кокшарова, А. В. Чураков, Т. В. Мандзий, М. Д. Суражская, О. А. Егорова 1412

Теоретическая неорганическая химия

- Изучение электронных структур икосаэдрических фуллеренов C_{80} и Au_{42}
Г. И. Миронов 1421

Физические методы исследования

- Термодинамические свойства $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, К. С. Гавричев 1434
- Энтальпии образования фторидов хрома. II. Высшие фториды $\text{CrF}_4, \text{CrF}_5, \text{CrF}_6$
М. И. Никитин, И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, А. С. Алиханян 1441

Физико-химический анализ неорганических систем

- Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$
М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин, В. Т. Осипов, А. В. Радченко 1450
- Система $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$
Ф. М. Мамедов, Д. М. Бабанлы, И. Р. Амирасланов, Д. Б. Тагиев, М. Б. Бабанлы 1457
- Магнитометрические исследования композиционных сплавов системы $\text{Cd}_3\text{As}_2-\text{MnAs}$
А. И. Риль, С. Ф. Маренкин 1469

Физикохимия растворов

Образование комплексов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата в нейтральном буфере Трис-НСI	1474
<i>Г. А. Гамов, М. Н. Завалишин</i>	
Термодинамика смешаннолигандного комплексообразования никеля(II) с орнитинном и гистидином в водном растворе	1482
<i>М. Г. Никитина, Д. Ф. Пырзу</i>	

Неорганические материалы и наноматериалы

Оптическая и ЭПР-спектроскопия ионов марганца во фторцирконатных стеклах	1491
<i>С. Х. Батыгов, М. Н. Бреховских, Л. В. Моисеева, В. В. Глушкова, В. Н. Махов, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, Б. Л. Туманский</i>	
Биоактивная керамика на основе ZrO_2 , легированная Ta_2O_5 : получение и свойства	1497
<i>Д. Н. Грищенко, А. В. Голуб, В. Г. Курявый, Д. Х. Шлык, М. А. Медков</i>	

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДА КАДМИЯ
С ФТОРИДАМИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ¹

© 2021 г. П. П. Федоров^a, *

^aИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Исследовано взаимодействие фторида кадмия с фторидами других элементов. На диаграмме обобщенный момент катиона—электроотрицательность выделены две области образования соединений. Фторид кадмия является амфотерным соединением с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса. В системах фторида кадмия с фторидами редкоземельных элементов образуются гетеровалентные твердые растворы со структурами флюорита, тисонита (в том числе бертоллидные фазы в системах CdF_2-RF_3 , $R = Tb-Tm, Y$) и $\alpha-YF_3$. Следует ожидать образования соединений фторида кадмия с фторидами франция, радия, фторидами трех- (Al, Fe, Ni), четырех- (Hf, Si, Ge, Re, Ir) и пентавалентных (Ta, Mo, V) элементов, с гексафторидом урана.

Ключевые слова: фторид кадмия, фториды редкоземельных элементов, обобщенные моменты катионов, электроотрицательность, комплексообразование, кислоты Льюиса

DOI: 10.31857/S0044457X21100044

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложена диаграмма обобщенный момент $M = Z/r$ (отношение заряда катиона Z к ионному радиусу r)—электроотрицательность X , на которой выделяются области образования соединений в бинарных системах с одним постоянным катионом типа $AlCl_3-MCl_n$. Методика опробована для ряда хлоридов [1–3] и фторидов магния [4], свинца [5], индия [6], галлия [7]. Методика позволяет систематизировать имеющиеся данные и осуществлять прогнозирование фазообразования в еще не изученных системах. Эта же диаграмма использована для оценки стеклообразования во фторидных системах [8].

Фторид кадмия кристаллизуется в структуре типа флюорита. Кадмий — самый маленький катион, фторид которого образует эту структуру. CdF_2 может рассматриваться как легкоплавкая ($t_{пл} = 1075^\circ C$) модель фторида кальция ($t_{пл} = 1418^\circ C$). Фторид кадмия химически активен, легко восстанавливается до металла, легко гидролизуется [9–12].

Фторид кадмия, как и оксид, обладает высоким давлением пара. Совокупность химических свойств позволяет использовать его для очистки шихты от кислородсодержащих примесей при

выращивании монокристаллов тугоплавких фторидов из расплава (как “scavenger”) вследствие улетучивания фторида и оксида кадмия [13].

Нелегированный фторид кадмия является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 7.6 эВ, однако при легировании легко приобретает полупроводниковые свойства [14]. Монокристаллы CdF_2 , легированные галлием и индием, обладают фоторефрактивными свойствами и являются эффективными материалами для динамической голографии [15–19]. Материалы на основе CdF_2 являются люминофорами, в том числе проявляют эффект электролюминесценции [20, 21], а также активными средами твердотельных лазеров [22]. Один из лучших известных фтор-ионных проводников — твердый раствор $Cd_{1-x}Pb_xF_2$ [23–26]. Твердые растворы $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ также обладают высокой фтор-ионной проводимостью [27, 28]. Фторид кадмия — компонент фторидных стекол [29, 30] и оптических сред видимого и ИК-диапазона [31–33]. Монокристалл состава $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ — эффективный радиатор черенковского излучения [34].

Целью настоящей работы является систематизация данных об образовании соединений в системах CdF_2-MF_n . Приведены также подробные данные о фазовых равновесиях в системах фторида кадмия с фторидами редкоземельных элементов (РЗЭ).

¹ Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100044.

МЕТОДИКА

Диаграмму $M-X$ строили так же, как и в работах [5–7]. Использовали ионные радиусы по системе Шеннона для $KЧ = 8$ [35], величины электроотрицательности взяты по системе С.С. Бацанова [36].

Данные о фазовых диаграммах получены из работ [22, 37–56]. Нами изучены фазовые диаграммы систем фторида кадмия с фторидами лития, натрия [37], магния [38], свинца [5, 24], марганца [39], фторидов РЗЭ ($La = Lu, Y, Sc$) [22, 38, 40–44], индия [45]. Методика исследования аналогична таковой для систем PbF_2-RF_3 [57]. В качестве исходных веществ использовали трифториды РЗЭ марки “х. ч.” и фторид кадмия марки “ос. ч.”, переплавленные в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тефлона. Трифторид самария нельзя переплавлять таким образом, так как при этом происходит частичное восстановление самария и потеря фтора. Для очистки SmF_3 использовали только прогревание порошка при 200–250°C с форвакуумной откачкой непосредственно перед проведением дифференциального термического анализа (ДТА). Образцы фторида кадмия после переплавки получались прозрачные, с желтоватым оттенком. Дополнительную очистку осуществляли путем направленной кристаллизации расплава, в результате которой желтая окраска оттеснялась в конечную часть слитка. Температура плавления желтой фракции CdF_2 не отличалась от бесцветной и была равна $1075 \pm 5^\circ C$. Эксперименты ДТА проводили на вакуумированной установке, не имеющей деталей из пористой керамики, в инертной атмосфере гелия высокой чистоты. Использовали открытые тонкостенные графитовые тигли, масса навесок составляла 1–1.5 г, термопары W5% Re–W20% Re. Калибровку термопар осуществляли по температурам плавления LiF , NaF , YF_3 , CaF_2 и температуре полиморфного превращения YF_3 . Потери в массе за счет испарения CdF_2 в среднем составляли 2%, не превышая 3%. Состав образцов дополнительно контролировали рентгенофлюоресцентным анализом на установке VRA-20.

Расшифровку термограмм проводили по методике [58, 59]. Для построения диаграмм состояния в основном использовали кривые нагревания. Скорость нагрева составляла 20–30 град/мин. За температуру эффекта принимали температуру начала отклонения дифференциальной кривой от линии фона с учетом поправки на калибровку термопар. Для невариантных превращений, например эвтектики, фиксировали разность температур между началом и максимумом пика, которую затем вычитали из температуры пика для корректировки температур конца моновариантных процессов (например, ликвидуса). Установлено, что расплав

фторида кадмия не переохлаждается в графитовых тиглях, поэтому температуры ликвидуса флюоритовых твердых растворов также определяли по кривым охлаждения.

Для установления фазообразования в твердом состоянии проводили отжиги смесей, запакованных в никелевые капилляры и помещенных в герметично заваренную бомбу, в которой создавалась фторирующая атмосфера за счет помещенных туда тефлона и порошка $BaF_2 \cdot HF$. Продолжительность отжигов экспоненциально увеличивалась при понижении температуры и составляла, в частности, 32 ч при 900°C и 1176 ч при 700°C [60]. Рентгенофазовый анализ отожженных и закаленных образцов проводили на дифрактометрах AFV-202E, HZG-4 (излучение CuK_α) и ДРОН-1 (излучение CoK_α).

Кроме того, при построении диаграммы $M-X$ использовали данные о синтезе отдельных бинарных соединений фторида кадмия с фторидами других элементов [61–84]. В работе не рассматривались оксофториды, например $CdUO_2F_4$ [85]; кристаллогидраты, например $CdTiF_6 \cdot 6H_2O$ [86]; тройные соединения, например $Cs_4Ni_3CdF_{12}$ [87].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Системы CdF_2-MF . Системы фторида кадмия с фторидами лития и натрия носят эвтектический характер [37]. В системе CdF_2-NaF образуется гетеровалентный твердый раствор $Cd_{1-x}Na_xF_{2-x}$ с содержанием до 10 мол. % NaF . Имеет место образование соединений $MCdF_3$ типа перовскита с калием, рубидием, цезием [46–50, 80]. Синтезированы аналогичные соединения с аммонием и таллием [47]. Аналогичное соединение должно существовать и с фторидом франция. Кроме того, описаны и изучены соединения M_2CdF_4 ($M = K, Rb, Cs$) и $M_3Cd_2F_7$ ($M = K, Rb$) [47].

В системах CdF_2-MF_2 с фторидами щелочноземельных элементов образуются соединения с самым маленьким ($CdBeF_4$) [52] и самым большим (Cd_2BaF_6) [51] катионами. В системах с структурными соединениями со структурой флюорита ($M = Ca, Sr, Pb$) образуются непрерывные твердые растворы [5, 51]. В системе CdF_2-CaF_2 температуры ликвидуса и солидуса изменяются монотонно. В системах с SrF_2 и PbF_2 , в которых реализуется большая разница в ионных радиусах катионов и, соответственно, в параметрах кристаллической решетки, на кривых плавления образуются минимумы, что дает возможность вырастить из расплава монокристаллы высокого оптического качества [5, 31, 32, 34]. Фторид кадмия практически не растворяется в соединениях со структурой рутила (фториды Mg, Co, Ni, Mn) [38, 54, 39], однако в соответствующих системах

$\text{CdF}_2\text{--MF}_2$ образуются флюоритовые твердые растворы на основе CdF_2 , ширина которых изменяется от 3.5 мол. % для $M = \text{Mg}$ [38] до 80 мол. % для $M = \text{Mn}$ [39] в зависимости от ионного радиуса M^{2+} . Система $\text{CdF}_2\text{--MgF}_2$ представлена на рис. 1. При охлаждении твердый раствор $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$ претерпевает неравновесное упорядочение с образованием флюоритоподобных фаз [39]. Флюоритоподобные соединения CdMF_4 образуются в системах с дифторидами меди [61], серебра [62] и палладия [63]. Данные ЯМР ^{19}F указывают на образование доменов тетрагональной фазы Pb_2CdF_6 в монокристалле $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, что указывает на возможность низкотемпературного образования соответствующего соединения в твердом состоянии [5, 25].

Системы $\text{CdF}_2\text{--MF}_3$. Описаны соединения CdGaF_5 [56], CdCrF_5 [55], CdMnF_5 [64], CdCoF_5 [65] и $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ [84]. В бинарных системах CdF_2 с фторидами скандия [38] и индия [27, 45] соединения не образуются.

Фазовые диаграммы систем $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$, где R – редкоземельные элементы, представлены на рис. 2 по нашим данным, изменение температур невариантных превращений по ряду РЗЭ приведено на рис. 3. Данные ДТА табулированы в приложении 1, в приложении 2 приведены некоторые результаты рентгенофазового исследования. Зависимость предельной ширины твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ флюоритовой структуры великолепно описывается [88] гауссианом:

$$x = 0.34 \exp[-50(r - 1.175)^2], \quad (1)$$

где x – мольная доля RF_3 , r – ионный радиус R^{3+} , согласно [35], для КЧ = 8. Концентрационные зависимости параметров решетки флюоритовых твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ даны в [89]. Кроме того, в системах $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$ образуются твердые растворы со структурой типа LaF_3 – тисонита на основе трифторидов $\text{La}\text{--Nd}$, а также высокотемпературных модификаций трифторидов $\text{Sm}\text{--Gd}$. При исчезновении соответствующих модификаций РЗЭ такой структуры вследствие морфотропного перехода [90] тисонитовые фазы переменного состава сохраняются на фазовых диаграммах и приобретают характер бертоллидов [91] ($R = \text{Tb}\text{--Tm}$, Y). Кроме того, зафиксированы твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций RF_3 со структурой типа $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$) [92, 93]. Твердые растворы на основе трифторидов РЗЭ со структурой $\beta\text{-YF}_3$ и соответствующие полиморфные модификации не образуются. Упорядоченные фазы в системах $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$ отсутствуют, в отличие, например, от систем, образованных фторидом кальция с фторидами редкоземельных элементов [94].

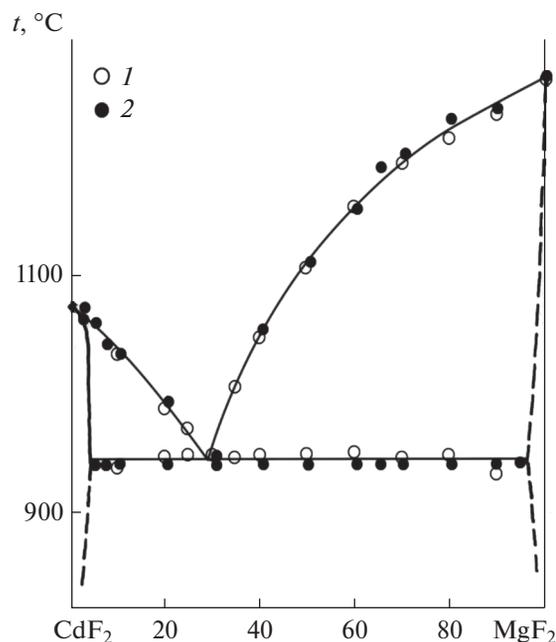


Рис. 1. Сводная фазовая диаграмма системы $\text{CdF}_2\text{--MgF}_2$. 1 – данные [52], 2 – данные [38].

Фазовые диаграммы систем в ряду систем $\text{CdF}_2\text{--RF}_3$ при изменении ионного радиуса R^{3+} претерпевают трансформации фазовых равновесий, соответствующих бифуркациям типа A_1I и A_1II [95].

В системах $\text{CdF}_2\text{--MF}_4$ с фторидами четырехвалентных элементов синтезированы соединения CdMF_6 для тетрафторидов Ti [70], Zr [76, 77] (полиморфизм), Th [75], Sn [66, 72], Pb [68], Nb [74], Cr [71], Mn [69], Pt [73], Pd [67], Rh [81], Tb [77]. Кроме того, описано соединение CdTb_2F_8 [77]. Информация [77] об отсутствии соединений в системе $\text{CdF}_2\text{--UF}_4$ нуждается в проверке.

В системах $\text{CdF}_2\text{--MF}_5$ с фторидами пятивалентных элементов синтезированы соединения $\text{Cd}(\text{MF}_6)_2$ для пентафторидов As [78], Sb [82, 83], Bi [84], Au [79]. Кроме того, описано соединение CdNbF_7 [74].

Диаграмма обобщенный момент–электроотрицательность. Построенная нами диаграмма обобщенный момент катиона M –его электроотрицательность X приведена на рис. 4.

С точки зрения образования соединений в бинарных системах фторид кадмия может играть двойную роль. На диаграмме $M\text{--}X$ выделяются две области образования соединений. В нижней области кадмий является комплексообразователем. Соответствующие соединения следует классифицировать как фторкадмиаты щелочных металлов, таллия, аммония. В верхней области на диаграмме $M\text{--}X$ кадмий в кристаллических

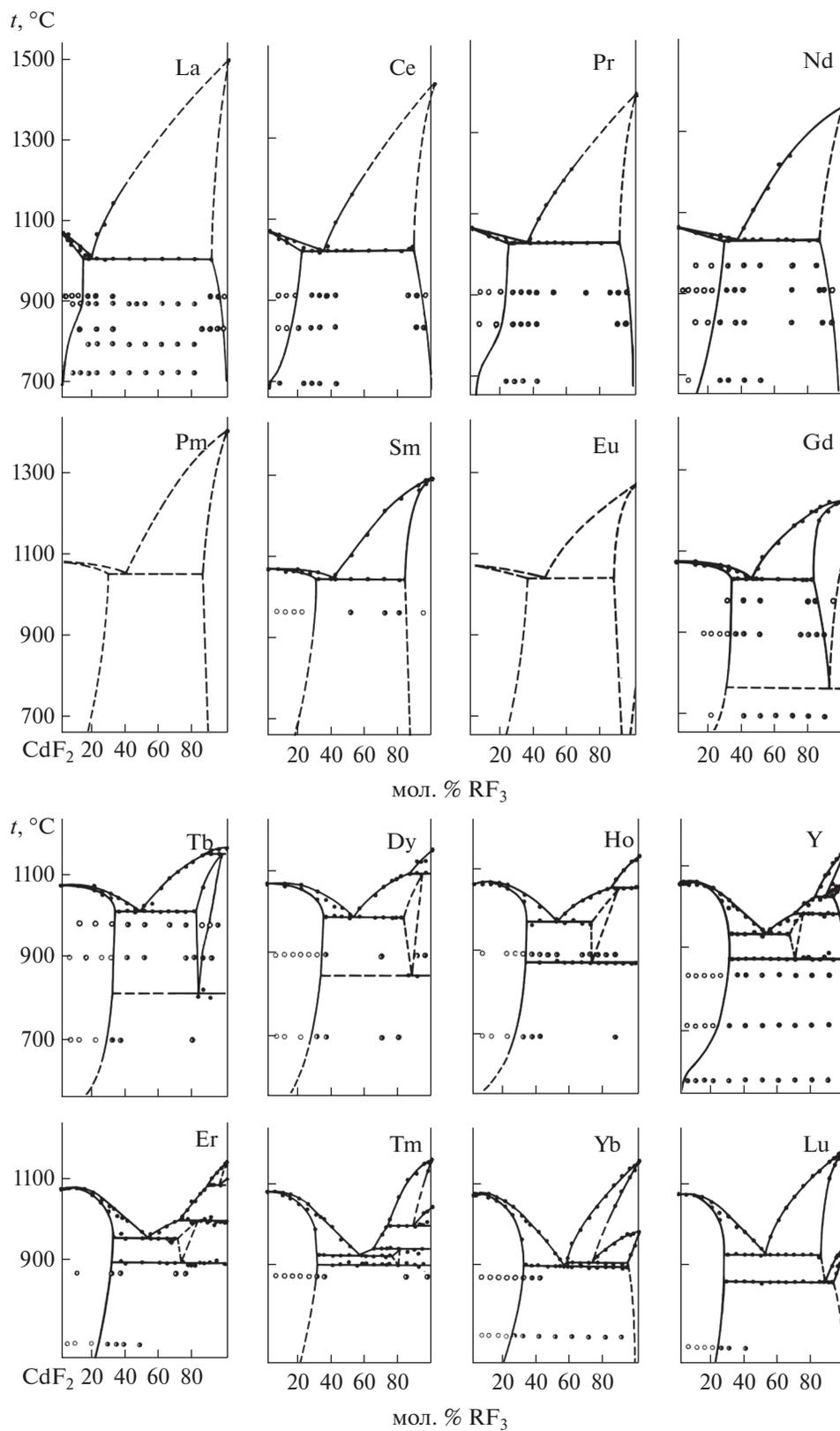


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $\text{CdF}_2\text{-RF}_3$. Точки – данные ДТА, белые кружки – однофазные образцы, получер-ные кружки – двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов.

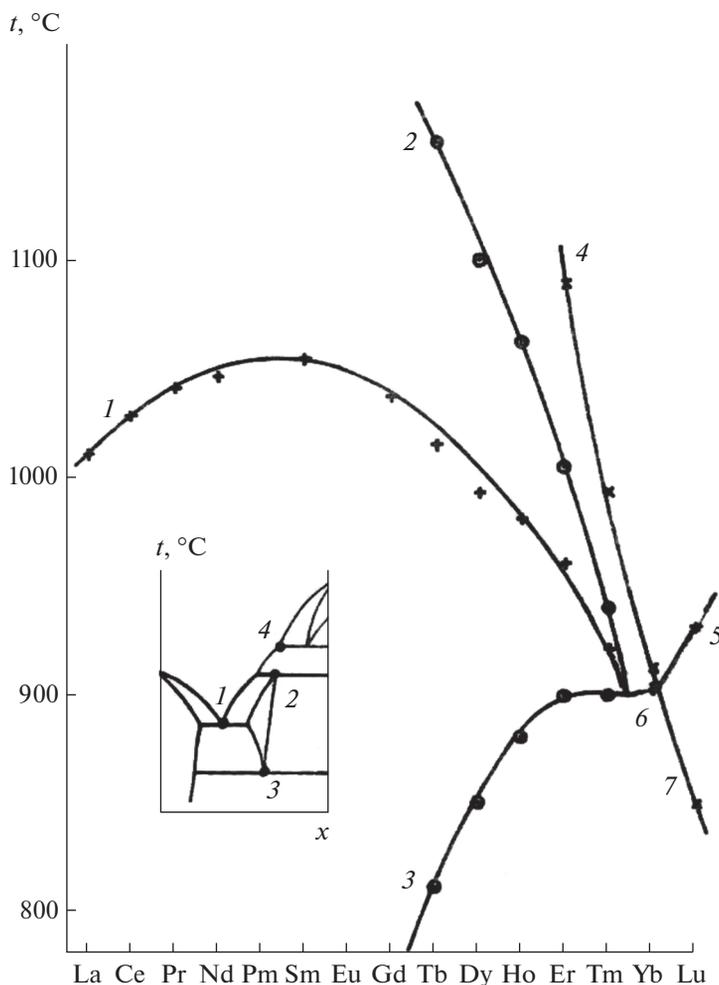


Рис. 3. Изменение температур невариантных равновесий в ряду систем CdF_2-RF_3 . 1 – эвтектики между флюоритовыми $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовыми $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$ твердыми растворами; 2 и 3 – соответственно верхняя и нижняя границы существования фаз тисонитовой структуры; 4 – метатектическое разложение высокотемпературных твердых растворов $\alpha-R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$; 5, 6 – эвтектики между $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Cd_yF_{3-y}$; 7 – температура эвтектоидного распада.

структурах играет вспомогательную роль, подстраиваясь под кристаллохимию более активных трех-, четырех- и пятивалентных элементов-комплексообразователей. Образующиеся соединения следует интерпретировать как фторметаллаты (фторцирконат, фторгаллат и т.д.) кадмия. Между этими областями комплексообразования находится промежуточная полоса. В ней сосредоточены фигуративные точки систем, в которых соединения не образуются или образующиеся соединения ($CdCuF_4$, $CdAgF_4$, Cd_2BaF_6 и др.) могут быть классифицированы как двойные соли. Заметим, что бертоллидные фазы, образующиеся в ряде систем с трифторидами редкоземельных катионов, не могут рассматриваться как соединения.

С точки зрения обобщенной теории кислот и оснований Льюиса, такое поведение CdF_2 свиде-

тельствует о том, что фторид кадмия является амфотерным соединением, как и другие фториды [4, 5] и хлориды [3] двухвалентных металлов. Именно с этой точки зрения надо рассматривать поведение кадмия во фторидных стеклах [29, 30].

Построенная диаграмма $M-X$ позволяет сделать ряд прогнозов и предсказать существование большого количества новых, еще не открытых соединений с участием фторида кадмия. Должны существовать соединения с фторидами франция и радия. С фторидами одновалентных серебра, меди, золота образование соединений маловероятно, как и с экзотическим фторидом одновалентного индия [6]. С фторидами двухвалентных железа и хрома, а также трехвалентных таллия и висмута соединения образываться не должны. Очень интересны системы с фторидами двухвалентного олова, а также с фторидами трехвалент-

Изоструктурная фаза образуется в тройной системе Cd–Ba–Zn [33]. Очевидна необходимость дополнительных высокотемпературных исследований системы CaF_2 – BaF_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю искреннюю благодарность аспиранткам М.А. Саттаровой и И.И. Бучинской, выполнившим большой объем экспериментальных исследований систем с участием фторида кадмия и синтеза материалов на их основе, Ф.М. Спиридонову за проведение рентгенофазового анализа и О.И. Ляминой за проведение химических анализов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приложение-1. Таблицы с данными термического анализа систем CdF_2 – RF_3 .

Приложение-2. Штрих-рентгенограммы образцов в системах CdF_2 – RF_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205.
2. Федоров П.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 1. С. 215.
3. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 1088.
4. Федоров П.П., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 21. № 1. С. 218.
5. 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>
6. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2016. V. 36. № 3. P. 105. <https://doi.org/10.1515/revic-2015-0019>
7. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2017. V. 37. P. 147. <https://doi.org/10.1515/revic-2017-0010>
8. Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415. [Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 12. P. 1197.]
9. Voda M., Nistor S.V., Ghiordanescu V. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 199. P. 339.
10. Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Закалюкин Р.М., Гали С. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 173. [Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Zakalyikin R.M., Gali S. // Cryst. Rep. 2007. V. 52. P. 170.]
11. Гавричев К.С., Федоров П.П., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1515. [Gavrichiev K.S., Fedorov P.P., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1445.] <https://doi.org/10.1134/S0036023609090174>
12. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. № 3. С. 469. [Popov P.A., Fedorov P.P., Osiko V.V. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 504.] <https://doi.org/10.1134/S1063783410030091>
13. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
14. Prener J.S., Kingsley J.D. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 3. P. 667.
15. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Kazarska B. et al. // Appl. Phys. Letters. 1995. V. 65. № 4. P. 31. <https://doi.org/10.1063/1.115482>
16. Fu C.-R., Song K.S. // J. Phys. C: Cond. Matter. 1997. V. 9. P. 3575.
17. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 4. P. 2215. <https://doi.org/10.1063/1.366959>
18. Kozarska-Glinka B., Langer J.M., Suchocki A., Arizmendi L. // Opt. Mater. 1998. V. 101. P. 313.
19. Linke R.A., Shcheulin A.S., Ryskin A.I. et al. // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. P. 677.
20. Lambe J., Donald D.K., Vassell W.C., Cole T. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 8. № 1. P. 16.
21. Скоробогатов Б.С., Дубовик М.Ф., Азаров В.В., Кольнер Л.Б. // Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. № 6. С. 981.
22. Каминский А.А., Курбанов К., Саттарова М.А., Федоров П.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 702. [Kaminskii A.A., Kurbanov K., Sattarova M.A., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 1985. V. 21. P. 609.]
23. Мурин И.В., Чернов С.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 4. С. 168.
24. Trnovcová V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00501-3)
25. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296. [Matsulev A.N., Ivanov Yu.N., Livshits A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. P. 240.]
26. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // EPL (Europhys Lett.) 2008. V. 83. Art. 16001.
27. Lagassie P., Grannec J., El-Omari M., Reau J.-M. // Chim. Miner. 1987. V. 24. № 3. P. 328.
28. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П. // Физика тв. тела. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537. [Sorokin N.I., Fedorov P.P., Ivanov-Shits A.K., Sobolev B.P. // Soviet Phys. – Solid State. 1988. V. 30. P. 890.]
29. Matecky M., Poulain M., Poulain M. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 10. P. 1275.
30. Федоров П.П. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1141. [Fedorov P.P. // Crystallogr. Rep. 1997. V. 42. P. 1064.]

31. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 334. [Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // Crystallogr. Rep. 2004. V. 49. P. 279.] <https://doi.org/10.1134/1.1690431>
32. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. P. 534. [Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Sorokin N.I. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 495.]
33. Alimov O.K., Doroshenko M.E., Pierpoint K.A. et al. // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.011>
34. Васильченко В.Г., Мотин Ю.Д., Кречко Ю.А. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 6. С. 739.
35. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
36. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 205.
37. Федоров П.П., Ловецкая Г.А., Зимица Г.В., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 768.
38. Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163. [Fedorov P.P., Sattarova M.A., Spiridonov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 1. P. 90].
39. Федоров П.П., Саттарова М.А., Ольховая Л.А. и др. // Высокочистые вещества. 1991. № 3. С. 191.
40. Федоров П.П., Жмурова З.И., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2346.
41. Федоров П.П., Саттарова М.А., Шершневая И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 10. С. 2714.
42. Kaminskii A.A., Kurbanov K., Sarkisov S.E. et al. // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 90. P. k55. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210900156>
43. Федоров П.П., Саттарова М.А., Жмурова З.И. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 194. [Fedorov P.P., Sattarova M.A., Zhmurova Z.I. et al. // Sov. Phys. – Crystallography. 1986. V. 31. P. 115].
44. Саттарова М.А. Исследование диаграмм состояния систем фторида кадмия с трифторидами редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 1986. 159 с.
45. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. С. 484. [Ivanov S.P., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 2000. V. 36. P. 392.] <https://doi.org/10.1007/BF02758088>
46. Cousseins J.-C. // Compt. Rend C. 1966. V. 263. P. 585.
47. Cousseins J.-C., Pina Perez C. // Rev. Chim. Miner. 1968. V. 5. P. 147.
48. Беляев И.Н., Дорошенко А.К. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 6. С. 1655.
49. Беляев И.Н., Дорошенко А.К. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 17. № 12. С. 2704.
50. Darlington C.N.W. // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. 2859.
51. Kozak A. de, Samouel M., Cretien A. // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 805.
52. Samouel M., Kozak A. de // Rev. Chim. Miner. 1972. V. 9. P. 815.
53. O'Horo M.P., White W.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 588.
54. Икрами М.Б., Сидоров В.С., Ручкин Е.Д. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 1074. [Ikrami M.B., Sidorov V.S., Ruchkin E.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. P. 609.]
55. Kozak A. de // C.R. Acad. Sci. 1969. № 25. P. 2184.
56. Chassaing J., Zulien P. // C.R. Acad. Sci. 1972. V. 284. P. 871.
57. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 245.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621020078>
58. Федоров П.П., Медведева Л.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674. [Fedorov P.P., Medvedeva L.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. V. 34. № 10. P. 1528.]
59. Fedorov P.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. B. 628. S. 2954.
60. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1722.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610110100>
61. Gredin P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1993. V. 30. P. 789.
62. Odenthal R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 325. S. 92.
63. Müller B. // J. Fluorine Chem. 1982. V. 20. P. 291.
64. Muller U., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. B. 583. S. 205.
65. Fleischer T., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 490. S. 111.
66. Moehs P.J., Hatndler H.M. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 10. P. 2115.
67. Henkel H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1968. B. 359. № 3–4. S. 160.
68. Hotmann R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. B. 368. № 5. S. 271.
69. Hoppe R., Siebert G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. B. 376. № 3. S. 261.
70. Odenthal R.H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 384. № 2. S. 104.
71. Siebert G., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 391. № 2. S. 126.
72. Hoppe R., Wilhelm V., Muller B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 392. S. 1.
73. Wilhelm V., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. Bd. 414. S. 130.
74. Chassaing J., Monteil C., Bizot D. // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. № 3. P. 327.
75. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. // Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2056.
76. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Чернов А.П. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 12. С. 3145.
77. Lagreau E., El-Chozzi M. // J. Fluorine Chem. 1988. V. 89. P. 223.
78. Tavcar G., Benkic P., Zemva B. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 4. P. 1452.
79. Mazej Z., Goreschnik E. // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 671.
80. Wu G.Q., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. B. 514. S. 92.

81. *Wilhelm V., Hoppe R.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. В. 407. С. 13.
82. *Gantar D.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1987. P. 2379.
83. *Frlec B.* // *Vestn. Slov. Kem. Drus.* 1987. V. 34. P. 317.
84. *Radan K., Lozinsek M., Goreshnik E., Zemva B.* // *J. Fluorine Chem.* 2011. V. 132. P. 767.
85. *Игнатъев Ю.А., Константинов С.В., Соколов И.П., Селезнев В.П.* // *Тр. МХТИ.* 1982. Вып. 125. С. 106.
86. *Петраковский Э.А., Абакумова В.С., Кочарова А.Г.* // *Сб. тр. Ин-та физики СО АН СССР.* 1984. С. 116.
87. *Dance J.M., Darriet J., Tressaud A., Hagenmuller P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984. В. 508. С. 93.
88. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.
89. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 5. С. 1210. [*Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1992. V. 37. P. 651.]
90. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1995. Т. 40. № 2. С. 315. [*Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Crystallogr. Rep.* 1995. V. 40. P. 284.]
91. *Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др.* // *Кристаллография.* 1976. Т. 21. № 1. С. 96. [*Sobolev B.P., Aleksandrov V.B., Fedorov P.P. et al.* // *Sov. Phys. – Crystallogr.* 1976. V. 21. № 1. P. 49.]
92. *Соболев Б.П., Федоров П.П.* // *Кристаллография.* 1973. Т. 18. № 3. С. 624. [*Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // *Sov. Phys. – Crystallogr.* 1973. V. 18. P. 392].
93. *Федоров П.П., Сорокин Н.И.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 12. С. 1337. [*Fedorov P.P., Sorokin N.I.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1307.] <https://doi.org/10.1134/S0020168517120044>
94. *Fedorov P.P., Izotova O.E., Alexandrov V.B., Sobolev B.P.* // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 9. № 4. P. 368. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90096-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90096-6)
95. *Федоров П.П.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 9. С. 1545. [*Fedorov P.P.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. V. 73. № 9. P. 1381.]
96. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др.* // *Докл. РАН.* 2005. Т. 401. № 5. С. 652. [*Fedorov P.P., Buchinskaya I.I., Ivanovskaya N.A. et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2005. V. 401. P. 53. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0024-5>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.74

АВТОКЛАВНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ

© 2021 г. О. В. Белоусов^{а, б, *}, Р. В. Борисов^{а, б, **}, Н. В. Белоусова^б,
Г. М. Зеер^б, А. С. Романченко^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^бСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: ov_bel@icct.ru

**e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

Исследовано восстановление двухвалентного никеля гидразингидратом из аммиачно-щелочных растворов при повышенных температурах. Предложена методика синтеза высокодисперсных порошков никеля. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных объектов в зависимости от условий синтеза, показана возможность образования как игольчатых, так и сферических частиц. В результате низкотемпературной адсорбции азота определена удельная поверхность синтезированных порошков металлического никеля, которая в зависимости от условий получения (концентрация исходной соли в растворе, рН и температура) находится в диапазоне 5–20 м²/г. По данным рентгенографического анализа, полученные порошки представляют собой смесь двух фаз: никеля (до 99%) и гидроксида никеля. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что порошки состоят из ядра никеля(0), покрытого несколькими атомными слоями гидроксида никеля.

Ключевые слова: нанопорошки, никель, электронная микроскопия, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21100032

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно вырос интерес к разработке экологически безопасных методов получения дисперсных порошков цветных и благородных металлов с заданными структурными характеристиками и, как следствие, к созданию функциональных материалов на их основе [1–4]. Данные материалы широко используются в самых разнообразных областях. Так, материалы, содержащие наночастицы никеля, применяются в качестве магнитных сенсоров, в системах записи и хранения информации [5, 6], в составе катализаторов процессов органического синтеза и переработки нефтепродуктов [7], в качестве металлов-цементаторов в гидрометаллургических процессах [8], в медицине, биологии и других областях [9].

Среди многообразия методов получения дисперсных порошков наиболее распространенным является химическое восстановление из растворов соответствующих солей [10–17]. Этот метод позволяет плавно управлять структурными характеристиками получаемых порошков и обеспечивать их необходимую химическую чистоту. В

работах [13–17] показана возможность получения дисперсных порошков из растворов в открытых системах с применением различных восстановителей и стабилизаторов. Так, наночастицы никеля могут быть синтезированы восстановлением солей в присутствии полиакрилатов натрия гидразингидратом [10, 11] или борогидридом натрия [13, 16, 17]. Варьирование концентрации стабилизатора и температуры синтеза приводит к изменению размеров частиц никеля. В работе [16] исходные магнитные наночастицы никеля были получены в водных растворах восстановлением сульфата никеля со сверхстехиометрическим количеством NaBH₄, а затем покрыты слоем золота с образованием частиц “ядро–оболочка”. Авторами детально исследованы магнитные характеристики данных материалов и отмечено присутствие фаз Au–Ni и Ni(OH)₂.

Наиболее часто восстановителем соединений никеля выступает выделяемый при разложении водород, который в открытой системе улетучивается, что приводит к использованию восстановителей в многократном стехиометрическом избытке. Проведение процессов в закрытых системах

позволяет не только с высокой эффективностью использовать реагенты и снизить негативную нагрузку на окружающую среду, но и стандартизировать условия экспериментов [18–24]. Автоклавные процессы активно внедряются не только в гидрометаллургию цветных и благородных металлов, но и в биологические и химические исследования [21]. В работе [22] ультратонкие парамагнитные частицы никеля были получены в автоклавных условиях при температуре 142°C сольвотермическим методом. Никелевую соль восстанавливали гидразингидратом в присутствии поверхностно-активных веществ или стабилизатора и щелочи в тefлоновом автоклаве. В работе [23] было исследовано восстановление Ni(OH)₂ до ультрадисперсного металлического порошка Ni с размерами 10 нм в гидротермальных условиях этиленгликолем. Восстановление протекало мягко при температуре ~160°C без загрязнения окружающей среды [23]. В работе [24] была проведена оценка восстановления никеля гидразином с помощью микроволнового излучения в присутствии воды и этиленгликоля, а также стабилизирующего агента, который оказывает выраженное влияние на морфологию и магнитные свойства продукта. При 140°C в этиленгликоле в присутствии стабилизатора отмечено образование наностержней никеля диаметром 4–6 нм, а в отсутствие стабилизатора при 100°C получены частицы сферической формы [24].

Таким образом, химические методы активно используются для синтеза наночастиц никеля и функциональных материалов на его основе. Представляет интерес получение частиц никеля высокой чистоты без стабилизирующих частиц, с одной стороны, и проведение экологически чистого процесса восстановления – с другой.

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза дисперсных магнитных порошков никеля в закрытых системах при температурах выше 90°C и исследование структурных характеристик получаемых порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали NiCl₂ · 6H₂O “х. ч.”, N₂H₄ · 2HCl “х. ч.”, соляную кислоту “ос. ч. 20-4”, аммиак водный “ос. ч. 23-5”, гидроксид натрия “х. ч.”, 64%-ный N₂H₄ · H₂O “х. ч.”, аргон газообразный (сорт высший). Эксперименты проводили в лабораторных фторопластовых автоклавах объемом 30–200 см³, конструкция которых описана в работах [25, 26].

Синтез дисперсных магнитных порошков никеля осуществляли при температурах до 155°C по следующей схеме. Навеску NiCl₂ · 6H₂O помещали во фторопластовый автоклав и растворяли в водном растворе гидроксида аммония. В автоклав

добавляли 10%-ный раствор гидроксида натрия, гидразингидрат и перемешивали. Воздух удаляли продувкой аргоном, автоклав герметизировали и помещали в нагретый до требуемой температуры термостат на заданное время с постоянным перемешиванием в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую многократно промывали дистиллированной водой, сушили при 100°C и взвешивали. Сведением материального баланса по жидкой и твердой фазам рассчитывали выход.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 30° до 90° с шагом 0.02° на настольном дифрактометре Proto AXRD (Proto Manufacturing, Канада) с использованием CuK_α-излучения с накоплением в точке 3 с.

Исследования морфологических особенностей проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F фирмы JEOL (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ, ускоряющее напряжение от 0.5 до 30 кВ, увеличение от 10 до 1000000 раз, ток пучка до 200 нА.

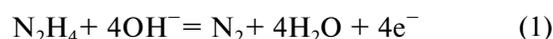
Регистрацию изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов выполняли с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77 К. Расчет удельной поверхности осуществляли методом BET.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным излучением MgK_α анода рентгеновской трубки (1253.6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ (обзорные спектры) или 10 эВ (узкие сканы). Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS.

Содержание никеля в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции



составляет $E^\circ = -1.16$ В,

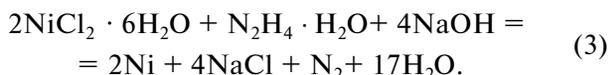
а для полуреакции



$E^\circ = -0.25$ В.

Следовательно, восстановление двухвалентного никеля до металла гидразином в щелочной

среде термодинамически возможно и может быть схематично записано следующим уравнением:

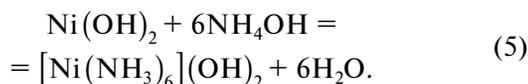


Первоначально подбирали условия, при которых твердая фаза обладает магнитными свойствами при выходе не менее 90%. Для этого варьировали такие параметры, как восстановитель ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), время и температура процесса восстановления, концентрация гидроксида аммония и гидроксида натрия. Установлено, что избыток восстановителя от стехиометрического значения (уравнение (3)) должен составлять не менее 20%. При этом необходимо учитывать расход восстановителя на протекание процесса (4) в связи с неполным удалением кислорода из газовой фазы и наличием растворенного кислорода в жидкой фазе:



При использовании в качестве восстановителя $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ выход составляет 20–65%. Синтез при температуре 90°C в течение 30–120 мин не приводит к удовлетворительным результатам, выход металла составляет не более 30%, а ферромагнитные свойства выражены слабо или отсутствуют. Повышение температуры синтеза до 105–115°C увеличивает выход металла до 45–65%. Рентгенофазовый анализ (РФА) осадка (рис. 1), синтезированного восстановлением гидразином солянокислым в течение 60 мин при 105°C, показал, что твердая фаза представляет собой смесь никеля и кристаллического гидроксида никеля, доля которого составляет до 40 мас. %. Для данного осадка характерна высокая удельная поверхность (50 м²/г). В то же время электронно-микроскопические исследования (рис. 2а) показали, что размер частиц лежит в диапазоне 50–250 нм. Методом рентгено-спектрального анализа установлено, что атомное соотношение никеля и кислорода в различных точках составляет приблизительно 1 : 1, что соответствует доле кислорода ~20 мас. % и согласуется с данными РФА (~14 мас. % кислорода).

При контакте таких материалов в закрытой системе (в среде Ar, 60°C) с разбавленными растворами аммиака (1 моль/л) раствор окрашивается в фиолетовый цвет:



При этом уменьшается доля фазы гидроксида никеля, что подтверждают рентгенофазовый анализ (рис. 1) и данные рентгеноспектрального анализа, которые показывают уменьшение доли кислорода до 16 ат. %. Удельная поверхность в результате растворения фазы гидроксида никеля существенно не меняется (45 м²/г).

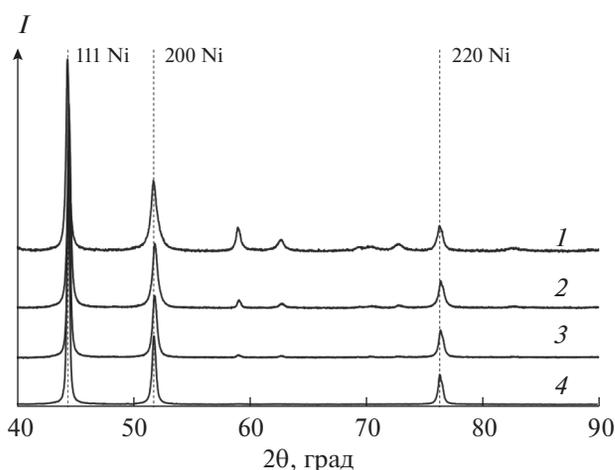


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм осадков: 1, 2 – 105°C, 60 мин, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, исходный и после обработки NH_4OH в автоклаве; 3 – образец 2; 4 – образец 6.

Дальнейшие эксперименты проводили с использованием гидразин-гидрата с избытком 20–50% от стехиометрического значения. При создании щелочной среды в растворе добавлением гидроксида натрия без гидроксида аммония процесс восстановления в интервале температур 90–125°C не происходит. В случае обратной ситуации – в отсутствие гидроксида натрия при концентрации гидроксида аммония <2 моль/л и температуре <90°C – осадок покрывает стенки автоклава по типу “зеркала”, при концентрации NH_4OH >3 моль/л выход твердой фазы в расчете на никель превышает 100%, что говорит об образовании соединений никеля, например кислородсодержащих. Сканирующей электронной микроскопией установлено образование частиц дискообразной и игольчатой формы (рис. 2б) с широким распределением по размерам (70–500 нм). При варьировании мольного соотношения $\text{NH}_4\text{OH} : \text{NaOH}$ в диапазоне от 32 : 1 до 1 : 1 экспериментально установлено, что в интервале температур 110–155°C наибольший выход осадка, обладающего ферромагнитными свойствами, достигается при соотношении ~16 : 1.

Влияние температуры процесса восстановления в диапазоне 70–155°C на выход и характеристики осадков никеля показано в табл. 1. Установлено, что в автоклавных гидротермальных условиях при 100–155°C степень осаждения металлического никеля в течение 1 ч составляет не менее 80 при 20%-ном избытке гидразингидрата от стехиометрического значения (уравнение (3)). Удельная поверхность порошков при одинаковой продолжительности синтеза с увеличением температуры возрастает от 8.8 м²/г при 100°C до 21.3 м²/г при 155°C. Данный факт может быть связан с тем, что при более высоких температурах образуется

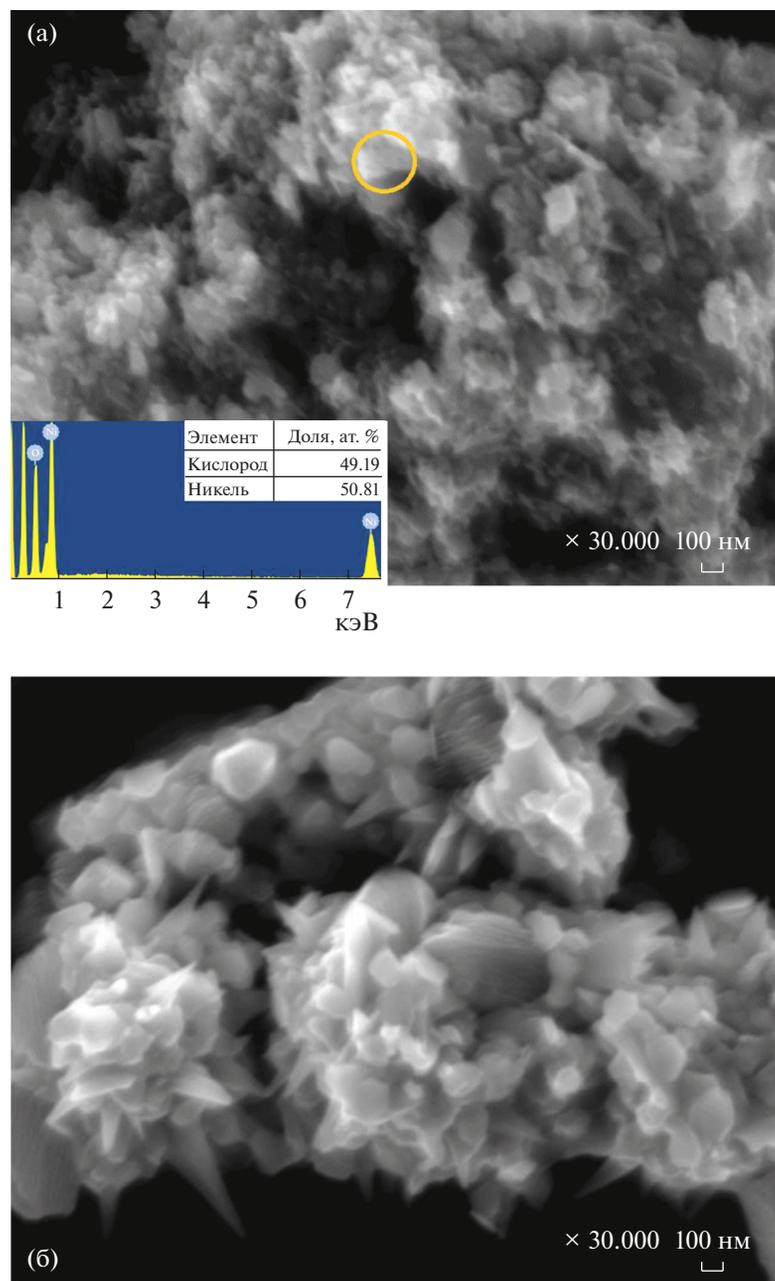


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц: а – восстановление $N_2H_4 \cdot 2HCl$, $105^\circ C$, 60 мин; б – восстановление гидразингидратом в среде NH_4OH (без добавления $NaOH$), $110^\circ C$, 30 мин.

большее количество зародышей. Увеличение продолжительности синтеза приводит к незначительному увеличению выхода продукта и заметному сокращению удельной поверхности, что обусловлено укрупнением частиц в растворе в результате процессов перекристаллизации [25, 27]. РФА показал, что при использовании в качестве восстановителя гидразингидрата при температуре $100^\circ C$ формируются две фазы: никеля (89 мас. %) и гидроксида никеля (11 мас. %) (рис. 1, кривая 3). Для данного образца характерно присутствие

игольчатых кристаллов среди сферических частиц. Первые представлены, вероятно, гидроксидом никеля (рис. 3). Согласно рентгеноспектральному анализу, доля кислорода в различных точках составляет 2–5 мас. %.

Увеличение температуры синтеза до $110^\circ C$ и выше приводит к образованию магнитных осадков никеля с долей гидроксида никеля, согласно рентгенографическим данным, менее 1 мас. % (рис. 1, кривая 4). Методом сканирующей электронной микроскопии показано (рис. 4а), что для

Таблица 1. Условия некоторых экспериментов и удельные поверхности осадков при восстановлении гидразингидратом

№ образца	t , °С	Время, мин	$S_{\text{пов}}$, м ² /г	Выход, %
1	70	60	<1.0	<10
2	100	60	8.8	78
3	110	30	8.9	78
4	110	60	10.2	90
5	110	240	8.8	93
6	125	60	15.1	88
7	140	60	21.3	87
8	140	120	19.2	89
9	140	240	17.0	93
10	155	60	21.6	83

данных осадков никеля (табл. 1) характерна сферическая форма частиц. Более мелкие частицы (50–100 нм) образуют сферические агрегаты диаметром 200–300 нм. При увеличении продолжительности синтеза с 60 до 240 мин формируются более крупные частицы (70–140 нм), агрегированные в глобулы размерами 300–700 нм (рис. 4б).

Согласно РФЭС (рис. 5), синтезируемые образцы представлены частицами металлического никеля, покрытыми тонким слоем гидроксида никеля. В рентгеновском фотоэлектронном спектре исходного образца (образец 6, табл. 1) присут-

ствует слабый пик при 852.9 эВ, отвечающий металлическому никелю. Остальные компоненты соответствуют мультиплетному набору Ni(II)–ОН [28]. После травления поверхности образца аргоном в течение 7 мин интенсивность данного пика значительно возрастает, что говорит об удалении слоя гидроксида никеля. Поскольку образец представляет собой тонкодисперсный порошок, подобным травлением полностью удалить гидроксидный слой невозможно. Металлический никель просвечивает на исходном образце без травления, поэтому можно предположить, что слой гидроксида составляет всего несколько атомных слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены некоторые особенности восстановления хлорида никеля(II) в автоклавах в щелочных средах. Подобраны условия, при которых выход твердой фазы составляет >80% при избытке восстановителя 20% от стехиометрического значения. Удельная поверхность порошков никеля в данных условиях лежит в диапазоне 5–20 м²/г и зависит от условий получения, преимущественно от температуры и продолжительности синтеза. Методом РФА установлено, что полученные порошки представляют собой смесь двух фаз: никеля (до 99%) и гидроксида никеля. По данным РФЭС, частицы состоят из металлического никеля, покрытого несколькими атомными слоями гидроксида никеля, что согласуется с результатами фазового анализа.

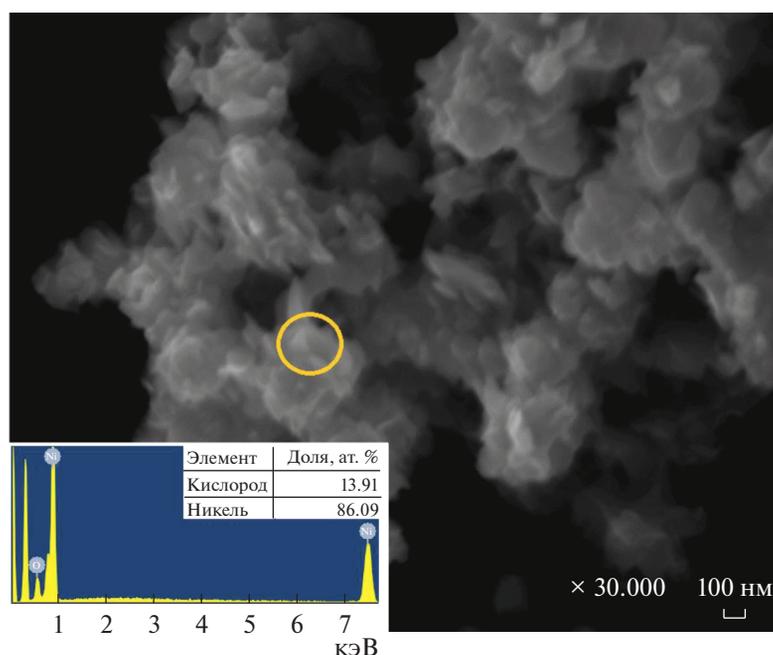


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц (образец 2) и энергодисперсионный спектр выделенной области.

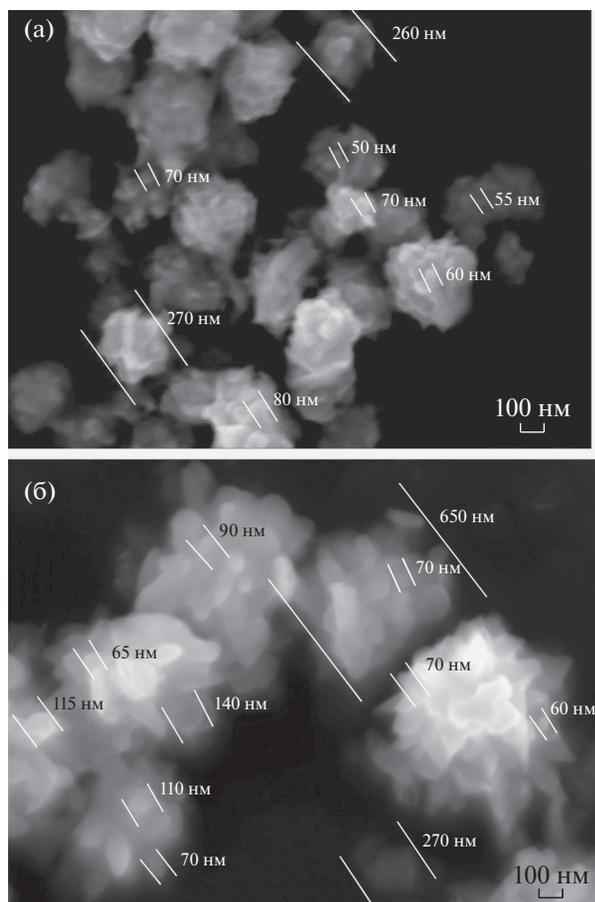


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц: а – образец 4; б – образец 5.

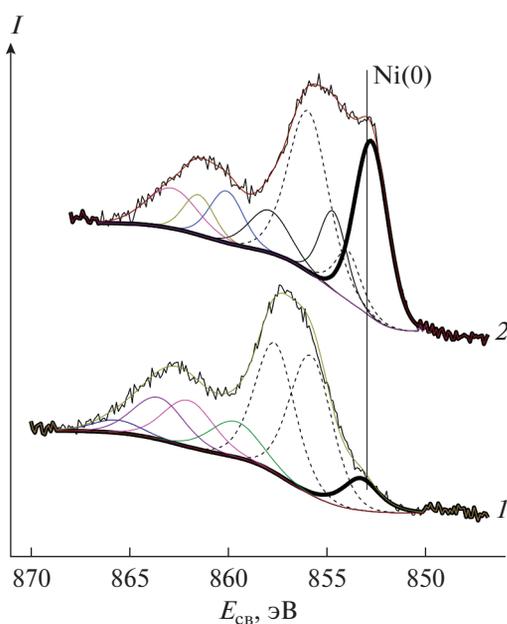


Рис. 5. РФЭС-линия Ni 2p (образец 6: исходная поверхность (1) и после травления аргоном в течение 7 мин 2.6 кВ (2)).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia M., Choi C., Wu T.S. et al. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 47. P. 8775. <https://doi.org/10.1039/C8SC03732A>
2. Ismail M., Khan M.I., Khan S.B. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 260. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.058>
3. Jamila N., Khan N., Bibi A. Arabian et al. // J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6425. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.001>
4. Gour A., Jain N.K. // Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnology. 2019. V. 47. № 1. P. 844. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
5. Thanigai Arul K., Manikandan E., Ladchumananandasivam R. et al. // Polymer Int. 2016. V. 65. № 12. P. 1482. <https://doi.org/10.1002/pi.5242>
6. Wang S., Chen K., Wang M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 17. P. 4737. <https://doi.org/10.1039/C7TC05970A>
7. Yin W., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. et al. // Energies. 2020. V. 13. № 1. P. 285. <https://doi.org/10.3390/en13010285>
8. Bolshakova O.V., Bolshakov S.V., Belousova N.V. et al. // Tsvetnyye Metally. 2018. № 6. P. 77. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.06.11>
9. Hajimohammadjafartehrani M., Hosseinal S.H., Dehkoneh A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 127. P. 330. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.050>
10. Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'ev A.M. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88 № 2. P. 288. <https://doi.org/10.1134/S1070363218020160>
11. Besner S., Kabashin A.V., Winnik F.M. et al. // Appl. Phys. A. 2008. V. 93. № 4. P. 955. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4773-y>
12. Yousefi S.R., Ghanbari D., Salavati-Niasari M. et al. // J. Mater Sci.-Mater Electron. 2016. V. 27. P. 1244. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3882-6>
13. Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 5. С. 619. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160504>
14. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B. et al. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489.

15. *Zhu Z., Guo X., Wu S. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 24. P. 13848.
<https://doi.org/10.1021/ie2017306>
16. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. № 1. P. 1008.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
17. *Soloveva A.Y., Eremenko N.K., Obraztsova I.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 444.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
18. *Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1623.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100034>
19. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al.* // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 12. P. 1299.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518120038>
20. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 6. P. 1011.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060098>
21. *Shafique M.K., Muhmood T., Lin S. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. № 10. P. 108001.
22. *Du H., Wang Y., Yuan H. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 196. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.190>
23. *Zhang F., Chen Y., Zhao J. et al.* // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. № 2. P. 146.
<https://doi.org/10.1246/cl.2004.146>
24. *Kashid S.B., Raut R.W., Malghe Y.S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 170. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.014>
25. *Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 308.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>
26. *Belousov O.V., Ryumin A.I., Belousova N.V. et al.* // *Russ. J Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 7. P. 1054.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220070162>
27. *Belousov O.V., Dorokhova L.I., Solov'ev L.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. № 8. P. 1303.
<https://doi.org/10.1134/S0036024407080237>
28. *Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S. et al.* // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. № 9. P. 1771.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.774

СИНТЕЗ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА MoO_2/C ¹

© 2021 г. Г. С. Захарова^а, *, З. А. Фаттахова^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 07.04.2021 г.

Изучены условия получения композита MoO_2/C при гидротермальной обработке пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, выполняющей роль источника углерода и восстановителя, с последующим отжигом в инертной атмосфере. С помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа, а также КР-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определены особенности формирования композитов. Показана возможность использования синтезированных композитов в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе. Электроды на основе MoO_2/C проявляют калийную функцию в интервале $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$ при кислотности рабочих растворов $5 \leq pH \leq 6$ с угловым коэффициентом 57 мВ/ pC_{K^+} . Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно- и двухзарядных катионов.

Ключевые слова: MoO_2 , композит, глюкоза, гидротермальный синтез, ионоселективный электрод

DOI: 10.31857/S0044457X21100226

ВВЕДЕНИЕ

Композит на основе диоксида молибдена MoO_2/C представляет интерес для материаловедения благодаря уникальным электрохимическим [1–4], фотоэлектрическим [5], сенсорным [6, 7] и фотокаталитическим [8, 9] свойствам. Его отдельные составляющие, образующие единую систему при совместном формировании, обеспечивают синергический эффект за счет взаимодействия компонентов. Аморфный углерод как химически инертное, высоко износостойкое и теплопроводное соединение является одним из важнейших и широко используемых материалов [10]. Известно, что введение углерода в металлооксидную матрицу позволяет улучшить каталитическую активность [11] и увеличить электронную составляющую проводимости, повысив электрохимические характеристики электродных материалов литиевых источников тока [12, 13].

Известно, что физико-химические свойства, морфология, текстурные и размерные характеристики в значительной степени определяются условиями получения соединений. Все известные методы синтеза композита MoO_2/C условно можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы, в которых источник углерода остается неизменным на протяжении всего про-

цесса получения. Такими источниками углерода, механически диспергируемыми в процессе синтеза композита MoO_2/C , являются углеродные нанотрубки [14, 15], оксид графена [16–18]. Использование углеродсодержащих соединений, которые легко карбонизируются при синтезе композита, характерно для второй группы методов. Такой подход к получению MoO_2/C является наиболее эффективным и обеспечивает равномерное распределение углерода в композите. Несомненным его преимуществом является возможность вводить углерод в состав композита *in situ*, т.е. в процессе формирования композита при разложении органической компоненты. В качестве источника углерода могут быть использованы полиэтиленгликоль [19], поливиниловый спирт [20], анилин [21], аскорбиновая [22], винная [4] и олеиновая [23] кислоты. Наиболее привлекательным источником углерода, выполняющим одновременно и роль сильного восстановителя в процессе получения композита MoO_2/C , является глюкоза [24–27]. В отличие от карбоновых кислот и других используемых углеродсодержащих органических соединений, глюкоза, имеющая циклическое строение, легко подвергается карбонизации в гидротермальных условиях при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ с образованием сферических частиц углерода [28]. Кроме того, глюкоза относится к экологически чистым и дешевым источникам углерода.

¹ Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100226.

Цель настоящей работы – исследование условий образования композита MoO_2/C при гидротермальной обработке пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере, изучение его ионоселективных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Mo), 30%-ный раствор пероксида водорода марки “ос. ч.”, глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ марки “х. ч.”. Получение композита MoO_2/C проводили в две стадии. На первой стадии порошок молибдена растворяли при охлаждении ($5-10^\circ\text{C}$) в H_2O_2 с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_x$ ($x = 2-4$). К полученному раствору при перемешивании добавляли $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0.25-2)$. Реакционную смесь помещали в автоклав, нагревали до 160°C , выдерживали в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукты гидротермальной реакции, используемые в дальнейшем в качестве прекурсоров, обозначали как $\text{MoO}_n\text{-X}$, где X – молярное содержание глюкозы в реакционной массе, $n = 2$ или 3. Следует отметить, что при гидротермальной обработке реакционной смеси состава $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.5$ осадок не формируется. Поэтому реакционный раствор после завершения гидротермальной реакции выпаривали до получения твердого остатка. На второй стадии прекурсоры $\text{MoO}_n\text{-X}$ подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 7 град/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученные образцы обозначали как $\text{MoO}_n/\text{C-X}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (JEOL). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения, приводящего к нагреву образца и изменению его структуры, мощность лазера была уменьшена до 1%. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ–ДСК–МС). Текстуальные характеристики (удельную поверхность, пористость) композитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на ана-

лизаторе Gemini VII (Micromeritics). Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 150°C в течение 2 ч. На основании полученных изотерм сорбции азота рассчитывали удельную поверхность по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета–Джойнера–Халенда.

Электроды на основе композита MoO_2/C были изготовлены по методике [29]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью ± 1 мВ. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, прекурсоры общей формулы $\text{MoO}_n\text{-X}$ являются хорошо окристаллизованными порошками (рис. 1а). Гидротермальная обработка реакционной смеси с молярным соотношением реагентов $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.25$ приводит к образованию прекурсора, изоструктурного орторомбической фазе $\alpha\text{-MoO}_3$. Дальнейшее повышение содержания глюкозы в реакционной массе сопровождается появлением наряду с основной фазой (MoO_3) примеси MoO_2 . Образование однофазного MoO_2 моноклинной модификации наблюдается при $X \geq 0.75$. Таким образом, условием, определяющим фазовый состав продуктов гидротермальной обработки пероксомолибденовой кислоты в присутствии глюкозы, является молярное соотношение указанных компонентов. Термолиз синтезированных $\text{MoO}_n\text{-X}$ прекурсоров в атмосфере азота приводит к формированию композитов, фазовый состав которых также определяется исходным содержанием глюкозы в реакционной массе (рис. 1б). При $X \leq 0.25$ образуется композит на основе орторомбической фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ (пр. гр. $Pbnm$), а при $X \geq 0.5$ – композиты на основе моноклинной фазы MoO_2 (пр. гр. $P21/c$) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 1.

С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов MoO_3 и MoO_2 соответствующих композитов:

$$D_{\text{ср}} = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}, \quad (1)$$

где $D_{\text{ср}}$ – размеры кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ – ширина дифракционного пика на половине высоты, θ – брегговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным дифракционным пикам. Средний размер кристаллитов MoO_3 и MoO_2 композитов, уменьшаю-

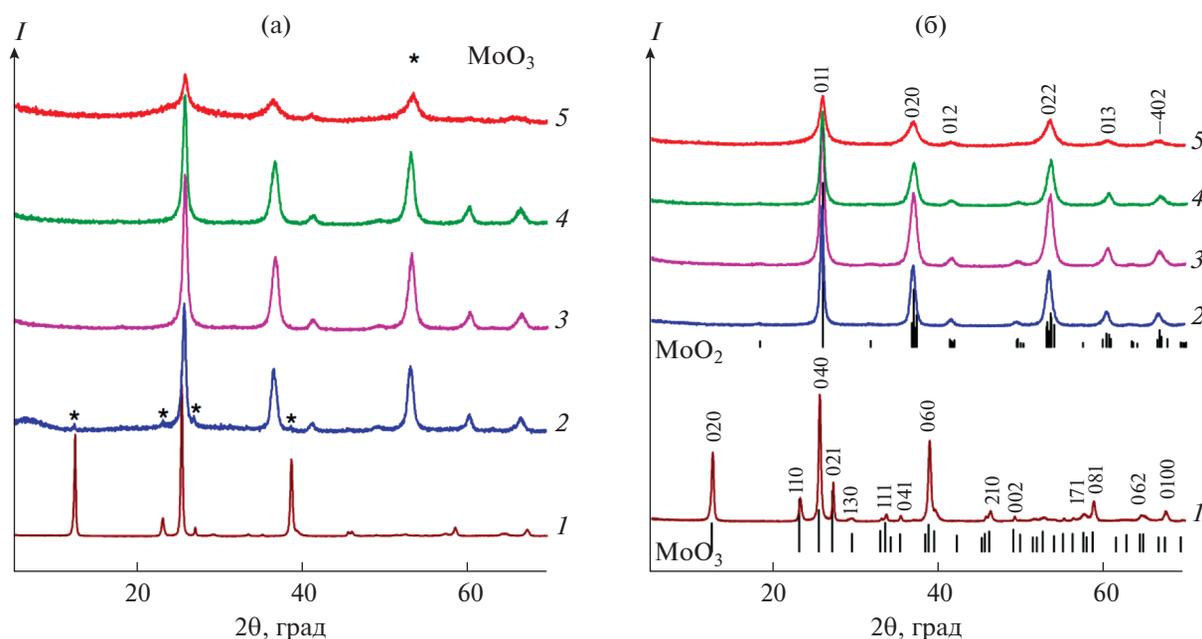


Рис. 1. Дифрактограммы порошков прекурсоров (а) и композитов (б) при молярном соотношении Mo : C₆H₁₂O₆ = 1 : 0.25 (1), 1 : 0.5 (2), 1 : 0.75 (3), 1 : 1 (4), 1 : 2 (5) и позиции брегговских пиков α-MoO₃ (JCPDS 5-508) и MoO₂ (JCPDS 72-4534).

щийся с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе, представлен в табл. 1.

Методом СЭМ изучена морфология синтезированных композитов в зависимости от содержания C₆H₁₂O₆ в реакционной массе (рис. 2). Композит MoO₃/C-0.25 состоит из частиц удлиненно-призматического габитуса. Линейные размеры частиц MoO₃/C-0.25 составляют до 11 мкм в длину и 0.1–0.9 мкм в ширину. Композит MoO₂/C-X образован сильно агломерированными хлопьевидными частицами. Их размерные характеристики MoO₂/C-X изменяются в широком диапазоне (30–260 нм), при этом наблюдается незначительное увеличение размеров с ростом C₆H₁₂O₆ в реакционной массе (X).

В спектрах КР композитов MoO_n/C-X в интервале 1100–1800 см⁻¹ наблюдаются полосы, типич-

ные для углеродных материалов (рис. 3). Пик при 1385 см⁻¹ описывает D-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с sp³-типом гибридизации, и свидетельствует о наличии разупорядочения [31]. Пик при 1594 см⁻¹ описывает G-линию, отвечающую колебаниям атомов углерода в sp²-гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита. В выбранных условиях съемки в интервале частот 100–1100 см⁻¹ пики, характерные для MoO₂, не фиксируются (рис. S1). В спектрах КР в низкочастотной области проявляются только вибрационные моды MoO₃ композита MoO₃/C-0.25 [32]. Таким образом, исследования, выполненные с использованием КР-спектроскопии показали, что формирование композита MoO_n/C происходит с образованием разупорядоченной мелкокристал-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, средний размер кристаллитов и удельная поверхность композитов MoO₃/C-0.25 и MoO₂/C-X

Композит	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	<i>V</i> , Å ³	<i>D</i> _{ср} , нм	<i>S</i> _{БЭТ} , м ² /г
MoO ₃ /C-0.25	3.996(2)	13.861(3)	3.696(2)	—	204.7(5)	24.5	3.2
MoO ₂ /C-0.5	5.544(8)	4.844(2)	5.625(8)	119.53(4)	131.4(8)	13.3	66
MoO ₂ /C-1	5.603(9)	4.839(5)	5.628(0)	121.08(3)	130.7(2)	10.6	126
MoO ₂ /C-2	5.610(2)	4.813(5)	5.613(7)	120.48(2)	130.6(5)	7.2	116
α-MoO ₃ (JCPDS 5-508)	3.962	13.858	3.697	—	202.99	—	—
MoO ₂ (JCPDS 72-4534)	5.6109	4.8562	5.6285	120.95	131.53	—	—

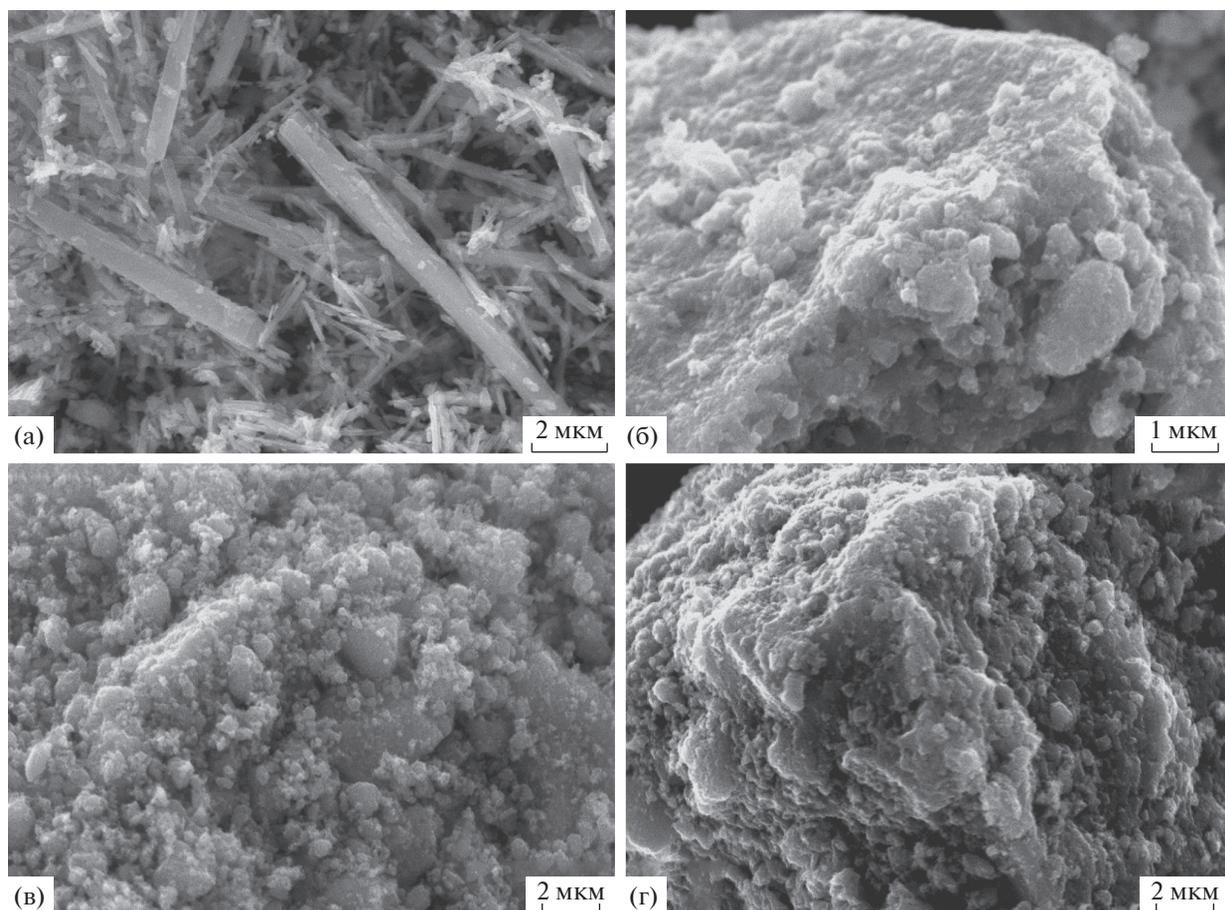


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ (а), $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ (б), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (в) и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (г).

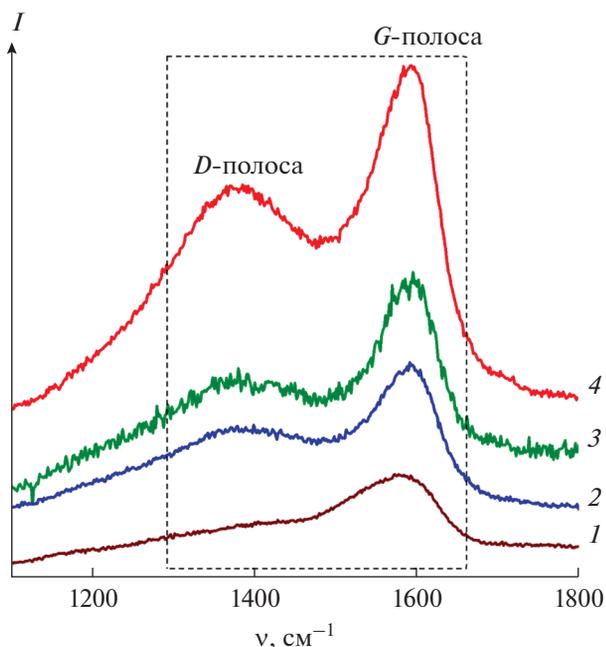


Рис. 3. КР-спектры композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ (1), $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$ (2), $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ (3), $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ (4) в диапазоне частот $1100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

лической графитовой составляющей. Для оценки степени упорядоченности углерода использовали показатель, определяемый соотношением интенсивностей D - и G -линий (I_D/I_G). Для композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$, $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ величина I_D/I_G равна 0.65, 0.67, 0.73, 0.76 соответственно. Увеличение показателя I_D/I_G с ростом содержания глюкозы в реакционной массе свидетельствует об увеличении степени разупорядочения углеродной составляющей композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, свидетельствующими об уменьшении степени кристалличности композитов $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе.

Для количественного определения содержания углерода в композитах $\text{MoO}_n/\text{C}-X$ использовали ТГ–ДСК–МС-анализ (рис. 4). При термическом разложении композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ наблюдается убыль массы (0.9 вес. %). Процесс описывается сложным эндоэффектом, сопровождающим дегидратацию образца, и широким экзоэффектом с максимумами при 226, 300 и 371°C. Указанный экзоэффект обусловлен окис-

лением углеродной составляющей композита, что подтверждается появлением слабого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону CO_2^+ с $m/z = 44$ а. е. м. Следует отметить, что количественно определить содержание углерода в композите $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ не представляется возможным, так как на плавно изменяющейся ТГ-кривой сложно выделить участки, отвечающие удалению воды и углерода. Термолиз композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} \geq 0.5$) проходит в несколько стадий. В интервале температур 20–220°C наблюдается убыль массы, которую можно отнести к удалению адсорбированной воды. Ее количество увеличивается с ростом содержания углерода в композите. Относительно сложный характер изменения ТГ-кривой композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$, обусловленный последовательным протеканием процессов окисления углеродной составляющей композита до CO_2 и MoO_2 до MoO_3 , наблюдается в интервале температур 250–600°C. Выделение диоксида углерода подтверждается интенсивным пиком на МС-кривой, характерным для молекулярного иона CO_2^+ ($m/z = 44$ а. е. м.). Процесс окисления MoO_2 , сопровождающийся поглощением кислорода, описывается изменением ТГ-кривой, а также появлением пика на МС-кривой, отвечающего молекулярному иону O_2^- ($m/z = 32$ а. е. м.). Ход ТГ-кривой композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ в интервале температур 220–400°C отличается от других составов и свидетельствует об особенностях его формирования. В процессе нагревания образца убыли массы (10.7 вес. %), описывающей окисление органической компоненты композита, предшествует незначительная прибыль веса (0.7 вес. %), соответствующая окислению MoO_2 . Такое термическое поведение $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ можно объяснить химической неоднородностью композита. Мы полагаем, что на поверхности частиц MoO_2 образуется углеродный слой, содержащий в своем составе также и MoO_2 . Неоднородность структуры композита обусловлена процессом созревания Оствальда (Ostwald-ripening process), включающим растворение термодинамически нестабильных мелких частиц MoO_2 с последующей их рекристаллизацией на углеродной поверхности композита с образованием более крупных частиц [33]. Термогравиметрический анализ $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ позволил оценить содержание углерода в образцах, которое составило 4.5, 10.7 и 29.3 вес. % для $\text{MoO}_2/\text{C}-0.5$, $\text{MoO}_2/\text{C}-1$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-2$ соответственно.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции азота и соответствующие кривые распределения пор по размерам композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$. Согласно классификации ИЮПАК

[34], представленные изотермы сорбции относятся к IV типу. Изотермы сорбции композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ имеют петлю гистерезиса Н4 и Н3 соответственно. Петля Н3 характерна для агрегированных пластинчатых образцов с щелевидными порами. Гистерезис типа Н4 описывает процессы сорбции в порах клиновидной формы. Полученные величины удельной поверхности композитов ($S_{\text{БЭТ}}$) приведены в табл. 1. Наибольшие значения удельной поверхности наблюдаются для композитов с высоким содержанием углерода. Широкое распределение пор по размерам для композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ свидетельствует о наличии в его структуре мезо- и макропор. Мономодальное распределение пор наблюдается для композитов на основе MoO_2 с преобладанием мезопор размером 5–8 нм.

Композит $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, отличающийся высоким значением удельной поверхности, исследовали в качестве электродно-активного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Для сравнения также была изучена электродная функция композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$. На рис. 6а приведены концентрационные зависимости потенциала электродов на основе композитов $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ и $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, позволяющие определить рабочий интервал рН раствора, не зависящий от потенциала системы. Установлено, что в интервале $5 \leq \text{pH} \leq 6$ электроды практически не реагируют на изменение концентрации ионов водорода. Поэтому электродное поведение композитов изучали при рН 6 (рис. 6б). Исследование K^+ -функции позволило установить, что наилучшими характеристиками обладает электрод на основе композита $\text{MoO}_2/\text{C}-1$, реагирующий на изменение концентрации ионов калия в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 5$ с угловым коэффициентом, равным 57 мВ/р C_{K^+} . Полученное значение углового коэффициента калибровочной кривой близко к теоретическому значению для одновалентных ионов (59 мВ/р C_{M^+}). Ионоселективная мембрана на основе композита $\text{MoO}_3/\text{C}-0.25$ проявляет K^+ -функцию в интервале $1 \leq \text{pC}_{\text{K}^+} \leq 4$ с угловым коэффициентом, равным 52 мВ/р C_{K^+} . Вероятно, угловой коэффициент калибровочных кривых, а также интервал чувствительности электродных материалов к ионам калия в значительной степени зависят от величины удельной поверхности и наличия мезопор, снимающих диффузионные затруднения K^+ в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Следует отметить, что использование углеродсодержащих материалов позволяет на порядок увеличить нижний концентрационный предел обнаружения ионов калия по сравнению с электродом на основе MoO_3 [35]. Положительный эффект присутствия углерода может быть

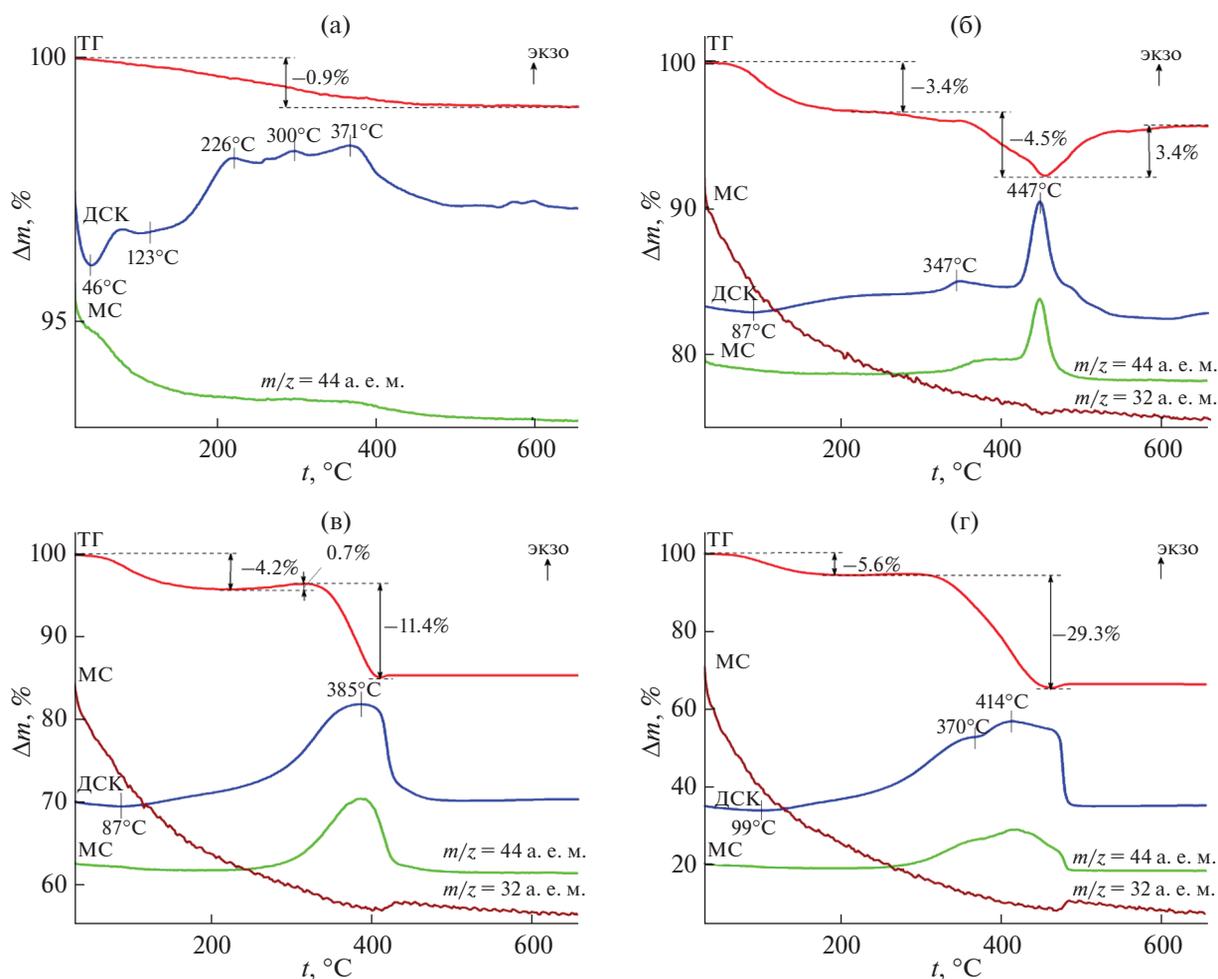
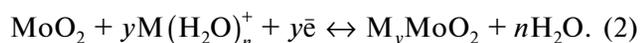
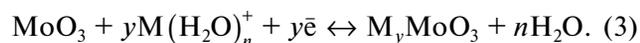


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК–МС композитов MoO₃/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.5 (б), MoO₂/C-1 (в) и MoO₂/C-2 (г) в атмосфере воздуха.

обусловлен увеличением проводимости системы, а также созданием буферного слоя, предотвращающего структурные изменения молибден-оксидной матрицы при потенциометрических измерениях. Потенциал K⁺-функции при использовании MoO₂/C-1 в качестве электродно-активного вещества определяется следующей потенциалообразующей реакцией:

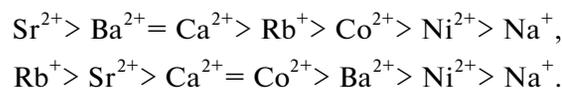


Образование твердого раствора замещения также лежит в основе потенциалообразующей реакции электродной функции композита MoO₃/C-0.25:



Для установления влияния посторонних ионов на K⁺-функцию электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности ($K_{\text{K}^+/\text{M}^{n+}}$) в присутствии мешающих катионов (табл. S1). Мешающие катио-

ны по степени их влияния на работу электродов на основе MoO₂/C-1 и MoO₃/C-0.25 можно соответственно расположить в следующей последовательности:



Электроды на основе MoO₂/C-1 селективны к ионам калия в присутствии Na⁺ и умеренно селективны к двухвалентным катионам. Следует отметить, что K⁺-селективность электродного материала на основе MoO₃/C-0.25 в присутствии двухзарядных катионов значительно выше по сравнению с электродом, изготовленным из MoO₂/C-1. Такое различие обусловлено структурными особенностями молибден-оксидной матрицы. Слоистая структура MoO₃ является более предпочтительной для реализации процесса интеркаляции ионов, отличающихся большим размером.

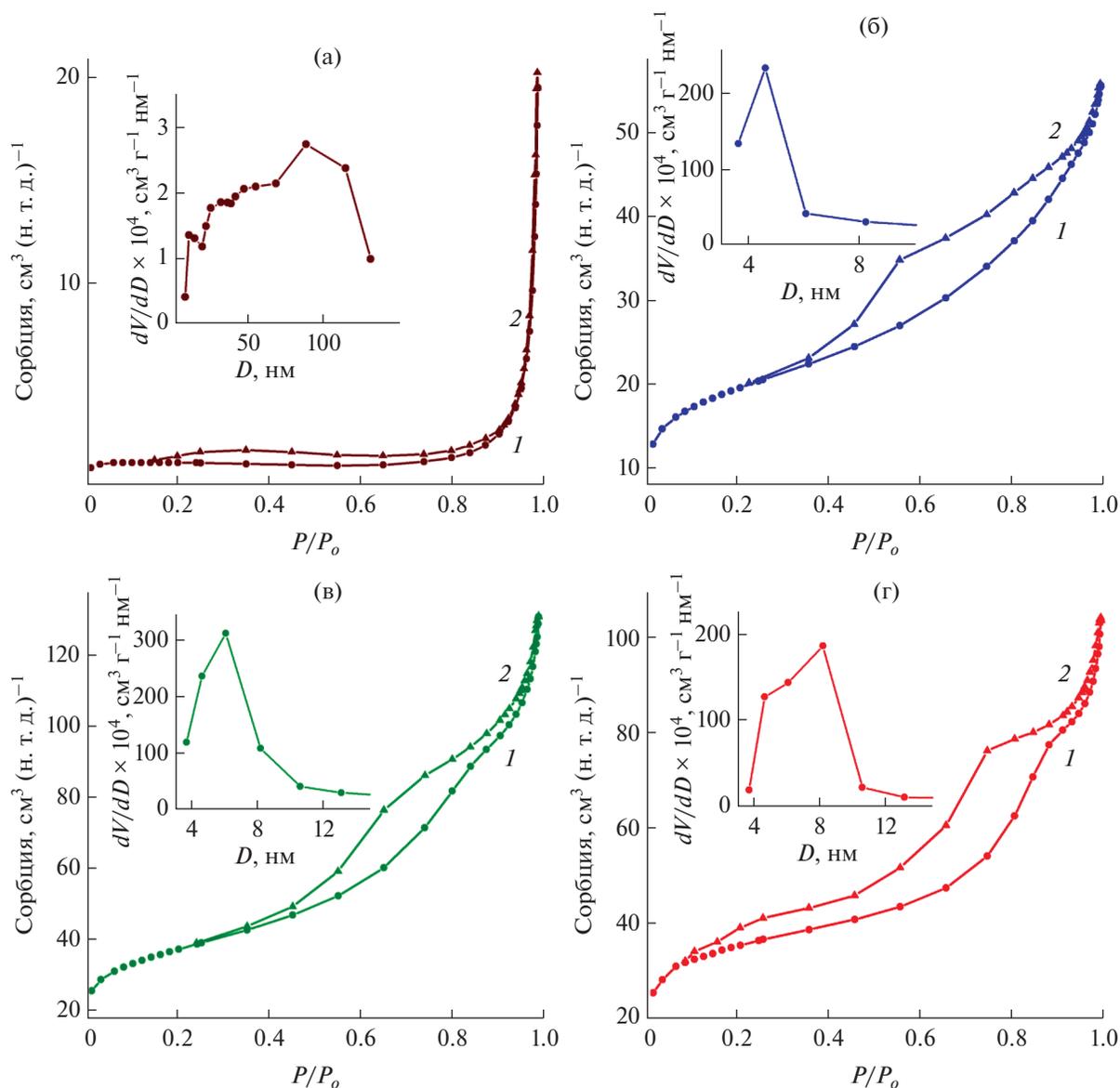


Рис. 5. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) композитов MoO₃/C-0.25 (а), MoO₂/C-0.25 (б), MoO₂/C-1 (в) и MoO₂/C-2 (г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидротермальной обработкой водного раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере могут быть получены композитные материалы на основе диоксида молибдена MoO₂/C. Термическая стабильность и текстурные характеристики композитов зависят от содержания углерода, которое составляет 4.5–29.3 вес. %. Установлено, что MoO₂/C может быть использован в качестве электродно-активного материала при изготовлении твердофазных ионоселективных электродов, позволяющих определять содержание ионов калия в растворе в интервале $1 \leq pC_{K^+} \leq 5$ с уг-

ловым коэффициентом калибровочной кривой, равным 57 мВ/ pC_{K^+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

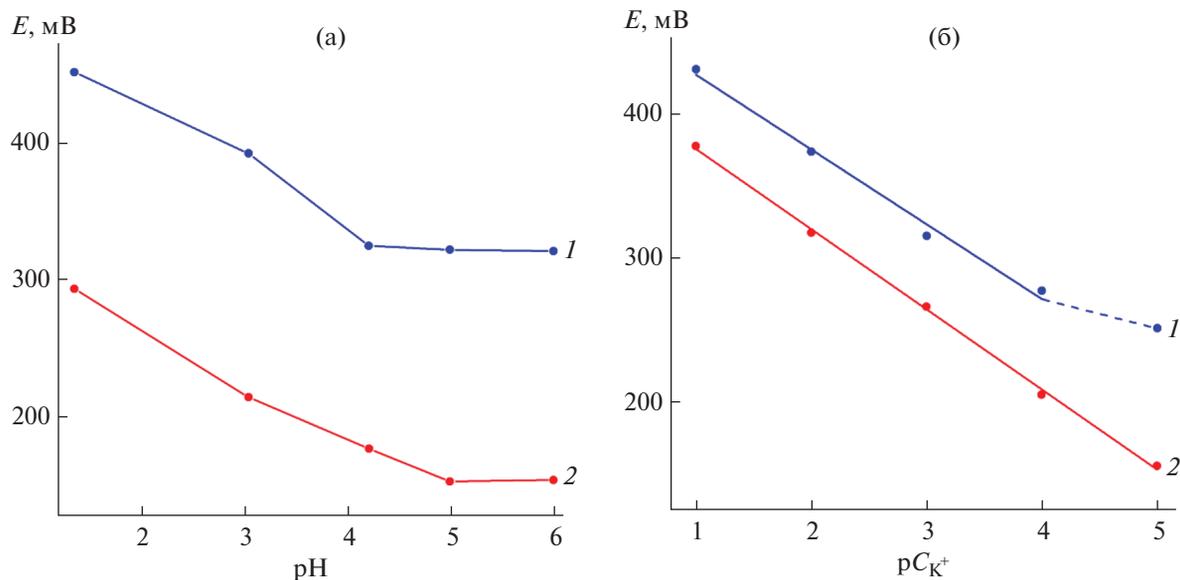


Рис. 6. Зависимости потенциала электродов на основе MoO₃/C-0.25 (1) и MoO₂/C-1 (2) от pH (а) и концентрации ионов калия в растворе (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Wang J.-G., Hua W. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 787. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.042>
- Huo J., Xue Y., Liu Y. et al. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 857. P. 113751. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113751>
- Herdt T., Bruns M., Schneider J.J. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 42. P. 14897. <https://doi.org/10.1039/C8DT02076K>
- Zakharova G.S., Singer L., Fattakhova Z.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 863. P. 158353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158353>
- Li L., Sui H., Zhao K. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 259. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.171>
- Dong Y., Zhou M., Zhang L. // Electrochim. Acta. 2019. V. 302. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.006>
- Li B., Liu L.-H., Zhang X.-F. et al. // Anal. Chim. Acta. 2021. V. 1142. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.038>
- Wang M., Peng Z., Li H. et al. // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 6. P. 685. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.32>
- Ji H., Fei T., Zhang L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 57. P. 1142. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.134>
- Lee J.-H., Park S.-J. // Carbon. 2020. V. 163. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073>
- Liu W., Cai J., Huang B. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 5. P. 2775. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05272H>
- Thauer E., Zakharova G.S., Wegener S.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157364>
- Zakharova G.S., Ottmann A., Möller L. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 17. P. 12244. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2488-9>
- Qiu S., Lu G., Liu J. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 106. P. 87286. <https://doi.org/10.1039/C5RA17147D>
- Bhaskar A., Deepa M., Rao T.N. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 7. P. 2555. <https://doi.org/10.1021/am3031536>
- Hwang J., Yoon D., Kweon B. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 110. P. 108298. <https://doi.org/10.1039/C6RA24632J>
- Zhang X., Huang X., Xia L. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 6. P. 4753. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.117>
- Guo L., Wang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 8. P. 4706. <https://doi.org/10.1039/C4TA05520A>
- Li X., Xiao Q., Gao Y. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 1113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.274>
- Chen Z., Yang T., Shi H. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. № 3. P. 1600816. <https://doi.org/10.1002/admi.201600816>
- Gao Q., Yang L., Lu X. et al. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 14. P. 2807. <https://doi.org/10.1039/B921001F>
- Liu B., Zhao X., Tian Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 22. P. 8831. <https://doi.org/10.1039/C3CP44707C>
- Wang Y., Huang Z., Wang Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 42. P. 21314. <https://doi.org/10.1039/C5TA05345E>

24. Ni J., Zhao Y., Li L., Mai L. // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.027>
25. Jiang J., Yang W., Wang H. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 240. P. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.103>
26. Avendaño C., Briceño A., Méndez F.J. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 8. P. 2822.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31248D>
27. Фаттахова З.А., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 458. [Fattakhova Z.A., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040051>]
28. Higgins L.J.R., Brown A.P., Harrington J.P. et al. // Carbon. 2020. V. 161. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.060>
29. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880. [Podval'naya N.V., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 967.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070153>]
30. Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 5.
31. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2020. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
32. Фаттахова З.А., Вовкотруб Э.Г., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 41. [Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zakharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 41.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>]
33. Zhang L., Yao J., Xia F. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 3. P. 550.
<https://doi.org/10.1039/C7QI00819H>
34. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
35. Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.561-31

ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ СОЛИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$
И $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2021 г. А. Н. Усольцев^{а, *}, Н. А. Коробейников^а, М. Н. Соколов^{а, б}, С. А. Адонин^а

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

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

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

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Полигалогенидные соли ацетонитрильных комплексных катионов меди(I) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$ (**2**) получены реакциями бромида меди(II) и иодида меди(I) с соответствующим дигалогеном в растворе ацетонитрила и соответствующей галогеноводородной кислоты. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в обоих случаях полигалогенид-анионы образуют сложную супрамолекулярную структуру.

Ключевые слова: медь, полигалогениды, иод, бром, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21100202

ВВЕДЕНИЕ

Хотя первые представители класса полигалогенидов были получены более 200 лет назад [1], данная область продолжает свое развитие и в настоящее время [2–8]. В последние годы был получен ряд важных и интересных результатов, в частности, выполнено структурное исследование полихлоридов [9–11]. Одновременно с этим наблюдается рост интереса к своего рода гибридным соединениям, содержащим в структуре одновременно галогенометаллат-анионы [12–14] и полигалогенидные фрагменты [15–20]. Помимо фундаментальных аспектов – развития представлений о галогенной связи [21–29] в координационной химии – это связано с возможностью использования некоторых из них (полииодидсодержащих) в качестве компонентов фотовольтаических устройств [18, 20].

Ранее нами было показано [30, 31], что в случае *p*-элементов (Sb, Bi, Te) такие соединения (полигалоген-галогенометаллаты) могут быть получены по сравнительно простой схеме (галогенометаллатсодержащий раствор, дигалоген и галогенидная соль органического катиона). В настоящей работе нами представлены результаты, полученные в ходе попытки распространить данный подход на *d*-элементы и получить соответствующие комплексы меди. Структурно охарактеризованы два новых соединения: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Br}_5$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{I}_5$ (**2**). Рассмотрены особенности супрамолекулярной структуры в твердом теле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1**, **2** проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки.

Синтез 1. Навеску 134 мг бромида меди(II) (0.6 ммоль) растворяли в смеси 3 мл ацетонитрила и 1 мл концентрированной бромоводородной кислоты при температуре 60°C. К горячему раствору добавляли избыток (~×4) Br_2 . При охлаждении и выдерживании при 6°C были получены оранжевые кристаллы **1**, неустойчивые вне маточного раствора.

Синтез 2. Навеску 57 мг (0.3 ммоль) иодида меди(I) растворяли в смеси 3 мл ацетонитрила и 1 мл концентрированной иодоводородной кислоты при температуре 60°C. К раствору добавляли 152 мг (0.6 ммоль) I_2 . При охлаждении и выдерживании при 6°C были получены черные кристаллы **2**, неустойчивые вне маточного раствора.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристаллов **1** и **2** получены при 140 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристалличе-

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ CuI ₅ N ₄	C ₈ H ₁₂ Br ₅ CuN ₄
<i>M</i> , г/моль	862.26	627.31
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>I2/a</i>	Моноклинная, <i>C2</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14.3059(5), 10.3807(4), 27.9907(9)	13.2873(13), 9.8992(7), 13.9419(12)
β, γ, град	90.771(3)	90.625(9)
<i>V</i> , Å ³	4156.4(3)	1833.7(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	3056	1168
ρ _{выч} , г/см ³	2.756	2.272
Область сканирования по θ, град	2.4–28.9	3.8–27.6
μ, мм ⁻¹	8.47	12.08
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.17 × 0.15	0.27 × 0.24 × 0.21
<i>N</i> _{<i>hkl</i>} измеренных, независимых и с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14240, 3947, 3454	4205, 2951, 2679
<i>R</i> _{int}	0.018	0.043
Диапазон индексов <i>hkl</i>	<i>h</i> = -14→17, <i>k</i> = -12→12, <i>l</i> = -32→34	<i>h</i> = -13→17, <i>k</i> = -12→12, <i>l</i> = -18→18
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.024, 0.055, 1.03	0.075, 0.210, 1.07
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1.05, -1.41	1.46, -1.46

ские структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с помощью программы SHELXL [32]. Позиции атомов водорода органических фрагментов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2072693 и 2072694; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки ожиданиям, вышеописанные реакции не ведут к образованию полигалоген-галогеннокупратов, хотя единичные примеры таких соединений были описаны ранее [33]. Попытки добавить в реакционную смесь бромидные либо иодидные соли различных катионов – замещенные производные пиридиния – не привели к успеху (образование **1** или **2** подтверждали измерением параметров ячейки). Оба соединения отличаются низкой устойчивостью: при удалении маточного раствора происходит быстрое (менее

чем за одну минуту), заметное невооруженным глазом разрушение кристаллов, что не позволяет провести их полноценное исследование методами, отличными от PCA.

В обеих структурах присутствуют катионы [Cu(CH₃CN)₄]⁺, геометрические параметры которых (Cu–N = 1.990–1.998 Å (**1**) и 1.977–2.003 Å (**2**)) соответствуют таковым для данного фрагмента [34]. В случае **1** это свидетельствует об одноэлектронном восстановлении Cu(II), причины которого (в особенности с учетом присутствия избытка сравнительно сильного окислителя) остаются неясными.

Несмотря на схожий состав, **1** и **2** не изоструктурны (табл. 1 и рис. 1 и 2), что в значительной степени предопределяет отличия в системах супрамолекулярных контактов с участием атомов галогена. В структуре **1** присутствуют асимметричные трибромид-анионы (Br(1)–Br(2) = 2.445 Å, Br(2)–Br(3) = 2.662 Å, рис. 3), взаимодействующие с фрагментами {Br₂} (Br–Br = 2.348–2.350 Å) таким образом, что образуются бесконечные супрамолекулярные цепочки (рис. 1; Br(3)⋯Br(4) = Br(5)⋯Br(6) = 3.222 Å, Br(3)⋯Br(7) = 3.176 Å; при этом сумма ван-дер-ваальсовых радиусов для двух атомов Br (Бонди) составляет 3.66 Å [35]).

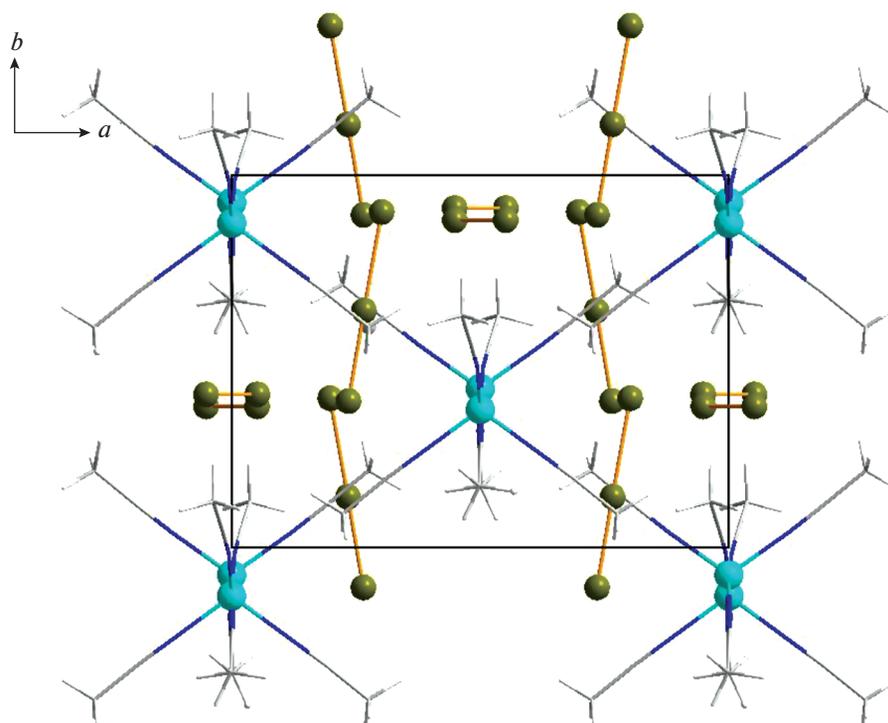


Рис. 1. Упаковка в кристалле 1.

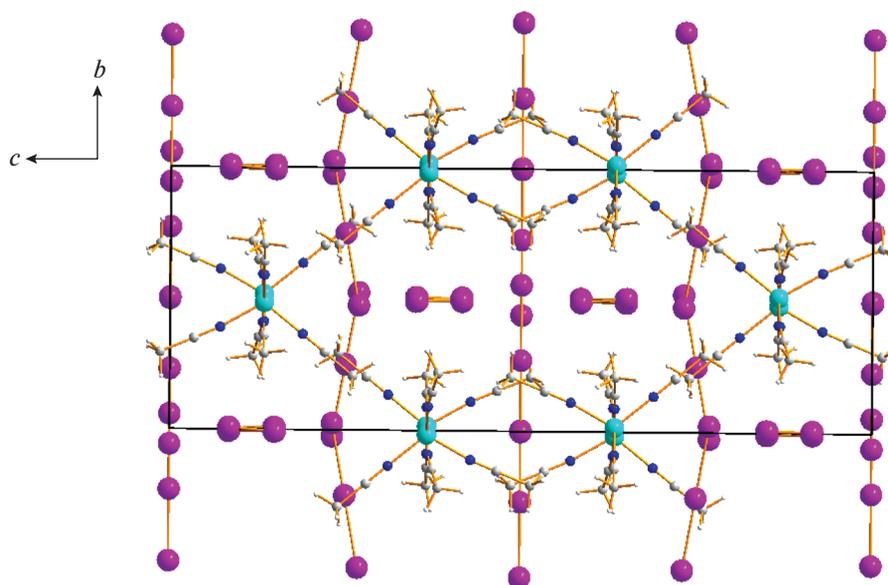


Рис. 2. Упаковка в кристалле 2.

Строение анионной части **2** менее тривиально. В структуре присутствуют два типа триодид-анионов: симметричные (I–I = 2.906 Å; I(1), I(2) и I(3) на рис. 4) и асимметричные (I(4)–I(5) = 2.982 Å, I(5)–I(6) = 2.835 Å). Фрагменты {I₂}

разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.35 и 0.65 соответственно, что приводит к появлению суперпозиции супрамолекулярных цепочек, аналогичных таковым в **1** (I···I = 3.353–3.568 Å).

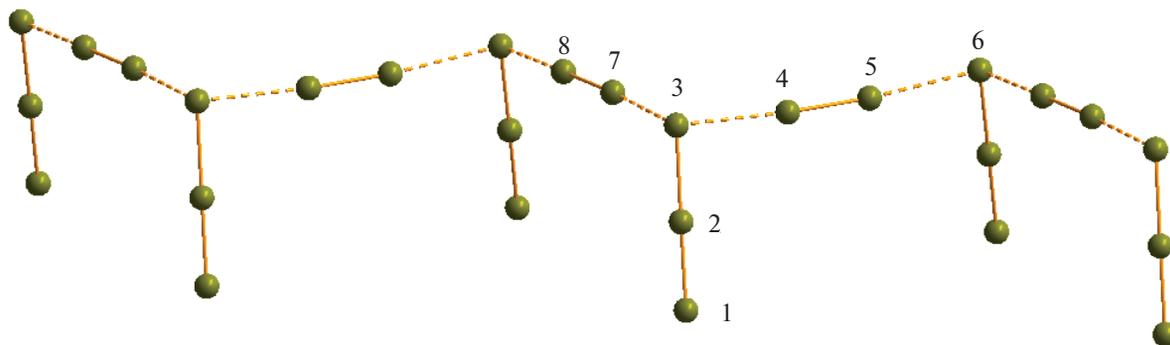


Рис. 3. Структура анионной части в соединении 1.

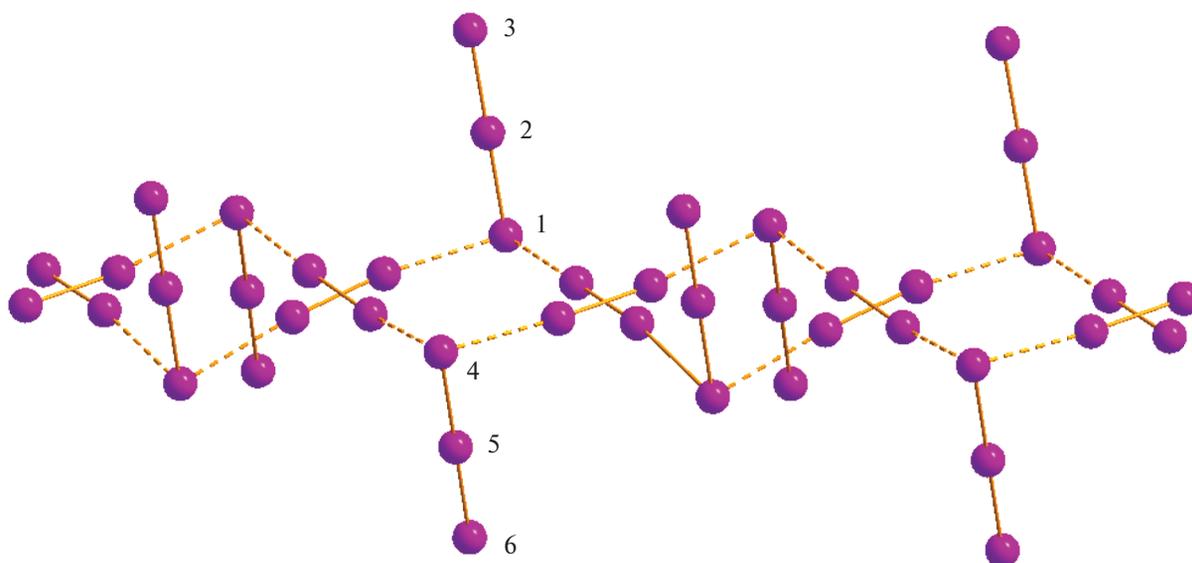


Рис. 4. Структура анионной части в соединении 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно отметить, что вышеописанная “типовая” схема непригодна для получения полигалоген-галогенкупратов. Можно предположить, однако, что она окажется эффективной при использовании полярных некоординирующих растворителей (например, нитрометана); соответствующие исследования в настоящее время ведутся нашей группой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФ (18-73-10040).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haller H., Riedel S.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. № 7. P. 1281. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400085>
2. *Yushina I.D., Kolesov B.A., Bartashevich E.V.* // *New J. Chem.* 2015. V. 39. № 8. P. 6163. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00497G>
3. *Matveychuk Y.V., Ilkaeva M.V., Vershinina E.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1119. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.072>
4. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2019. V. 234. № 4. P. 737. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2019-0082>
5. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2019. V. 234. № 5. P. 899. <https://doi.org/10.1515/ncrs-2019-0127>
6. *Reiss G.J.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2017. V. 232. № 11. P. 789. <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2071>

7. *Reiss G.J.* // *Z. Naturforsch., Sect. B: J. Chem. Sci.* 2015. V. 70. № 10. P. 735.
<https://doi.org/10.1515/znb-2015-0092>
8. *Reiss G.J., Leske P.B.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2014. V. 229. № 4. P. 452.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0193>
9. *Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 51. P. 15579.
<https://doi.org/10.1002/anie.201507948>
10. *Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. № 29. P. 9136.
<https://doi.org/10.1002/anie.201803486>
11. *Brückner R., Haller H., Ellwanger M. et al.* // *Chem. A Eur. J.* 2012. V. 18. № 18. P. 5741.
<https://doi.org/10.1002/chem.201103659>
12. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 133.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020042>
13. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 111.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
14. *Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 7. P. 1196.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
15. *Hausmann D., Feldmann C.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 12. P. 6141.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00663>
16. *Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900018>
17. *Eich A., Köppe R., Roesky P.W. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. № 5. P. 275.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700409>
18. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 7. P. 2765.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
19. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 12.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122765>
20. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
21. *Bokach N.A., Suslonov V.V., Eliseeva A.A. et al.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 24. P. 4180.
<https://doi.org/10.1039/c6ra90077a>
22. *Ding X., Tuikka M.J., Hirva P. et al.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. № 11. P. 1987.
<https://doi.org/10.1039/C5CE02396C>
23. *Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 12. P. 7641.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01457>
24. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Rusina P. et al.* // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. № 16. P. 2258.
<https://doi.org/10.1039/C7CE02185B>
25. *Torubaev Y.V., Lyssenko K.A., Popova A.E.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 11. P. 788.
<https://doi.org/10.1134/S1070328419110095>
26. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V.* // *Z. Krist. Cryst. Mater.* 2020. V. 235. № 12. P. 599.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0064>
27. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Pavlova A.V. et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 9. P. 3606.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ04096A>
28. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V., Saratov G.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.017>
29. *Torubaev Y.V., Skabitskiy I.V.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 40. P. 6661.
<https://doi.org/10.1039/d0ce01093f>
30. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2017. V. 19. № 39. P. 5934.
<https://doi.org/10.1039/C7CE01487B>
31. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // *Dalton. Trans.* 2018. V. 47. № 8. P. 2683.
<https://doi.org/10.1039/c7dt04779g>
32. *Sheldrick G.M., IUCr* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. *Okrut A., Feldmann C.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 8. P. 3084.
<https://doi.org/10.1021/ic7021038>
34. *Dehnhardt N., Böh A., Heine J.* // *Dalton. Trans.* 2019. V. 48. № 16. P. 5222.
<https://doi.org/10.1039/C9DT00575G>
35. *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>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.87

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА(III) С 1-ЭТИЛ-4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНИЕМ: СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. Н. Усольцев^{a, *}, И. А. Шенцева^{a, b}, В. Р. Шаяпов^a, П. Е. Плюснин^a,
И. В. Корольков^a, М. Н. Соколов^{a, c}, С. А. Адонин^a

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

^bНовосибирский государственный университет, Академгородок,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

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

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Полиядерные иодидные комплексы висмута(III) с 1-этил-4-диметиламинопиридином (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (1) и (1-EtDMAP)BiI₄ (2) получены в результате реакций иодида висмута(III) с иодидной солью органического катиона в органических растворителях и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Изучены оптические свойства и термическая стабильность полученных соединений.

Ключевые слова: висмут, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, координационные полимеры, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21100196

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии галогенидных комплексов *p*-элементов в значительной степени обусловлен разнообразием их структурных типов [1]. Например, галогеновисмутат-анионы могут иметь дискретное строение с ядерностью от 1 до 8 [2–11]. Известно также большое число комплексов с полимерными анионами, как правило, одномерными [12–19], примеры двухмерных анионов крайне редки [20]. С другой стороны, галогенометаллаты [21–23] могут обладать рядом физико-химических свойств, представляющих интерес с точки зрения материаловедения. К ним, в частности, относится термо- [24–30] и фотохромизм [31, 32]. К наиболее активно развивающимся областям относится изучение солнечных батарей и фотодетекторов на основе иодометаллатов, в особенности иодоплюмбатов(II) [33–36]. Последнее обстоятельство предопределяет повышенный интерес к иодидным комплексам. Однако, как неоднократно отмечалось ранее [1], до сих пор не известны подходы, позволяющие получать соединения данного класса с запланированной заранее структурой. Наиболее рациональным спо-

собом поиска перспективных с точки зрения материаловедения галогенометаллатов остается скрининг с использованием в качестве прекурсоров солей широкого круга органических катионов.

В настоящей работе получены и структурно изучены два новых иодидных комплекса висмута с 1-этил-4-диметиламинопиридиний-катионом (-EtDMAP) – (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (1) и (1-EtDMAP)BiI₄ (2). Рассмотрено их строение и условия получения, а также оптические свойства и термическая стабильность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1 и 2 проводили на воздухе. Реактивы марки “х. ч.” получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Иодидную соль 1-EtDMAP получали в ходе реакции 4-диметиламинопиридина и иодистого этила (1 : 1) в CH₃CN (кипячение, 18 ч, выход >90%); чистоту проверяли с помощью ¹H ЯМР-спектрокопии и элементного анализа.

Синтез (1-EtDMAP)₄[Bi₈I₂₈] (1). Навески 100 мг BiI₃ (0.17 ммоль) и 24 мг (0.8 ммоль) 1-EtDMAP-I

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{36}H_{60}Bi_8I_{28}N_8$	$C_{18}Bi_2I_8N_4$
M , г/моль	5829.96	1705.38
Сингония, пр. гр.	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклиная, $P2_1/n$
a, b, c , Å	10.5157(7), 13.3901(7), 19.6508(10)	13.8281(5), 18.5468(4), 15.5983(5)
α, β, γ , град	89.739(4), 85.684(5), 67.030(5)	113.841(4)
V , Å ³	2539.4(3)	3659.1(2)
Z	1	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.812	3.096
μ , мм ⁻¹	22.35	16.37
$F(000)$	2480	2904
Область сканирования по θ , град	$\theta_{\text{max}} = 25.7, \theta_{\text{min}} = 3.3$	$\theta_{\text{max}} = 29.0, \theta_{\text{min}} = 3.3$
Диапазон индексов hkl	$h = -12 \rightarrow 12,$ $k = -16 \rightarrow 16,$ $l = -22 \rightarrow 23$	$h = -18 \rightarrow 14,$ $k = -19 \rightarrow 25,$ $l = -16 \rightarrow 19$
N_{hkl} измеренных/независимых	20264/9640	1856/8070
R_{int}	0.030	0.027
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	7789	7134
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.052, 0.164, 1.12	0.030, 0.102, 0.73
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	3.23/-2.96	1.08/-2.39

растворяли в 15 мл CH_3CN при нагревании до 80°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и упаривали растворитель. После частичного упаривания растворителя при комнатной температуре были получены темно-красные кристаллы. Выход 49%.

	C	H	N
Найдено, %:	7.7;	1.0;	2.0.
В расчете на $C_{36}H_{60}N_8Bi_8I_{28}$ вычислено, %:	7.4;	1.0;	1.9.

Синтез (1-EtDMAP)BiI₄ (2). Навески 59 мг BiI_3 (0.1 ммоль) и 28 мг (0.1 ммоль) 1-EtDMAP-I растворяли в 3 мл смеси растворителей CH_3CN /ацетон (1 : 1) при нагревании до 80°C в течение 1 ч. После растворения смесь медленно охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение суток. Были получены темно-красные кристаллы. Выход 52%.

	C	H	N
Найдено, %:	12.7;	1.5;	3.0.

В расчете на $C_9H_{15}N_2BiI_4$

вычислено, %: 12.5; 1.7; 3.2.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1** и **2** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью пакета программ CrysAlis-Pro. Кристаллические структуры расшифрованы по программе SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [37]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2068994, 2068995).

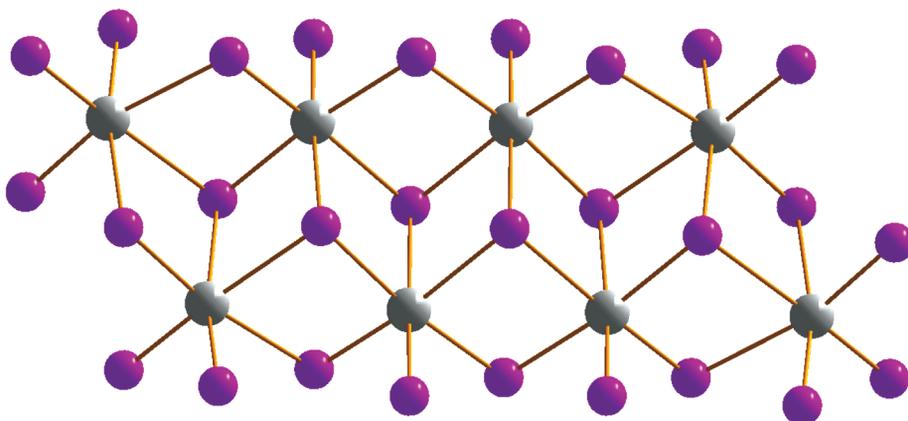


Рис. 1. Структура аниона $[\alpha\text{-Bi}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ в соединении 1.

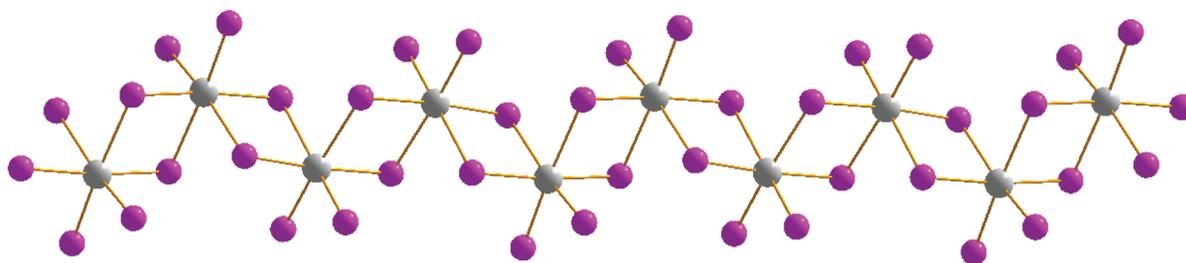


Рис. 2. Структура аниона $[\text{Bi}_4\text{I}]^{7-}$ в соединении 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон углов 2θ 5° – 50° , шаг 0.0143° 2θ , накопление 2 с в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм).

Термогравиметрический анализ проводили на термовесах TG 209 F1 Iris (Германия). Измерения проводили в потоке гелия в интервале температур 30 – 450°C при скорости нагрева 10 град/мин в открытых алюминиевых тиглях.

Оптические свойства. Запись спектров диффузного отражения порошков осуществляли с использованием спектрофотометрической системы, состоящей из спектрометра “Колибри-2” (ВМК “Оптоэлектроника”, Россия), зонда отражения/обратного рассеяния Avantes FCR-7UVIR400-2-ME-HT и дейтерий-вольфрамовой лампы AvaLight-DHS (Avantes, Нидерланды). Спектры регистрировали в интервале длин волн

300 – 1000 нм при комнатной температуре относительно эталона 100%-ного отражения – порошка сульфата бария BaSO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось ранее [1], к факторам, влияющим на состав и строение галогенометаллатов, относится природа катиона, соль которого используется в синтезе, а также соотношение реагентов и природа растворителя [38]. Роль последнего фактора изучена в малой степени, хотя отдельные примеры, демонстрирующие его важность, были описаны ранее [39].

При проведении реакции в растворе ацетонитрила при соотношении реагентов $2 : 1$ ($\text{BiI}_3 : \text{CatI}$) был получен иодовисмутат **1** с октаядерным анионом дискретного строения (рис. 1). Комплексные соединения с анионом аналогичного строения уже известны [40, 41], хотя и малочисленны. В данном анионе восемь атомов висмута находятся на двух параллельных прямых и связаны между собой μ_2 - и μ_3 -мостиковыми иодидными лигандами. Длины связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$, $\text{Bi}-\mu_2\text{-I}$ и $\text{Bi}-\mu_3\text{-I}$ в **1** лежат в диапазонах 2.848 – 2.904 , 2.931 – 3.457 и 3.059 – 3.455 Å.

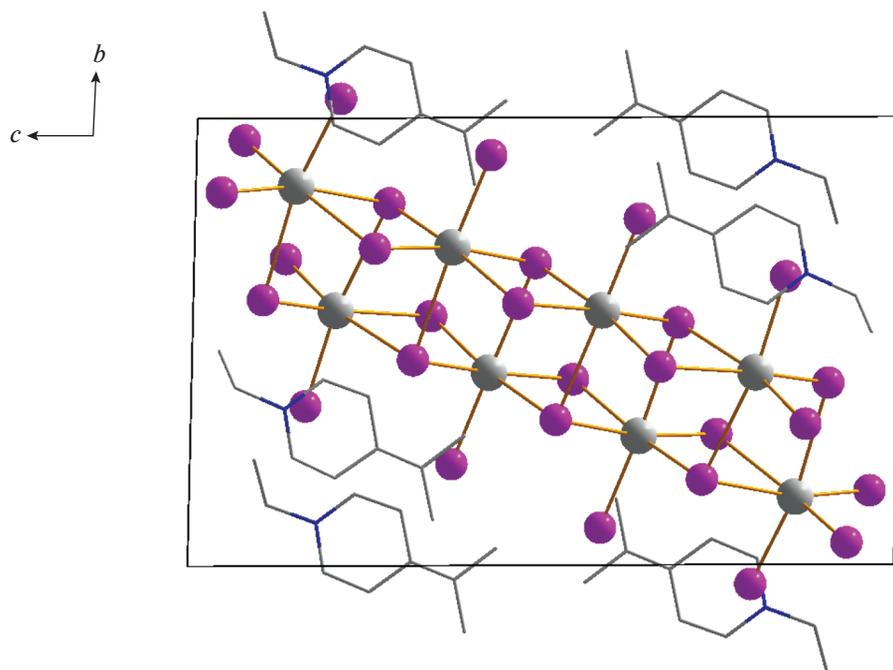


Рис. 3. Упаковка в кристалле 1.

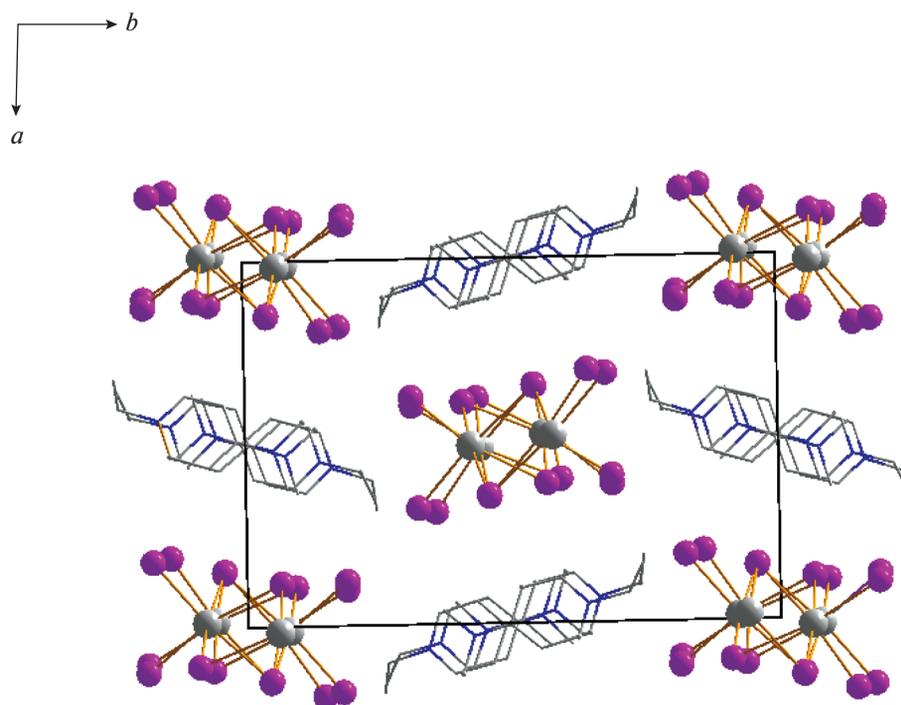


Рис. 4. Упаковка в кристалле 2.

При проведении реакции в CH_3CN с иным соотношением реагентов (1 : 1) не удалось получить пригодные для РСА монокристаллы, однако они были получены при использовании смеси ацетона и ацетонитрила. Согласно результатам РСА,

анион в **2** имеет полимерное строение (рис. 2). Данный структурный тип (тип E согласно предложенной нами классификации [1]) встречается довольно часто [42, 43]. В структуре этого аниона октаэдры $\{\text{BiI}_6\}$ связаны между собой двумя пара-

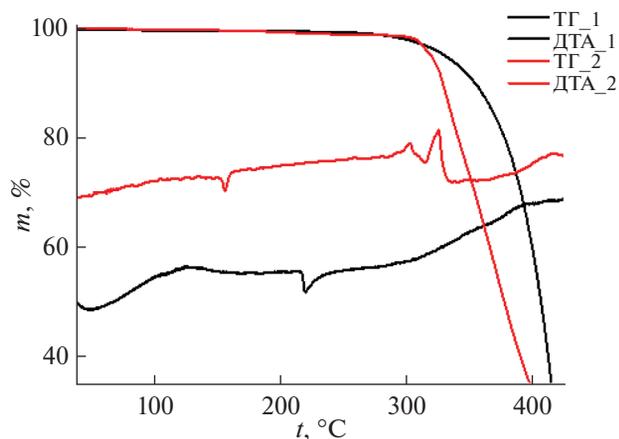


Рис. 5. Данные термического анализа для соединений **1** (черный) и **2** (красный).

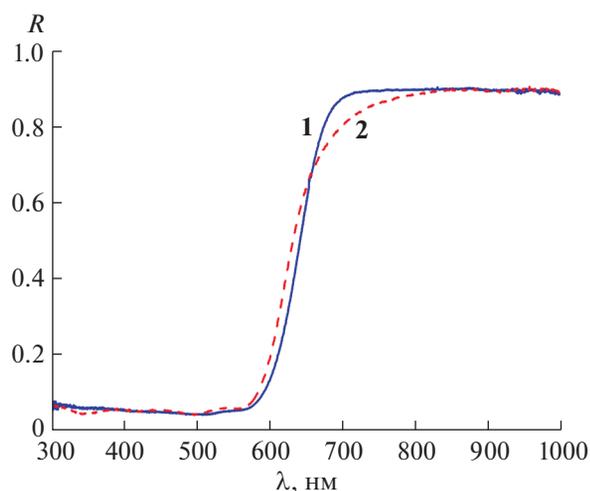


Рис. 6. Спектры диффузного отражения соединений **1** (синий) и **2** (красный).

ми μ_2 -мостиковых лигандов (рис. 2) и образуют бесконечную полимерную цепь. Длины связей $\text{Bi}-\text{I}_{\text{term}}$ и $\text{Bi}-\mu_2-\text{I}$ в **2** лежат в диапазонах 2.942–2.919 и 3.038–3.282 Å соответственно. Упаковки в кристаллах **1** и **2** приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Согласно данным РФА, образцы **1** и **2** являются однофазными, что позволило изучить их термическую стабильность и оптические свойства. По данным ТГА (рис. 5), оба соединения разлагаются при температуре $>300^\circ\text{C}$, однако **1** демонстрирует более высокую устойчивость. Спектры диффузного отражения приведены на рис. 6. Они имеют четкий край поглощения и похожи между собой. Для определения ширины запрещенной зоны эти спектры пересчитаны в спектры поглощения по формуле Кубелки–Мунка. Ширина запрещенной зоны рассчитана по спектрам поглоще-

ния в координатах Гауца и составила 1.92 и 1.93 эВ для **1** и **2** соответственно, что сопоставимо с данными [44, 45].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФ (18-73-10040).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.10.010>
2. Eickmeier H., Jaschinski B., Hepp A. et al. // *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* 1999. V. 54. № 3. P. 305.
3. Tershansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online.* 2006. V. 62. № 12. P. M3269. <https://doi.org/10.1107/S1600536806043960>
4. Sharutin V.V., Egorova I.V., Levchuk M.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. V. 28. № 9. P. 613. <https://doi.org/10.1023/A:1020082731096>
5. Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1134/S0036023609010124>
6. Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2006. V. 62. № 9. P. M381. <https://doi.org/10.1107/S0108270106025972>
7. Goforth A.M., Peterson L.R., Smith M.D. et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3529. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.010>
8. Monakhov K.Y., Gourlaouen C., Pattacini R. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 3. P. 1562. <https://doi.org/10.1021/ic201859c>
9. Yelovik N.A., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 7. P. 1196. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1872-y>
10. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00636>
11. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
12. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. № 11. P. 5957. <https://doi.org/10.1039/C8TA09204D>
13. Pandey S., Andrews A.P., Venugopal A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 1. P. 8705. <https://doi.org/10.1039/c6dt01032f>
14. Xu G., Guo G.-C., Wang M.-S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 18. P. 3249. <https://doi.org/10.1002/anie.200700122>
15. Heine J. // *Dalton Trans.* 2015. P. 10069. <https://doi.org/10.1039/c5dt00813a>

16. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>
17. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00179>
18. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2765. <https://doi.org/10.3390/molecules25122765>
19. *Yelovik N.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 9. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02729>
20. *Mitzi D.B.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6107. <https://doi.org/10.1021/ic000794i>
21. *Rudnitskaya O.V., Kultyshkina E.K., Dobrokhotova E.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 7. P. 1086. <https://doi.org/10.1134/S0022476619070096>
22. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Lobanova E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 870. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060200>
23. *Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1712. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110170>
24. *Shayapov V.R., Usoltsev A.N., Adonin S.A. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 9. P. 3927. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00320G>
25. *Gagor A., Wećławik M., Bondzior B. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 17. P. 3286. <https://doi.org/10.1039/C5CE00046G>
26. *Wang D.-H., Zhao L.-M., Lin X.-Y. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. № 5. P. 1162. <https://doi.org/10.1039/C7QI00755H>
27. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2012. V. 38. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1134/S1070328412020017>
28. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. P. 213. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020045>
29. *Bukvetskii B.V., Sedakova T.V., Mirochnik A.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 9. P. 651. <https://doi.org/10.1134/S1070328410090034>
30. *Wang P., Chen Z.R., Li H.H.* // J. Clust. Sci. 2020. V. 31. № 5. P. 943. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01699-1>
31. *Lin R.-G., Xu G., Lu G. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 11. P. 5538. <https://doi.org/10.1021/ic5002144>
32. *Shen J.-J., Li X.-X., Yu T.-L. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8271. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01599>
33. *Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 38. P. 20739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
34. *Fateev S.A., Petrov A.A., Khrustalev V.N. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 15. P. 5237. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01906>
35. *Belich N.A., Tychinina A.S., Kuznetsov V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 487. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.011>
36. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 42. P. 26036. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>
37. *Sheldrick G.M., IUCr* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
38. *Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17320. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02599>
39. *Ahmed I.A., Blachnik R., Reuter H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 9. P. 2057. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:9<2057::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7)
40. *Sharutin V.V., Egorova I.V., Klepikov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 2. P. 239. <https://doi.org/10.1134/S0036023609020120>
41. *Krautscheid H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. № 12. P. 2049. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212>
42. *Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. <https://doi.org/10.1021/cm9016003>
43. *Leblanc N., Mercier N., Allain M. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
44. *Zhang Z.-P., Feng Q.-Y., Wang Q.-L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 2. P. 367. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1339-9>
45. *Zhang Z.P., Feng Q.Y., Wei Y.L. et al.* // J. Clust. Sci. 2018. V. 29. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1397-z>

**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 546.87+547.53.024+548.312.5

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИФЕНИЛВИСМУТА
Ph₃Bi[OC(O)R]₂ (R = C₆H₄OMe-2, C₆H₃(NO₂)₂-3,5, C≡CPh)¹**

© 2021 г. В. В. Шарутин^a, *, О. К. Шарутина^a, Л. В. Кошечева^a^aНациональный исследовательский Южно-Уральский государственный университет,
пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: sharutin50@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и гидропероксида третичного бутила (1 : 2 : 1 мол.) в эфире синтезированы соединения Ph₃Bi[OC(O)R]₂ (R = C₆H₄OMe-2 (I), C₆H₃(NO₂)₂-3,5 (II), C≡CPh (III)), особенности строения которых установлены методом рентгеноструктурного анализа. Атомы висмута в I–III имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. Углы OBiO равны 172.95(13)°–175.6(2)°, расстояния Bi–C и Bi–O составляют 2.176(6)–2.251(5) и 2.280(4)–2.310(3) Å соответственно. Наличие внутримолекулярных контактов Bi…O(=C) (2.759(6)–2.982(7) Å) в молекулах I–III обуславливает увеличение одного валентного угла SBiC (до 154.4(3)°, 140.2(2)°, 145.3(4)° соответственно) за счет уменьшения двух других.

Ключевые слова: дикарбоксилаты трифенилвисмута, синтез, рентгеноструктурные исследования

DOI: 10.31857/S0044457X21100160

ВВЕДЕНИЕ

Весьма обширным классом органических соединений висмута(V) являются дикарбоксилаты триорганилвисмута, которые способны оказывать антилейшманиозное действие [1–5], обладают высокой фотокаталитической [6] и биологической [7] активностью, поэтому синтез и исследование строения неизвестных ранее дикарбоксилатов триарилвисмута являются актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис(2-метоксибензоато)трифенилвисмут (I) получали по методике [8] из трифенилвисмута, 2-метоксибензойной кислоты и *трет*-бутилгидропероксида в эфире (20°C, 1 ч, 1 : 2 : 1 мол.). Выделены кристаллы с *t*_{пл} = 132°C (выход 54%). ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3078, 3005, 2935, 1603, 1558, 1470, 1436, 1344, 1250, 1179, 1148, 1094, 1049, 1020, 984, 859, 791, 745, 735, 704, 679, 663, 449, 439.

	C	H
Найдено, %:	54.90;	4.02.
Для C ₃₄ H ₂₉ O ₆ Bi		
вычислено, %:	54.95;	3.91.

Соединения II и III также синтезировали по методике [8].

Бис(3,5-динитробензоато)трифенилвисмут (II). К смеси 202 мг (0.50 ммоль) трифенилвисмута и 212 мг (1.00 ммоль) 3,5-динитробензойной кислоты в 20 мл диэтилового эфира добавляли 64 мг 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Смесь выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–октан. Получили 390 мг (83%) кристаллов сольвата II · PhH с *t*_{пл} = 178°C. ИК-спектр (*ν*, см⁻¹): 3107, 3095, 2935, 2877, 1632, 1560, 1541, 1469, 1458, 1438, 1386, 1342, 1325, 1286, 1230, 1184, 1183, 1070, 1037, 1010, 985, 321, 910, 810, 802, 786, 742, 731, 723, 686, 650, 638, 534, 451, 443, 418.

	C	H	N
Найдено, %:	48.12;	2.96;	5.86.
Для C ₃₈ H ₂₇ N ₄ O ₁₂ Bi			
вычислено, %:	48.48;	2.87;	5.95.

Бис(фенилпропиолато)трифенилвисмут (III). К смеси 202 мг (0.50 ммоль) трифенилвисмута и 146 мг (1.00 ммоль) фенилпропиоловой кислоты в 20 мл диэтилового эфира добавляли 64 мг 70%-ного водного раствора *трет*-бутилгидропероксида. Смесь выдерживали в течение 12 ч при ком-

¹ Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100160.

натной температуре, удаляли растворитель. Остаток перекристаллизовывали из смеси бензол–октан. Получили 230 мг (63%) кристаллов III с $t_{пл} = 139^\circ\text{C}$. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3084, 3053, 2268, 2210, 2158, 1963, 1896, 1815, 1589, 1575, 1558, 1541, 1490, 1469, 1436, 1334, 1327, 1220, 1176, 1141, 1097, 1070, 1041, 1010, 985, 937, 918, 837, 808, 771, 758, 732, 678, 648, 623, 611, 532, 503, 447.

	C	H
Найдено, %:	59.10;	3.58.
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Bi}$		
вычислено, %:	59.13;	3.42.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu в таблетках KBr. Элементный анализ выполняли на анализаторе Euro EA3028-NT, PCA – на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, первичную обработку данных, уточнение параметров элементарной ячейки, учет поглощения, определение и уточнение структур проводили по программам [9–11]. 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 http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Соединение I (CCDC 2048883): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр. $C2/c$, $a = 19.00(3)$, $b = 9.615(14)$, $c = 16.26(2)$ Å, $\beta = 92.92(6)^\circ$, $V = 2966(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.663$ г/см³; $\mu = 5.988$ мм⁻¹, $F(000) = 1456.0$. Измерено 3426 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.1140$), 188 параметров уточнения: $R_1 = 0.0606$, $wR_2 = 0.1492$.

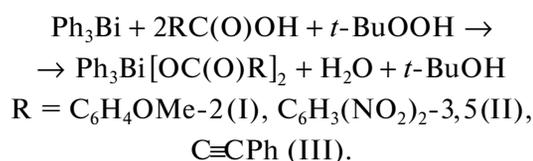
Соединение II (CCDC 2045887): бесцветные кристаллы триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 12.456(8)$, $b = 12.713(9)$, $c = 13.357(9)$ Å, $\alpha = 86.23(3)^\circ$, $\beta = 71.82(3)^\circ$, $\gamma = 69.78(2)^\circ$, $V = 1884(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.659$ г/см³; $\mu = 4.749$ мм⁻¹, $F(000) = 924.0$. Измерено 6845 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0620$), 496 параметров уточнения: $R_1 = 0.0368$, $wR_2 = 0.0768$.

Соединение III (CCDC 2043997): бесцветные кристаллы моноклинные, пр. гр. $C2/c$, $a = 13.776(11)$, $b = 20.592(19)$, $c = 12.408(13)$ Å, $\beta = 121.73(4)^\circ$, $V = 2994(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 1.621$ г/см³; $\mu = 5.927$ мм⁻¹, $F(000) = 1424.0$. Измерено 3569 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0501$), 187 параметров уточнения: $R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.1267$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В основе одного из эффективных способов получения дикарбоксилатов триарилвисмута лежит реакция триарилвисмута с карбоновой кислотой в присутствии окислителя [12–22].

Мы продолжили изучение аналогичных реакций трифенилвисмута с 2-метоксибензойной, 3,5-динитробензойной и фенилпропиоловой кислотами, содержащими в органическом радикале различные по электроотрицательности заместители. Реакции проводили в диэтиловом эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила. Несмотря на различную природу заместителей в органическом радикале карбоновой кислоты реакции протекали с образованием дикарбоксилатов трифенилвисмута с выходом до 83%:



Соединения I–III – бесцветные кристаллические вещества, устойчивые к действию влаги и кислорода воздуха, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, тетрагидрофуране и нерастворимые в алифатических углеводородах.

В ИК-спектрах соединений I–III наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 450 см^{-1} (449, 451, 447 см^{-1} соответственно), которые характеризуют валентные колебания связи Bi–C [23]. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C=O (1603, 1632, 1589 см^{-1} в I–III соответственно), сдвигаются в низкочастотную область спектра по сравнению с этими же полосами поглощения соответствующих карбоновых кислот (1693, 1705, 1670 см^{-1}). В ИК-спектре соединения II наблюдаются полосы поглощения, которые относятся к асимметричным (1541 см^{-1}) и симметричным (1342 см^{-1}) колебаниям NO_2 -групп. В спектре соединения III присутствует узкая полоса поглощения при 2210 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связи C≡C.

По данным PCA, в кристаллах I–III атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях (рис. 1–3). В кристаллах I и III присутствуют элементы симметрии: атомы висмута лежат на оси вращения второго порядка.

Углы OBiO ($172.95(2)^\circ$ – $175.6(2)^\circ$) отличаются от 180° , суммы валентных углов CWiC в экваториальной плоскости CSC составляют 360° . Длины связей Bi–C в I–III изменяются в интервале 2.197(3)–2.251(5) Å, расстояния Bi–O (2.280(4)–2.310(3) Å) приближаются по своему значению к

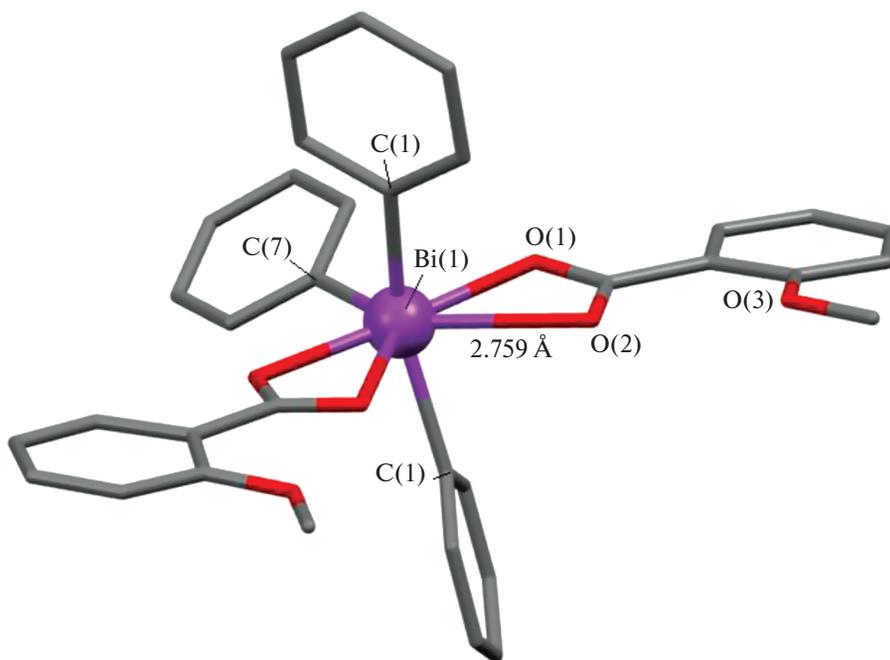


Рис. 1. Общий вид молекулы I (Bi–O(1) 2.283, Bi(1)–C(1) 2.206, Bi(1)–C(7) 2.205 Å; O(1)BiO(1¹) 174.3°, C(1)BiC(1¹) 154.4°, C(7)BiC(1) 102.8°).

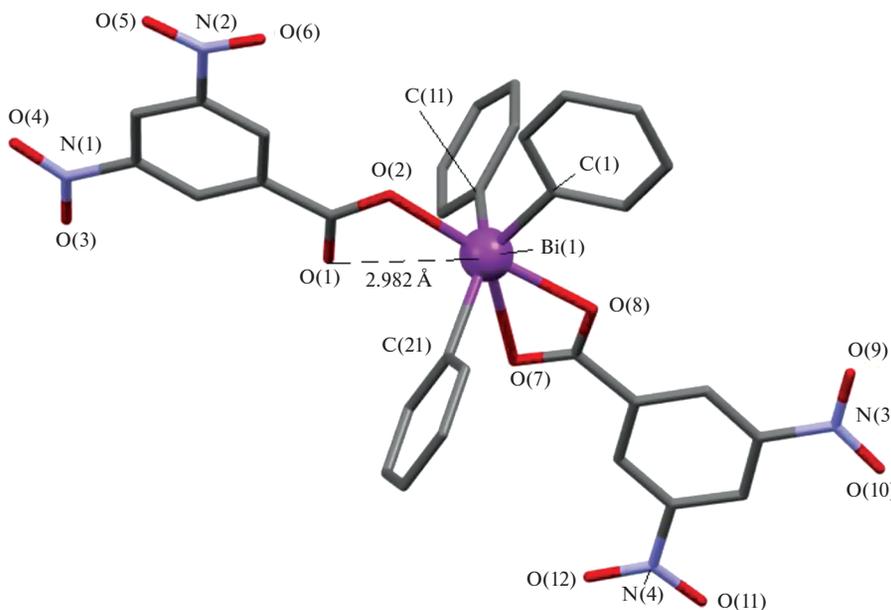


Рис. 2. Общий вид молекулы II (молекула сольватного бензола не показана) (Bi–O(2) 2.280, Bi–O(8) 2.310, Bi...O(2) 2.901, Bi(1)–C(1) 2.251, Bi(1)–C(11) 2.176, Bi(1)–C(21) 2.204 Å; O(2)BiO(8) 172.9°, C(11)BiC(21) 140.2°, C(11)BiC(1) 108.1°, C(21)BiC(1) 111.7°).

сумме ковалентных радиусов атомов висмута и кислорода (2.31 Å [24]). В молекулах I–III наблюдаются внутримолекулярные контакты Bi...O(=C), которые изменяются в интервале 2.759(6)–2.982(2) Å, поэтому можно говорить об увеличении координа-

ного числа центрального атома до 7 (5 + 2). Двугранные углы между плоскостями карбоксильных групп в I и II составляют 6.37° и 6.06°. В кристалле III плоскости карбоксильных групп практически параллельны (соответствующий угол равен

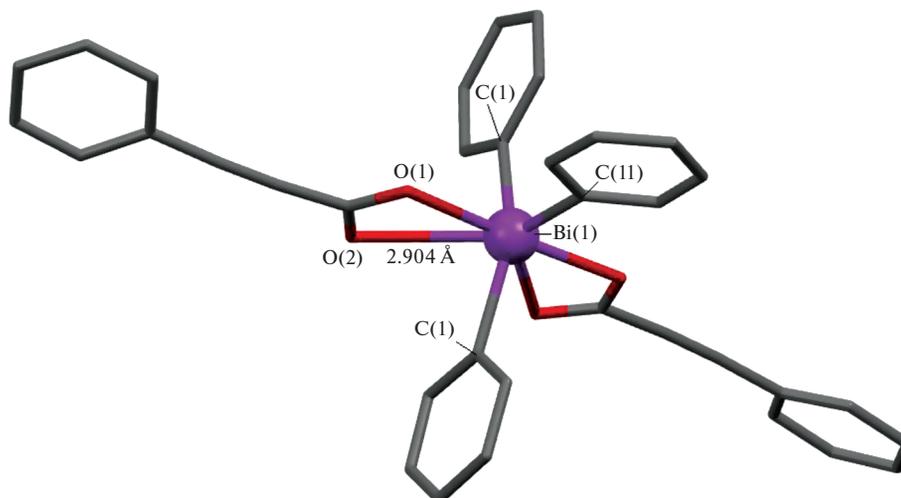


Рис. 3. Общий вид молекулы III (Bi–O(1) 2.308, Bi(1)–C(1) 2.208, Bi(1)–C(11) 2.196 Å; O(1)BiO(1¹) 175.6°, C(1)BiC(1¹) 145.3°, C(11)BiC(1) 107.3°).

0.04°), а валентные углы OBiO (175.6°) и CBiC (145.3°, 107.35°, 107.35°) отличаются от подобных углов, наблюдаемых в изоструктурном аналоге сурьмы (OSbO 177.66° и CSbC 143.23°, 108.38°, 108.38° [25]). Карбоксилатные лиганды в дикарбоксилатах трифенилвисмута I–III имеют *цис*-ориентацию относительно фрагмента BiC₃, что характерно для большинства дикарбоксилатов триорганилвисмута [25], и расположены таким образом, что внутримолекулярные контакты Bi⋯O(=C) формируются внутри одного экваториального угла, значение которого возрастает до 154.4(3)°, 140.2(2)° и 145.3(4)° соответственно, при понижении значений двух других экваториальных углов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие различных по природе органических групп в карбоновой кислоте не оказывает влияния на схему протекания реакции окислительно-присоединения с участием трифенилвисмута и кислоты. Геометрические характеристики полученных дикарбоксилатов трифенилвисмута (длины связей Bi–C, Bi–O, внутримолекулярные контакты Bi⋯O и величины валентных углов) близки между собой при одинаковом координационном полиэдре атомов висмута.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Sif-файлы. ИК-спектры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 971. <https://doi.org/10.1039/c7dt04171c>
2. Duffin R.N., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 189. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.015>
3. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 12904. <https://doi.org/10.1039/c4dt00957f>
4. Ong Y.C., Blair V.L., Kedzierski L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 18215. <https://doi.org/10.1039/c5dt03335g>
5. Andleeb S., Imtiaz-ud-Din, Rauf K.M. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. P. e5061. <https://doi.org/10.1002/aoc.5061>
6. Zhang X.-Y., Wu R.-X., Bi C.-F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.02>
7. Oliveira L.G.D., Silva M.M., de Paula F.C.S. et al. // Molecules. 2011. V. 16. P. 10314.
8. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 159. [Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 196.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020189>
9. SMART and SAINT-Plus. Version 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison. [WI, USA.]: Bruker AXS Inc., 1998.
10. SHELXTL/PC. Version 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison: WI, USA, 1998.
11. 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>
12. Додонов В.А., Гуцин А.В., Брилкина Т.Г. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 73.

13. Шарутин В.В., Егорова И.В., Шарутина О.К., Невмешкина Л.А. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1853. [Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K., Nevmeshkina L.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1733.] <https://doi.org/10.1134/S0036023608110107>
14. Verkhovyykh V.A., Kalistratova O.S., Grishina A.I. et al. // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. 2015. V. 7. № 3. P. 61.
15. Gushchin F.V., Kalistratova O.S., Maleeva A.I. et al. // Bull. South Ural State University. Ser. Chemistry. 2016. V. 8. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.14529/chem160108>
16. Гуцин А.В., Шашкин Д.В., Прыткова Л.К. и др. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 3. С. 397. [Gushchin A.V., Shashkin D.V., Prytkova L.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. № 3. P. 493.] <https://doi.org/10.1134/S107036321103008X>
17. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1644. [Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1565.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611100202>
18. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010164>
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 734. [Sharutin V.V., Sharutina O.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 558.] <https://doi.org/10.1134/S0036023614060199>
20. Гусаковская А.А., Калистратова О.С., Андреев П.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 203. <https://doi.org/10.7868/S0023476118020066>
21. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. 2020. Т. 12. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.14529/chem200301>
22. Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12. № 4. С. 72. <https://doi.org/10.14529/chem200404>
23. Islam A., Da Silva J.G., Verbet F.M. et al. // Molecules. 2014. V. 19. P. 6009. <https://doi.org/10.3390/molecules19056009>
24. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 3015. [Batsanov S.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. № 12. P. 1694.]
25. Cambridge Crystallographic Data Center. 2020. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386:547.234:546.742

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
КАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ(II) С САЛИЦИЛГИДРАЗИДОМ.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$ (L – САЛИЦИЛГИДРАЗИД,
 Pht^{2-} – АНИОН ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ)

© 2021 г. В. С. Сергиенко^{a, b, *}, Т. В. Кокшарова^c, А. В. Чураков^a,
Т. В. Мандзий^c, М. Д. Суражская^a, О. А. Егорова^d

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

^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

^cОдесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

^dРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Синтезированы координационные соединения различных карбоксилатов (валерат, бензоат, фталат, малеат, фумарат) никеля(II) с салицилгидразидом и исследованы методом ИК-спектроскопии. Кристаллическая структура комплекса фталата никеля(II) с салицилгидразидом $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$ (L – салицилгидразид, Pht^{2-} – дианион фталевой кислоты) определена методом рентгеноструктурного анализа. Структурные единицы кристалла I – комплексные катионы $[\text{NiL}_3]^{2+}$ и анионы фталевой кислоты Pht^{2-} , объединенные межкатионными водородными связями N–H...O, O–H...O. Атом никеля имеет искаженную *цис*-октаэдрическую координацию с тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных лигандов L (Ni–O 2.027–2.059 Å, Ni–N 2.067–2.097 Å).

Ключевые слова: синтез, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, никель(II), салицилгидразид, карбоксилат, фталевая кислота

DOI: 10.31857/S0044457X21100159

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы металлов с гидразидами и их производными привлекают внимание исследователей благодаря биологическому значению этих соединений [1]. Особый интерес с этой точки зрения представляют координационные соединения с салицилгидразидом, поскольку сама салициловая кислота и многие ее производные являются традиционными лекарственными веществами, а антимикробная активность обнаружена и у недавно синтезированных комплексов [2]. Наиболее перспективными биоактивными соединениями являются координационные соединения на основе карбоксилатов. Однако из карбоксилатных комплексов салицилгидразида описаны лишь ацетатные [1], а структурные данные для подобных соединений нами не обнаружены.

В качестве комплексообразователя в координационных соединениях с лигандами, содержащими гидразидный фрагмент, большой интерес может представлять никель(II). Для него в зависимости от соотношения реагентов возможно из-

менение дентатности лиганда [3], образование изомеров [4] или сольватов различного состава [5, 6]. В результате проведенных нами ранее исследований, в том числе и методом рентгеноструктурного анализа (РСА), показано, что в координационных соединениях никеля(II) с одним и тем же гидразидным либо тиогидразидным лигандом фактором, определяющим стехиометрию комплекса, является анион взятой для синтеза соли. Гидразиды и тиогидразиды всегда координированы к металлу бидентатно через кислород или серу и гидразиновый атом азота с образованием пятичленных хелатных колец, а соотношение металл : лиганд варьируется в зависимости от аниона. От природы аниона существенно зависит и количество входящей в состав гидразидного комплекса воды. Так, методом РСА нами было показано, что комплексы никеля(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) имеют соотношение Ni : Tsc = 1 : 2 для сульфата, салицилата [7] и 1,5-нафталиндисульфоната [8] и 1 : 3 для хлорида [7]. В случае комплекса с малонатом ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) формальный состав соответствует со-

отношению Ni : Tsc : малонат = 1 : 1 : 1, а по данным PCA, это соединение состоит из катионов $[\text{Ni}(\text{Tsc})_2]^{2+}$, анионов $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и кристаллизационной воды [9]. Зависимость стехиометрии образующихся комплексов никеля(II) определяется не только и не столько основностью соответствующих кислот, сколько пространственными факторами и способностью анионов к образованию разнообразных водородных связей с участием гидразида, аниона и молекул растворителя. В частности, образование указанного координационного соединения с участием никеля(II) и в катионе, и в анионе обусловлено способностью малонат-аниона образовывать устойчивые шестичленные хелатные циклы.

Представляет интерес синтез и исследование комплексов карбоксилатов никеля(II) с различными анионами и с салицилгидразидом.

В настоящей работе описан синтез и ИК-спектры комплексов различных карбоксилатов: валерата (Val), бензоата (Benz), малеата (Mal), фумарата (Fum), фталата (Pht) никеля(II) с салицилгидразидом. Для комплекса $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$ (I) определена кристаллическая и молекулярная структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали салицилгидразид марки "х. ч.". Исходные карбоксилаты никеля(II) получали обменными реакциями хлорида никеля(II) с натриевыми солями соответствующих карбоновых кислот в водном растворе.

Синтез $[\text{NiL}_2]\text{Val}_2$ (II), $[\text{NiL}_3]\text{Benz}_2$ (III), $[\text{NiL}_3]\text{Pht} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV). Навеску 0.76 г салицилгидразида (0.005 моль) растворяли при нагревании до 60°C в 150 мл этанола и небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 30 мин добавляли 0.0025 моль мелкоизмельченного карбоксилата никеля(II). Выпавший осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали этанолом и сушили при 60°C до постоянной массы.

Синтез $[\text{NiL}_3]\text{Mal}$ (V) и $[\text{NiL}_3]\text{Fum}$ (VI). Навеску 3.04 г салицилгидразида (0.02 моль) растворяли при комнатной температуре в 40 мл ДМФА, затем небольшими порциями при перемешивании добавляли 0.01 моль мелкоизмельченного малеата или фумарата никеля(II) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Выпавший осадок отделяли с помощью фильтра Шотта, промывали этанолом и сушили до постоянной массы.

Для получения кристаллов более высокого качества соединения II–VI перекристаллизовывали из смеси этанола и воды (1 : 1). Для этого 0.5 г комплекса при нагревании и постоянном перемешивании растворяли в 25 мл указанной смеси растворителей, после получения однородного раствора его оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. Пригодные для PCA кри-

сталлы образовывались из соединения IV, но при этом был получен безводный комплекс I, что, очевидно, связано с действием этанола.

Элементный анализ на никель проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin–Elmer Optima 8000, на углерод, водород и азот – с помощью анализатора LECO Tru Spec CHN.

ИК-спектры регистрировали на приборе Perkin–Elmer Spectrum BX II FT-IR SYSTEM (Perkin–Elmer), образцы готовили в виде таблеток с KBr.

РСА. Кристаллографические и экспериментальные данные для комплекса I приведены в табл. 1. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов (SHELXL-97 [10]). Все атомы водорода помещены в рассчитанные позиции с фиксированными расстояниями O–H 0.82 Å, N–H(NH) 0.86 Å, N–H(NH₂) 0.90 Å. Гидроксоатом O(5) неупорядочен в двух вероятных позициях: O(5A) и O(5B).

Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре I приведены в табл. 2, геометрические параметры межмолекулярных водородных связей (ВС) – в табл. 3. Структурные характеристики I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2051088).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных химического анализа (табл. 4) видно, что для всех полученных соединений реализуется соотношение никель : салицилгидразид = 1 : 3, за исключением комплекса валерата никеля(II), для которого соотношение составляет 1 : 2. При взаимодействии валерата никеля(II) с бензгидразидом удалось получить только комплексы состава 1 : 2, тогда как для бензоата выделены комплексы 1 : 2 и 1 : 3 [11]. Наиболее вероятной причиной уменьшения числа координированных никелем молекул гидразидов являются, по-видимому, существенные стерические препятствия, обусловленные длинной углеродной цепочкой у валерат-аниона.

Присутствие воды именно в комплексе с фталат-анионом, очевидно, связано с большей гидрофильностью фталата, содержащего две гидрофильные карбоксигруппы. Большое число связанных молекул воды для фталатов ранее было подтверждено нами методом PCA на примере никотинамидных комплексов меди и кобальта. Так, для комплексов с соотношением металл : никотинамид = 1 : 2 в медном комплексе с валерат-анионом вода отсутствует [12], а во фталатном комплексе соотношение Cu : вода составляет 1 : 1.5 [13]. В комплексах кобальта с тем же соотношением металл : никотинамид = 1 : 2 для валерат-ани-

Таблица 1. Кристаллографические и экспериментальные данные для I

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$C_{29}H_{28}N_6NiO_{10}$
M	679.28
Цвет, габитус	Синий, блок
Размер кристалла, мм	$0.200 \times 0.100 \times 0.050$
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/c$
Параметры ячейки	
$a, \text{Å}$	20.114(3)
$b, \text{Å}$	16.606(2)
$c, \text{Å}$	20.335(2)
β , град	92.060(10)
$V, \text{Å}^3$	6787.5(15)
Z	8
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.329
$\mu_{\text{Мо}}, \text{мм}^{-1}$	1.356
$F(000)$	2816
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
T , К	293
Излучение, Å	Графитовый монохроматор, CuK_{α} , 1.54183
Метод сканирования	ω
Пределы сканирования по θ , град	4.04–69.94
Интервалы индексов	$-24 \leq h \leq 24, -20 \leq k \leq 20, -24 \leq l \leq 24$
Общее число рефлексов	24473
Число независимых рефлексов	6421 [$R(\text{int}) = 0.0310$]
Число уточняемых параметров	420
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2 (SHELXL-93)
$GOOF$ по F^2	1.061
$R_{hkl} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0444, wR_2 = 0.1240$
R_{hkl} (по всем данным)	$R_1 = 0.0636, wR_2 = 0.1358$
Коэффициент экстинкции	0.00016(3)
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e\text{Å}^{-3}$	0.453/–0.597

она одна молекула воды приходится на два атома кобальта [14], а для фталата соотношение $Co : \text{вода} = 1 : 6$ [15].

О близости строения гидратированного комплекса IV, полученного из фталата никеля(II), и безводных комплексов свидетельствует большая близость полос поглощения лиганда в ИК-спектрах всех комплексов (табл. 5), причем сдвиги полос салицилгидразида особенно похожи для бензоата и фталата – анионов ароматических кислот.

По данным РСА, моногидрат соединения IV $[\text{NiL}_3]\text{Pht} \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий комплексный катион $[\text{NiL}_3]^{2+}$ и противоион, при перекристаллиза-

ции теряет молекулу воды. Структурные единицы кристалла $[\text{NiL}_3]\text{Pht}$ – комплексные катионы $[\text{NiL}_3]^{2+}$ и анионы фталевой кислоты Pht^{2-} . Атом никеля *цис*-октаэдрически координирован тремя атомами кислорода и тремя атомами азота трех бидентатно-хелатных (O, N) лигандов L. Средняя длина связей Ni–O составляет $2.047 \pm 0.020 \text{ Å}$, Ni–N – $2.081 \pm 0.016 \text{ Å}$. При координации с атомом металла лигандов L замыкаются пятичленные хелатные циклы NiNNCO.

Комплексные катионы и противоионы фталевой кислоты объединены разветвленной системой межмолекулярных водородных связей (BC) N–H...O,

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре I

Связь	d , Å	Угол	ω , град
Ni(1)–O(1)	2.027(2)	O(1)Ni(1)O(3)	91.49(7)
Ni(1)–O(2)	2.056(2)	O(1)Ni(1)O(2)	91.53(7)
Ni(1)–O(3)	2.059(2)	O(3)Ni(1)O(2)	94.82(8)
Ni(1)–N(1)	2.067(2)	O(1)Ni(1)N(1)	93.17(8)
Ni(1)–N(5)	2.078(2)	O(3)Ni(1)N(1)	172.90(8)
Ni(1)–N(3)	2.097(2)	O(2)Ni(1)N(1)	79.70(8)
O(1)–C(1)	1.253(3)	O(1)Ni(1)N(5)	170.75(8)
C(8)–O(2)	1.255(3)	O(3)Ni(1)N(5)	79.27(8)
O(3)–C(15)	1.245(3)	O(2)Ni(1)N(5)	88.98(9)
O(4)–C(7)	1.351(3)	N(1)Ni(1)N(5)	96.01(9)
O(5A)–C(14)	1.421(6)	O(1)Ni(1)N(3)	79.27(7)
O(5B)–C(10)	1.481(8)	O(3)Ni(1)N(3)	91.63(8)
O(6)–C(17)	1.350(4)	O(2)Ni(1)N(3)	168.90(8)
N(1)–N(2)	1.416(3)	N(1)Ni(1)N(3)	94.51(9)
N(2)–C(8)	1.323(3)	N(5)Ni(1)N(3)	101.11(9)
N(3)–N(4)	1.414(3)	C(1)O(1)Ni(1)	113.49(15)
N(4)–C(1)	1.333(3)	C(8)O(2)Ni(1)	112.8(2)
N(5)–N(6)	1.412(3)	C(15)O(3)Ni(1)	113.4(2)
N(6)–C(15)	1.334(3)	N(2)N(1)Ni(1)	107.76(15)
		C(8)N(2)N(1)	118.1(2)
		N(4)N(3)Ni(1)	106.44(14)
		C(1)N(4)N(3)	117.8(2)
		N(6)N(5)Ni(1)	107.35(15)
		C(15)N(6)N(5)	118.5(2)
		O(1)C(1)N(4)	120.4(2)
		O(1)C(1)C(2)	120.2(2)
		N(4)C(1)C(2)	119.4(2)
		O(4)C(7)C(6)	121.8(3)
		O(2)C(8)N(2)	121.0(2)
		O(2)C(8)C(9)	120.3(3)
O(7)–C(22)	1.241(3)	N(2)C(8)C(9)	118.7(3)
O(8)–C(22)	1.261(3)	C(9)C(10)O(5B)	123.0(4)
O(9)–C(29)	1.260(3)	C(11)C(10)O(5B)	115.9(5)
O(10)–C(29)	1.228(4)	C(13)C(14)O(5A)	116.7(4)
		O(3)C(15)N(6)	120.2(2)
O(9)–C(29)	1.260(3)	O(3)C(15)C(16)	120.9(2)
O(10)–C(29)	1.228(4)	N(6)C(15)C(16)	118.9(2)
		O(6)C(17)C(18)	122.1(3)
		O(6)C(17)C(16)	118.2(2)
		O(7)C(22)O(8)	123.8(3)
		O(7)C(22)C(23)	118.0(2)
		O(8)C(22)C(23)	118.2(2)

O–H...O (табл. 3, рис. 1) двух троек NH₂- и NH- групп комплексного катиона, всех трех его гидроксогрупп OH (включая один из двух неупорядоченных в равновероятных позициях атом кислорода O5A) и всех четырех атомов кислорода аниона фталевой кислоты (N...O 2.624–2.909, 3.223 и 3.240 Å, O...O 2.538–2.574, 2.566 Å, H...O 1.72–2.18, 2.34 и 2.55 Å, углы NHO 128°–174°, OHO 141°, 165° и 178°).

Известна кристаллическая структура более десяти комплексов никеля(II) с производными основания Шиффа – салицилгидразида [16–22]. В 2019 г. определена кристаллическая структура четырех мооядерных комплексов подобного типа [9]: [NiL^I] (VII), [Ni(L^I–Py)] (VIII), [Ni(L^I–O)Lig] (Lig = Py (IX) и DMSO (X), L^I – ацетил-ацетон бис(салицилгидразон)). Лиганды (L^I)²⁻, (L^I–Py)²⁻, (L^I–O)²⁻ в структурах VII–X тетраден-татные (2N, 2O) *трис*-хелатные. При координации с атомами никеля лиганды L, L–Py, L–O замыкают два пятичленных металлоцикла NiN₂CO и один шестичленный NiNC₃N, сочлененный с двумя пятичленными хелатными кольцами по связям Ni–N. В *транс*-октаэдрических комплексах IX, X связи Ni–N(L) (2.021 ± 0.007 и 2.007 ± 0.005 Å) и Ni–O(L) (2.072 ± 0.014 и 2.036 ± 0.012 Å) сопоставимы по длине с аналогичными связями в исследованном *цис*-октаэдрическом комплексе I (см. выше, тогда как в двух *цис*-квадратных комплексах VII, VIII аналогичные связи существенно короче (Ni–N(L) 1.810 ± 0.003 и 1.805 ± 0.002 Å, Ni–O(L) 1.860 ± 0.004 и 1.844 ± 0.003 Å).

Во всех четырех структурах есть прочные внутримолекулярные ВС N–H...O в VII, O–H...N в VII–X между фенольными атомами кислорода и иминными атомами азота (N...O 2.550 ± 0.045, 2.601 ± 0.041, 2.550 ± 0.013 и 2.563 ± 0.009 Å соответственно в VII, VIII, IX и X).

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах салицилгидразида (L) и полученных комплексов II–VI (табл. 5) выполнено с учетом данных [1, 23–26]. Для салицилгидразида характерны разнообразные внутри- и межмолекулярные ВС. Согласно данным PCA [27], в кристаллической структуре гидразида *орто*-оксибензойной кислоты группы OH в *орто*-положении участвуют во внутримолекулярной ВС с атомом кислорода гидразидной карбоксигруппы, что приводит к образованию шестичленного H-кольца OHOC₃, смежного с ароматическим циклом через общую связь C–C. Кроме того, молекулы салицилгидразида попарно соединены межмолекулярными ВС N–H...N, в результате образуются центросимметричные димеры с центральным шестичленным H-циклом N₂HN₂H, включающим две межмолекулярные ВС. Отметим, что циклическая система с межмолекулярными ВС N–H...N характерна для гидразидкарбоновых кислот и найдена в од-

Таблица 3. Геометрические параметры межionных водородных связей в соединении I

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	<DHA, град
O(4)–H(4B)...O(9)#1	0.82	1.72	2.544(3)	178
O(6)–H(6C)...O(8)#2	0.82	1.77	2.574(3)	165
N(1)–H(1A)...O(7)#3	0.89	2.05	2.909(3)	161
N(5)–H(5B)...O(9)#3	0.89	2.03	2.896(3)	164
N(3)–H(3C)...O(4)#4	0.89	2.34	3.223(3)	174
O(5A)–H(5A)...O(2)	0.82	1.85	2.538(3)	141
N(1)–H(1B)...O(7)	0.89	2.12	2.910(3)	147
N(2)–H(2A)...O(5A)	0.86	2.02	2.676(5)	133
N(2)–H(2A)...O(10)	0.86	2.18	2.820(3)	131
N(3)–H(3B)...O(7)	0.89	2.55	3.240(3)	135
N(4)–H(4C)...O(4)	0.86	1.98	2.624(3)	131
N(6)–H(6B)...O(6)	0.86	2.01	2.638(3)	128

Симметричные преобразования эквивалентных атомов:

#1 $x, -y + 1, z - 0.5$; #2 $x + 0.5, y - 0.5, z$; #3 $-x + 1, -y + 1.2, -z + 1$; #4 $-x + 1, y, -z + 0.5$.**Таблица 4.** Данные химического анализа комплексов карбоксилатов никеля(II) с салицилгидразидом

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула
		Вычислено, %				
		C	H	N	Ni	
II	85	<u>50.60</u>	<u>6.29</u>	<u>10.00</u>	<u>10.80</u>	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ O ₈ Ni
		50.97	6.02	9.91	10.44	
III	83	<u>55.60</u>	<u>4.44</u>	<u>10.80</u>	<u>7.50</u>	C ₃₅ H ₃₄ N ₆ O ₁₀ Ni
		55.48	4.49	11.10	7.79	
IV	81	<u>49.55</u>	<u>4.60</u>	<u>12.00</u>	<u>8.29</u>	C ₂₉ H ₃₀ N ₆ O ₁₁ Ni
		49.93	4.30	12.05	8.46	
V	87	<u>47.49</u>	<u>4.46</u>	<u>13.50</u>	<u>9.01</u>	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ O ₁₀ Ni (малеат)
		47.69	4.13	13.35	9.38	
VI	82	<u>47.47</u>	<u>4.49</u>	<u>13.00</u>	<u>9.44</u>	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ O ₁₀ Ni (фумарат)
		47.69	4.13	13.35	9.38	

ном из изомеров 3-метил-4-фураксанкарбогидразида [28] (N...N 2.928 Å, угол NHN 153°) и в гидразиде никотиновой кислоты [29] (N...N 2.967 Å, угол NHN 168°). Н-цикл ОНОС₃ с участием *орто*-гидроксильного атома кислорода, найденного в структуре молекулы L, присутствует и в других производных ароматических кислот, например, в структуре 2,5-диацетилгидрохинона [30] (O...O 2.58 Å, H...O 1.87 Å, угол ОНО 145°). Из-за образования ВС в ИК-спектре кристаллического салицилгидразида частоты $\nu(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C=O})$ смещены в низкочастотную область. Поэтому следу-

ет сравнивать частоту $\nu(\text{C=O})$ (амид I) в ИК-спектрах синтезированных нами комплексов с частотой $\nu(\text{C=O})$ органических соединений в таких условиях, когда вероятность проявления и внутри-, и межмолекулярных ВС минимальна. В наибольшей степени этому соответствует газообразное состояние. По данным [31], в ИК-спектре газообразного салицилгидразида полоса $\nu(\text{C=O})$ фиксируется около 1660 см⁻¹. В ИК-спектрах синтезированных нами соединений никеля(II) по сравнению со спектром газообразной органической молекулы частота этой полосы по-

Таблица 5. Волновые числа (частоты, см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах салицилгидразида и его комплексов с карбоксилатами никеля(II)

Отнесение	L	[NiL ₂]Val ₂	[NiL ₃]Benz ₂	[NiL ₃]Pht · H ₂ O	[NiL ₃]Mal	[NiL ₃]Fum
$\nu(\text{NH} + \text{OH})$	3321, 3269, 3056	3277, 3180, 3068	3275	3283, 3230, 3130	3262, 3211	3220, 3075
$\nu(\text{C}-\text{H})$ аром. кольцо		—	3064	2990	2963	2963
$\nu(\text{C}=\text{O})$ амид I	1648	1642	1641	1643	1633	1647
$\delta(\text{NH}_2)$	—	1608	1607*	1607	1608	1608
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром. кольцо	1587, 1486	1493	1455	1492, 1455	1474*	1492
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ амид II	1533	1561*	1533	1562, 1543	1566	1567
$\delta(\text{OH})$	1366, 1353	1363	1384	1384	1389	1385
$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$ амид III	1301	1316	1316	1314	1308	1313
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCN})$	1178, 1153, 1135	1201, 1159, 1133	1207, 1134	1159, 1146, 1133	1152, 1129	1157, 1134
ν пульс. кольцо + $\rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1086, 1035, 964, 947, 882, 850, 823	1098, 1049, 1022, 902, 825	1099, 1070, 1049, 1025, 902, 860, 825	1099, 1083, 1051, 1030, 986, 903	1101, 1031, 901, 865, 834	1098, 1049, 1029, 901, 869, 826
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	665	662	663	663	662	663
$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{NCO})$	531	529	528	530	535	531
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1561*	1607*	1607	1566	1567
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		1414	1491	1492	1474*	1385
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$		147	116	115	92	182
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1568	1596	1560	1551	1560
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1417	1498	1405	1418	1393
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ исх. соль		151	98	155	133	167
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$		—4	18	—40	—41	15
pK кислоты		pK = 4.86	pK = 4.20	pK ₂ = 5.41	pK ₂ = 6.22	pK ₂ = 4.38

* В полосу вносят вклад колебания салицилгидразида и анионов.

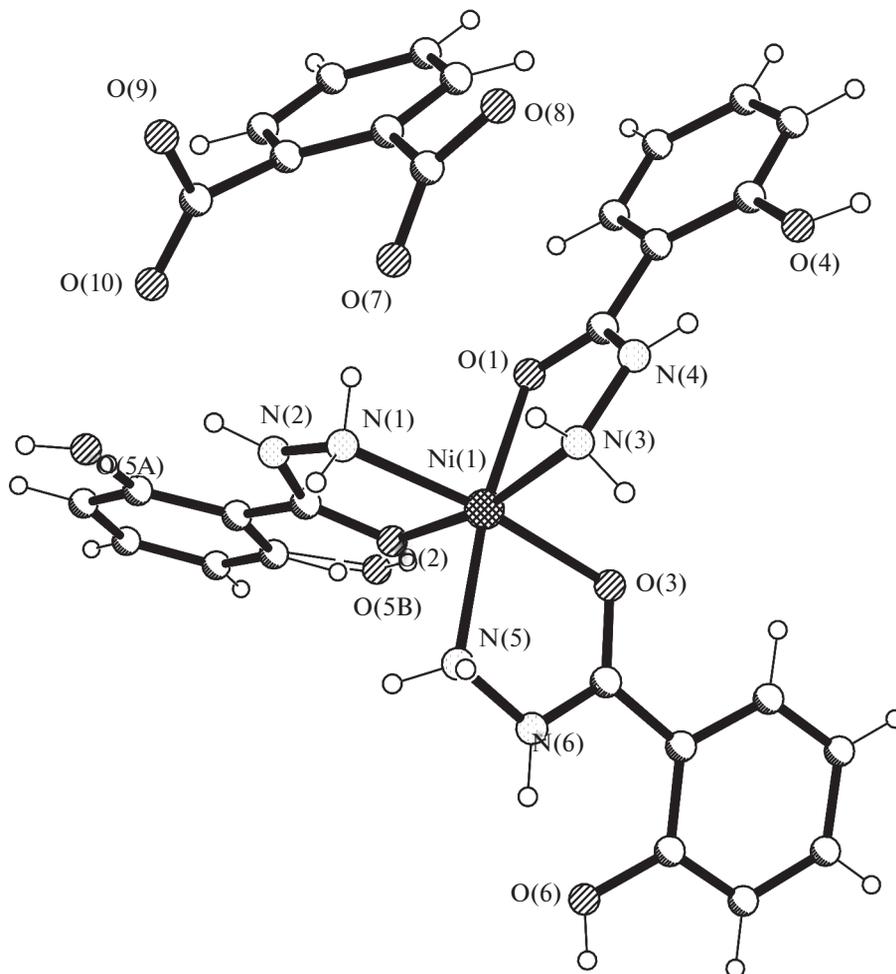


Рис. 1. Строение комплекса.

нижается на $13\text{--}27\text{ см}^{-1}$, что указывает на связь салицилгидразида с металлом через атом кислорода. Полосы амид II при 1533 см^{-1} (в основном $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$) и амид III (в основном $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$) при 1301 см^{-1} повышают свою частоту, кроме ИК-спектра комплекса с бензоат-анионом III. Триплет $\nu(\text{NH} + \text{OH})$ в спектрах комплексов с различными анионами ведет себя по-разному. Для бензоата III он превращается в синглет, для малеата V и фумарата VI — в дублет. Для валерата II и фталата IV сохраняется триплет, но при этом частоты полос при 3321 и 3269 см^{-1} понижаются, а при 3056 см^{-1} повышается. Описанное поведение полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных нами комплексов II–VI соответствует данным РСА о связывании салицилгидразида с участием гидразидной группы через атомы кислорода и азота с образованием пятичленного хелатного цикла.

Несмотря на то, что для изомерных малеат- и фумарат-солей брутто-формулы полученных со-

единений идентичны, метод ИК-спектроскопии позволяет успешно различать полученные координационные соединения. Согласно [25, 26], для *цис*- и *транс*-изомеров, каковыми являются малеиновая и фумаровая кислоты, наблюдаются довольно существенные различия полос поглощения деформационных колебаний связей С–Н. Плоское колебание $\delta(\text{CH})$ *цис*-двойной связи проявляется в области 1415 см^{-1} , для *транс*-двойной связи такие полосы не наблюдаются. В нашем случае малеатный комплекс отличается от фумаратного присутствием полосы при 1413 см^{-1} , отсутствующей в спектре фумаратного комплекса. Неплоское колебание $\delta(\text{CH})$ *цис*-двойной связи проявляется в области $730\text{--}675\text{ см}^{-1}$, а *транс*-двойной связи — около 965 см^{-1} . В нашем случае это соответствует наличию полосы при 697 см^{-1} для малеатного комплекса и при 987 см^{-1} для фумаратного комплекса. Имеются и существенные отличия в поведении полос поглощения карбоксигрупп малеат- и фумарат-анионов (табл. 5).

Для интерпретации координационного поведения карбоксигрупп в комплексах по данным ИК-спектроскопии наиболее удобной оказывается величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, представляющая собой разницу $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ комплекса и исходного карбоксилата, где параметр $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Значительные величины $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ характерны для монодентатно координированных карбоксилат-анионов, малые — для бидентатно координированных и внешне-сферных. Для всех полученных нами комплексов никеля(II) с салицилгидразидом $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ имеет небольшие положительные или даже отрицательные значения, что соответствует внешне-сферному характеру анионов, это подтверждают данные PCA для комплекса I ($[\text{NiL}_3]\text{Pht}$). В табл. 5 приведены значения рК кислот [32] для той формы аниона, в виде которой он входит в состав координационного соединения (рК для одноосновных кислот и рК₂ для двухосновных). Следует обратить внимание на тот факт, что величины $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ изменяются симбатно с изменением силы кислот, соответствующих изученным анионам. Это можно объяснить следующим образом. Уменьшение рК кислоты соответствует повышению ее способности к диссоциации и уменьшению ее склонности к ассоциации. В нашем случае поведение комплексного катиона подобно поведению протона при диссоциации кислоты. Следовательно, при прочих равных условиях (одинаковые комплексообразователь и лиганд) величину $\Delta\nu(\text{COO}^-)$, очевидно, можно в первом приближении считать мерой силы взаимодействия карбоксилат-аниона с комплексным катионом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Issa R.M., El-Shazly M.F., Iskander M.F. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 354. № 1–2. P. 90. <https://doi.org/10.1002/zaac.19673540118>
2. Salami H.A., Haruna A.U., Ezeala F.T., Salawu O.W. // Der Pharma Chem. 2015. V. 7. № 4. P. 261. <http://derpharmachemica.com/archive.html>
3. Присяжнюк А.И., Кокшарова Т.В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 1. С. 13.
4. Кокшарова Т.В., Курандо С.В., Стоянова И.В. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 60. [Koksharova T.V., Kurando S.V., Stoyanova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 1. P. 54.] <https://doi.org/10.1134/S107036321301009X>
5. Кокшарова Т.В., Гриценко И.С., Стоянова И.В. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 6. С. 901. [Koksharova T.V., Gritsenko I.S., Stoyanova I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 6. P. 862.] <https://doi.org/10.1134/S1070363206060041>
6. Кокшарова Т.В., Васалатий Т.Н., Полищук В.Е. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 11. С. 852. [Koksharova T.V., Vasalatii T.N., Polishchuk V.E. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 11. P. 790.] <https://doi.org/10.1023/b:ruco.0000003436.77280.ac>
7. Садиков Г.Г., Анцышклина А.С., Кокшарова Т.В. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 597. [Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V. et al. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 4. P. 528.] <https://doi.org/10.1134/S1063774512030170>
8. Сергиенко В.С., Кокшарова Т.В., Суражская М.Д., Скакун Т.С. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1146. [Sergienko V.S., Koksharova T.V., Surazhskaya M.D., Skakun T.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1171.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618090176>
9. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 176. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V., Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 50.] <https://doi.org/10.1134/S003602361402003X>
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
11. Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В., Стоянова И.В., Полищук А.А. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1714. [Koksharova T.V., Mandzii T.V., Stoyanova I.V., Polishchuk A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2361.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216100194>
12. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1671. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 10. P. 1571.] <https://doi.org/10.1134/S003602360610010X>
13. Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В., Анцышклина А.С. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 668. [Sadikov G.G., Koksharova T.V. // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 4. P. 631.] <https://doi.org/10.1134/S1063774508040135>
14. Садиков Г.Г., Анцышклина А.С., Кокшарова Т.В. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 847. [Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Koksharova T.V. et al. // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 5. P. 819.] <https://doi.org/10.1134/S1063774507050112>
15. Анцышклина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1379. [Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 8. P. 1310.] <https://doi.org/10.1134/S003602360908021X>
16. Laziz D., Beghidja C., Baali et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 497. P. 119085.
17. Cariery K.C., Curtin M.A., Clarce M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 4947.
18. Choi S., Delaney S., Orbai L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 5481.
19. Zhxhiong R., Lackner S., Akermann L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 3153.
20. Xiao-hua Cai, Bing Xie // Rev. Acc. 2015. V. 1. P. 184.

21. *Hutair M.O., Liu P.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 9909.
22. *Cho S.H., Kim J.Y., Kwak J., Chang S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5068.
23. *Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 3. P. 551. [https://doi.org/org/10.1016/0022-1902\[74\]80112-0](https://doi.org/org/10.1016/0022-1902[74]80112-0)
24. *Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 6. С. 1564.
25. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
26. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
27. *Кроль И.А., Агре В.М., Пангани В.С.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 194. [*Krol' I.A., Agre V.M., Pangani V.S.* // J. Struct. Chem. 1988. V. 29. № 2. P. 336.] <https://doi.org/org/10.1007/bf00748003>
28. *Callert M., Chiari G., Germain G., Viterbo D.* // Acta Crystallogr. 1973. V. 29B. P. 1618.
29. *Jensen L.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4663.
30. *Waisman E., Grabowski M.G., Steplen A., Cagler M.* // Cryst. Struct. Commun. 1978. V. 7. P. 232.
31. NIST [National Institute of Standards and Technology] Standard Reference Data Program Collection [C], 2009.
32. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 538.915

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ
ФУЛЛЕРЕНОВ C_{80} и Au_{42}

© 2021 г. Г. И. Миронов^{a, *}

^aМарийский государственный университет, пр-т Ленина, 1, Йошкар-Ола, 424000 Россия

*e-mail: mirgi@marsu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 10.06.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Электронная структура молекул икосаэдрических углеродного фуллера C_{80} и золотого фуллера Au_{42} изучена с помощью методов квантовой теории поля в рамках модели Хаббарда. Получены выражения для фурье-образов функции Грина, полюса которых определяют энергетический спектр рассматриваемой наносистемы. Энергетический спектр C_{80} исследован в сравнении со спектром фуллера C_{60} и золотого фуллера Au_{42} . Он свидетельствует о полупроводниковом состоянии и углеродного фуллера C_{80} , и золотого фуллера Au_{42} . Приведены плотности электронных состояний, пики которых соответствуют особенностям Ван Хофа. Приведены спектры оптического поглощения электрически нейтрального C_{80} , а также электрически нейтрального и отрицательно заряженного фуллера Au_{42} , энергия первого прямого оптического перехода иона золотого фуллера на Au_{42}^- равна 0.985 эВ.

Ключевые слова: золотой фуллерен, оптический переход, плотность электронных состояний, функция Грина, энергетический спектр

DOI: 10.31857/S0044457X2110010X

ВВЕДЕНИЕ

Высшие фуллерены из атомов больше C_{60} и C_{70} не могут производиться в промышленных масштабах в связи с трудностью их получения, возможное применение высших фуллеренов найдется только на уровне исследований [1]. Однако фуллерены C_{80} вызывают большой интерес, так как они представляют собой полые клетки, которые можно использовать для производства эндоэдральных металлофуллеренов [2]. Фуллерен C_{80} может иметь более тридцати тысяч изомеров, но лишь семь изомеров подчиняются правилу изолированных пентагонов [3]. Особое внимание C_{80} привлекает потому, что это первый высший фуллерен после C_{60} , один из изомеров которого имеет самую высокую симметрию усеченного икосаэдра I_h . Но в отличие от C_{60} , этот изомер не удается выделить в виде пустой клетки, изомер $C_{80}-I_h$ был выделен только в виде эндоэдрального металлофуллера [4–6]. Расчеты в рамках молекулярных орбиталей Хюккеля свидетельствуют о том, что фуллерен $C_{80}-I_h$ имеет четырехкратно вырожденную высшую занятую молекулярную орбиталь (НОМО), занятую двумя электронами, а также четырехкратно вырожденную низшую свободную

молекулярную орбиталь (ЛУМО) [3, 7, 8]. Считается, что фуллерен $C_{80}-I_h$ очень нестабилен из-за своей открытой электронной структуры. Но если $C_{80}-I_h$ заключает в себе несколько атомов металла или кластер и шесть электронов от металлических атомов перейдут на оболочку $C_{80}-I_h$, он будет формировать стабильную электронную структуру с замкнутой оболочкой для эндоэдрального металлофуллера на основе $C_{80}-I_h$ [5].

Интерес к исследованию $C_{80}-I_h$ вызван еще и тем, что золотой фуллерен Au_{42} имеет такую же идеальную икосаэдрическую структуру, он будто построен из углеродного фуллера $C_{80}-I_h$ в качестве шаблона. Фуллерен Au_{42} состоит из 12 вершин, 30 ребер и 20 треугольных граней. Каждое ребро имеет три атома золота, а каждая треугольная грань – шесть атомов Au [9–14].

Согласно [12–14], фуллерен Au_{42} характеризуется незначительной шириной энергетической щели между НОМО и ЛУМО, равной 0.4 эВ при использовании функционала BP86 [15] и 0.9 эВ при вычислениях методом V3LYP [16]. Орбиталь НОМО является пятикратно вырожденной, а ЛУМО – четырехкратно вырожденной, причем орбиталь НОМО полностью заполнена

десятью электронами. Если взять икосаэдрический фуллерен Au_{32} [17], то ширина зоны запрещенных энергий между LUMO и HOMO равна 1.7 и 2.5 эВ при вычислениях с функционалами BP86 и PBE0 соответственно [18]. Кратность вырождения орбиталей HOMO и LUMO равна четырем [17]. Поэтому был сделан вывод, что фуллерен Au_{42} не так химически стабилен, как фуллерен Au_{32} . В [9] подчеркивается, что фуллерен Au_{42} является стабильным, обсуждаются механизмы участия фуллерена Au_{42} в химических реакциях как катализатора. Отметим, что икосаэдрический фуллерен Au_{32} будто построен по шаблону углеродного икосаэдрического фуллерена C_{60} . Поэтому представляет интерес изучение электронной структуры $C_{80}-I_h$ и сравнение с электронной структурой как фуллерена Au_{42} , так и фуллерена C_{60} .

Целью настоящей работы является теоретическое изучение электронной структуры фуллерена из атомов углерода $C_{80}-I_h$ в сравнении с электронной структурой фуллерена $Au_{42}-I_h$ и фуллерена $C_{60}-I_h$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При образовании углеродных фуллеренов, когда волновые функции как σ -, так и π -электронов внешней электронной оболочки перекрываются, энергетические уровни π -электронов оказываются выше по сравнению с уровнями энергии σ -электронов. Основную роль в транспорте электронов от узла к соседнему узлу начинают играть π -электроны. Подсистема π -электронов оказывается частично локализованной и частично делокализованной, при этом наряду с собственной энергией ϵ π -электронов необходимо учитывать и энергию переноса электронов от узла к соседнему узлу, т.е. интеграл переноса B . Если π -электрон перескакивает на узел, где уже есть электрон с противоположно ориентированной проекцией спина, возникает необходимость учета энергии кулоновского отталкивания этих двух π -электронов U (кулоновского потенциала). А это означает, что подсистема π -электронов начинает вести себя в молекуле фуллерена как система с сильными корреляциями с учетом того, что по абсолютной величине кулоновский потенциал больше интеграла переноса. В начале XXI в. все больше исследователей приходит к мнению, что эксперименты по свойствам углеродных наносистем можно объяснить в рамках того, что подсистема π -электронов является системой с сильными корреляциями (например, [19, 20]). Отметим, что незадолго до появления статей [19, 20] в работах [21, 22] в рамках концепции сильнокоррелированных π -электронов были теоретически изучены струк-

турные элементы фуллерена C_{60} и фуллерен C_{24} , в которых удалось объяснить некоторые особенности свойств углеродных наносистем.

Гамильтониан модели рассматриваемой молекулы фуллерена из 80 атомов углерода (рис. 1) имеет вид [23, 24]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_0 = \epsilon \sum_{\sigma, f=1}^{80} n_{f\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} (a_{f\sigma}^+ a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^+ a_{f\sigma}), \quad (2)$$

$$\hat{V} = U \sum_{f=1}^{80} \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}, \quad (3)$$

где $a_{j\sigma}^+$, $a_{j\sigma}$ – фермиевские операторы рождения и уничтожения π -электронов на узле j ($j = f, l$) молекулы фуллерена с проекцией спина σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$).

$\hat{n}_{j\sigma} = a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}$ – оператор числа π -электронов. Как отмечено выше, ϵ – собственная энергия π -электрона, U – энергия кулоновского взаимодействия π -электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов на одной орбитали, $B_{fl} = B(f - l)$ – интеграл переноса π -электрона с узла на соседний узел молекулы фуллерена.

Уравнения движения для операторов рождения π -электронов в гейзенберговском представлении имеют вид ($\tau = it$ – мнимое время):

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_{1\uparrow}^+ &= \epsilon a_{1\uparrow}^+ + B(a_{2\uparrow}^+ + a_{5\uparrow}^+ + a_{9\uparrow}^+) + U \hat{n}_{1\downarrow} a_{1\uparrow}^+, \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\uparrow}^+ &= \epsilon a_{2\uparrow}^+ + B(a_{1\uparrow}^+ + a_{3\uparrow}^+ + a_{12\uparrow}^+) + U \hat{n}_{2\downarrow} a_{2\uparrow}^+, \\ &\dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{79\uparrow}^+ &= \epsilon a_{79\uparrow}^+ + B(a_{78\uparrow}^+ + a_{80\uparrow}^+ + a_{68\uparrow}^+) + U \hat{n}_{79\downarrow} a_{79\uparrow}^+, \\ \frac{d}{d\tau} a_{80\uparrow}^+ &= \epsilon a_{80\uparrow}^+ + B(a_{71\uparrow}^+ + a_{76\uparrow}^+ + a_{79\uparrow}^+) + U \hat{n}_{80\downarrow} a_{80\uparrow}^+. \end{aligned} \quad (4)$$

Система восьмидесяти операторных уравнений (4) решается в рамках приближения статических флуктуаций [25–27].

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ИКОСАЭДРИЧЕСКОМУ УГЛЕРОДНОМУ ФУЛЛЕРЕНУ C_{80} И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод решения систем дифференциальных уравнений типа (4), вычисления фурье-образа антикоммуляторной функции Грина применительно к нанокластерам достаточно подробно приведены в работах [25–27], поэтому сразу приведем формулу для фурье-образа антикоммуляторной функции Грина модели фуллерена $C_{80}-I_h$ для атома, окруженного двумя гексагонами и пентагоном (рис. 1):

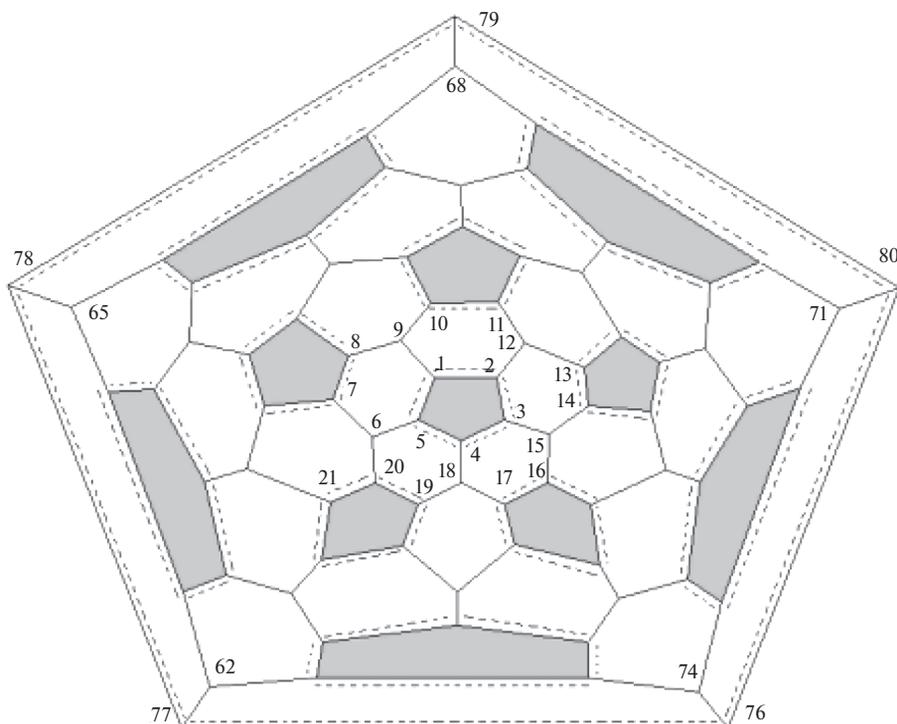


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля для модели углеродного фуллерена C₈₀-I_h.

$$\begin{aligned}
 \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0021}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.045B} + \frac{0.0667}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.618B} + \frac{0.0270}{E - \epsilon_{\alpha} - 0.277B} \right. \\
 & + \frac{0.0315}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.963B} + \frac{0.0086}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.248B} + \frac{0.0234}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.089B} + \\
 & + \frac{0.0241}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.234B} + \frac{0.0235}{E - \epsilon_{\alpha} + 0.726B} + \frac{0.0191}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.961B} + \\
 & + \frac{0.0089}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.039B} + \frac{0.0177}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.746B} + \frac{0.0268}{E - \epsilon_{\alpha} + 1.022B} + \\
 & + \frac{0.0315}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.508B} + \frac{0.0062}{E - \epsilon_{\alpha} - 3.045B} + \frac{0.0227}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.006B} + \\
 & + \frac{0.0236}{E - \epsilon_{\alpha} + 2.697B} + \frac{0.0187}{E - \epsilon_{\alpha} - 2.860B} + \frac{0.0351}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.477B} \\
 & \left. + \frac{0.0161}{E - \epsilon_{\alpha} - 1.420B} + \frac{0.0667}{E - \epsilon_{\alpha} - 0.618B} \right\}. \tag{5}
 \end{aligned}$$

Фурье-образ функции Грина для атома, окруженного тремя правильными шестиугольниками (рис. 1):

$$\text{В формулах (5) и (6)} \quad \epsilon_{\alpha} = \begin{cases} \epsilon, & \alpha = 1 \\ \epsilon + U, & \alpha = 2. \end{cases}$$

Отметим, что число слагаемых в формулах (5) и (6) различное, это означает, что на каких-то уровнях энергии вероятность нахождения π -

электронов равна нулю. Особенности гриновских функций (5) и (6) характеризуют энергетический спектр. Например, первое слагаемое в (5) свидетельствует о том, что на уровне энергии $\epsilon_{\alpha} - 1.045B$ π -электрон может находиться с вероятностью 0.0021, тогда как на этом же уровне энергии электрон на узле, окруженном только гексагонами, может быть обнаружен с большей вероятностью, равной 0.0186.

$$\begin{aligned}
 \langle\langle a_{9\uparrow}^+ | a_{9\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{0.0219}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.746B} + \frac{0.0292}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.697B} + \frac{0.0304}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.963B} \right. \\
 & + \frac{0.0445}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.022B} + \frac{0.0049}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.089B} + \frac{0.0491}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.248B} + \\
 & + \frac{0.0190}{E - \varepsilon_{\alpha} - 0.277B} + \frac{0.0482}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.039B} + \frac{0.0186}{E - \varepsilon_{\alpha} + 1.045B} + \\
 & + \frac{0.0518}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.420B} + \frac{0.0196}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.477B} + \frac{0.0064}{E - \varepsilon_{\alpha} - 3.045B} + \\
 & + \frac{0.0069}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.006B} + \frac{0.0278}{E - \varepsilon_{\alpha} + 2.234B} + \frac{0.0190}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.860B} + \\
 & \left. + \frac{0.0304}{E - \varepsilon_{\alpha} - 2.508B} + \frac{0.0296}{E - \varepsilon_{\alpha} + 0.726B} + \frac{0.0426}{E - \varepsilon_{\alpha} - 1.961B} \right\}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Спектры возможных значений энергии приведены на рис. 2а, 2б. На рис. 2а приведены уровни энергии для атома, граничащего с двумя гексагонами и одним пентагоном, при значениях параметров исследуемой системы $\varepsilon = -3.53$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $U = 7.06$ эВ, интеграл переноса электрона от атома к соседнему атому в случае, когда переход происходит между двумя гексагонами, взяли равным $1.03B$. На рис. 2б показан спектр для атома, граничащего с тремя гексагонами. В случае первого атома электроны могут располагаться на 40 уровнях энергии (20 верхних уровней энергии образуют верхнюю подзону Хаббарда, которая является некоторым аналогом зоны проводимости, 20 нижних уровней энергии образуют нижнюю подзону Хаббарда (аналог валентной зоны)). Числа слева от уровней энергии показывают следующее: например, в случае первого атома π -электрон на уровне энергии 3.258 эВ может находиться с вероятностью 0.027 , тогда как в случае девятого атома на этом же уровне энергии 3.258 эВ электрон может находиться с чуть меньшей вероятностью, равной 0.019 . На рис. 2а есть уровень энергии 5.116 эВ с вероятностью нахождения на нем π -электрона 0.067 , тогда как на рис. 2б такой уровень энергии отсутствует, следовательно, в случае девятого атома π -электрон на уровне энергии 5.116 эВ может находиться лишь с вероятностью, равной нулю.

Энергетический спектр молекулы $C_{80}-I_h$ с учетом кратностей вырождения, связанных с вероятностями нахождения электронов на соответствующих уровнях энергии, показан на рис. 3. На рис. 3 приведены значения орбитального квантового числа l , величины энергий в эВ и обозначения энергетических уровней. Степени вырождения соответствующих уровней энергии (размерности неприводимых представлений икосаэдрической группы) 1, 3, 3, 4 и 5 принято обозначать как a , t_1 , t_2 , g и h соответственно, этим обозначениям при-

писывается нижний индекс g , если соответствующее состояние является четным, или u , если соответствующее состояние является нечетным. Знания величин орбитального квантового числа и четности необходимы для объяснения оптических свойств икосаэдрических фуллеренов. Во-первых, оптические переходы разрешены, если при переходе электрона с одного занятого уровня на незанятый уровень энергии изменение величины орбитального квантового числа $\Delta l = \pm 1$, эти переходы являются наиболее интенсивными. Во-вторых, оптические переходы разрешены, согласно правилу Лапорта, в общем случае с изменением четности, переходы между состояниями с одинаковой четностью запрещены. Конечно, второе условие перехода является следствием первого условия оптического перехода, поскольку четность для состояния с орбитальным числом l равна $(-1)^l$, но выделение в явном виде целесообразно, так как во многих случаях оптические переходы объясняются только с помощью правила Лапорта. Но при этом необходимо учитывать, что переходы с $\Delta l = \pm 3$ характеризуются меньшей интенсивностью по сравнению с $\Delta l = \pm 1$, такие переходы являются “подавленными”.

Сравним вначале полученный спектр $C_{80}-I_h$ со спектром икосаэдрического фуллерена C_{60} , приведенным на рис. 3 в работе [26]. Валентная зона $C_{80}-I_h$ содержит 20 уровней энергии, валентная зона C_{60} состоит из 16 уровней энергии (если не учитывать различие в значениях интегралов переноса при переходе электронов между узлами, находящимися на границе пентагона и гексагона, и между узлами, находящимися на отрезке прямой, граничащей с двумя гексагонами, получится 15 уровней энергии). Семь нижних уровней нижней подзоны Хаббарда как в случае $C_{80}-I_h$, так и в случае C_{60} имеют одинаковое расположение. Все остальные уровни энергии нижней подзоны молекулы фуллерена C_{60} имеются и в случае фулле-

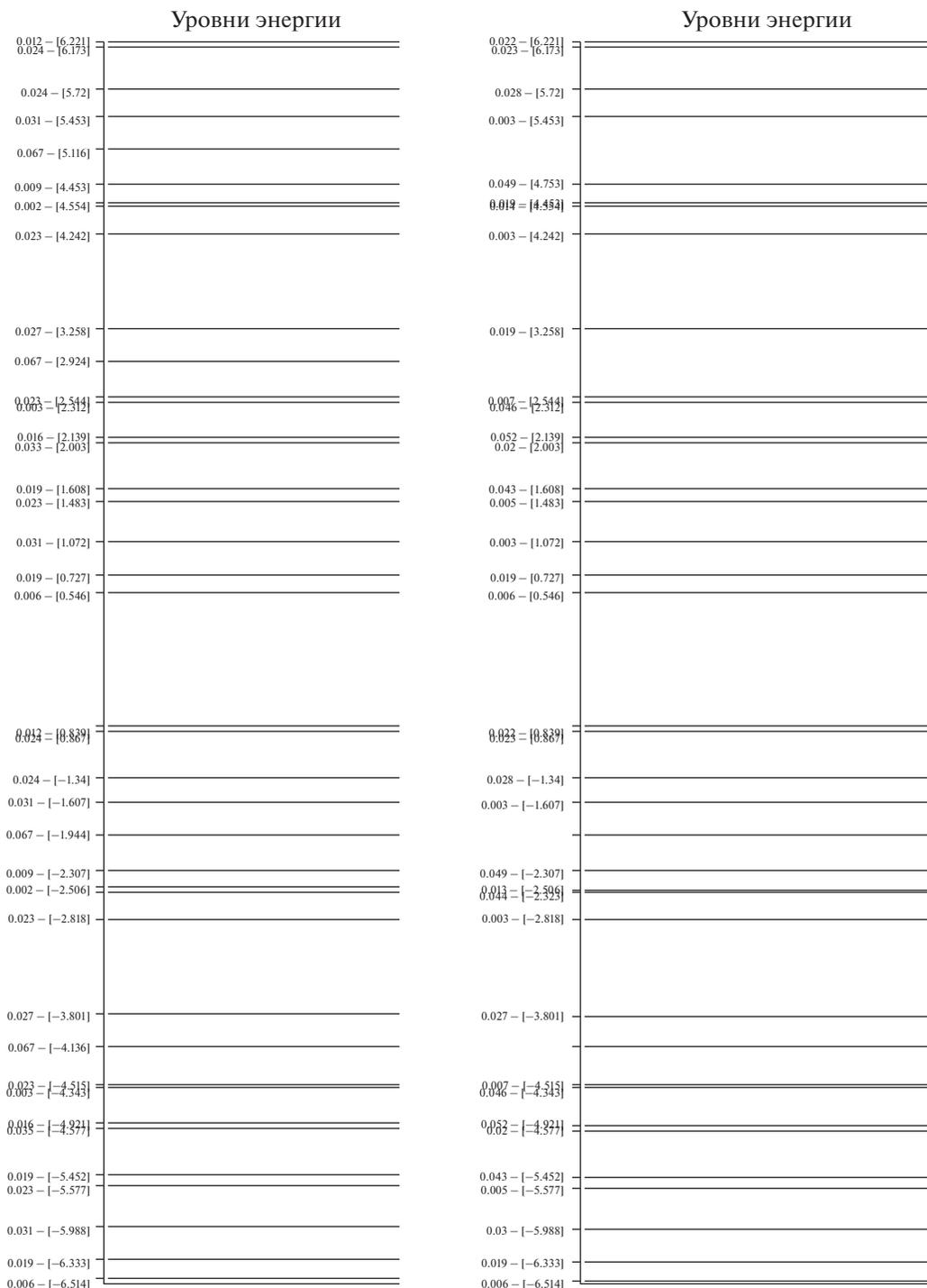


Рис. 2. Уровни энергии для атома 1 (а) и атома 9 при значении параметров модели $\epsilon = -\frac{U}{2}$, $B = -0.98$ эВ, $U = 7.06$ эВ (б).

рена $C_{80}-I_h$, в спектре $C_{80}-I_h$ имеются дополнительные четыре уровня при больших значениях орбитального числа. Верхний заполненный в основном состоянии уровень энергии и в том, и в другом случае является трехкратно вырожденным.

В работах [3, 7, 8] получено, что молекула $C_{80}-I_h$ имеет четырехкратно вырожденную НОМО, занятую двумя электронами (считается, что данная орбиталь помимо этих двух электронов может содержать еще шесть электронов в π -состоянии),

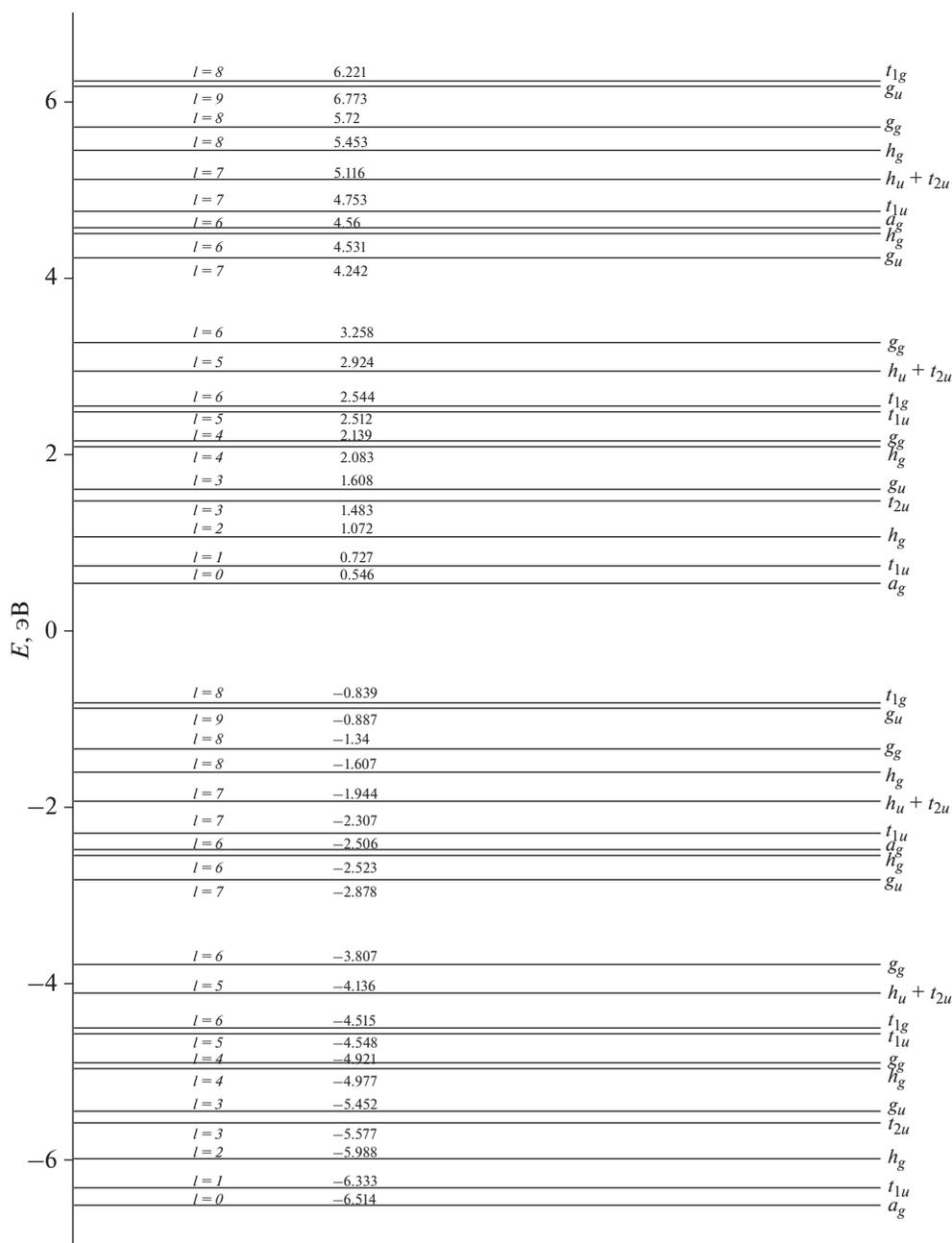


Рис. 3. Спектр молекулы фуллерена $C_{80}-I_h$ при значении параметров модели $U = 7.06$ эВ, $V = -0.98$ эВ, $\epsilon = -U/2$.

орбиталь LUMO также четырехкратно вырождена. Если на основании наших результатов допустить, что исследуемая система π -электронов является обычной фермиевской системой, то весь спектр был бы представлен нижней подзоной Хаббарда, нижние 11 уровней представляли бы валентную зону, верхние 9 уровней энергии этой подзоны образовали бы зону проводимости. Орбиталью НОМО был бы четырехкратно вырожденный уровень энергии g_g , орбиталью LUMO

был бы уровень энергии в состоянии g_u с кратностью вырождения четыре. Ширина щели между НОМО и LUMO была бы равна 0.983 эВ, в работе [6] для ширины щели получено значение 0.810 эВ, в статье [1] подчеркнута, что ширина щели равна 3.003 эВ.

Если теперь вернемся к тому, что система π -электронов является сильнокоррелированной, то получим, что в случае, когда на восемьдесят узлов фуллерена приходится восемьдесят π -электро-

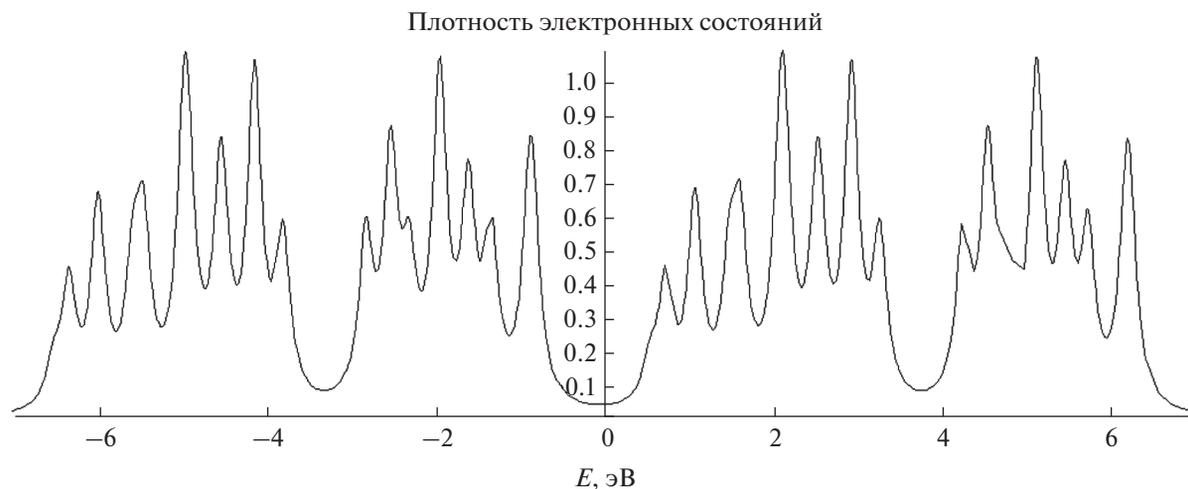


Рис. 4. Плотность состояния электронов при значениях параметров модели: $U = 7.06$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $\epsilon = -U/2$, $C = 0.1$ эВ.

нов, вся нижняя подзона Хаббарда будет занята электронами. Уровнем энергии НОМО будет самый верхний уровень энергии валентной зоны, т.е. трехкратно вырожденный уровень энергии t_{1u} с тремя электронами в основном состоянии. Роль LUMO играет самый нижний уровень зоны проводимости a_g , на этом уровне энергии может находиться один электрон. Ширина зоны запрещенных энергий равна 1.385 эВ, для сравнения отметим, что аналогичная ширина в фуллерене C_{60} равна 1.552 эВ [26], что согласуется с экспериментальным значением ширины щели фуллеренов C_{60} в твердой фазе ~ 1.5 эВ. Представляет практический интерес вопрос, насколько близко друг к другу, насколько плотно расположены уровни энергии в спектре энергий $C_{80}-I_h$. Ответ на этот вопрос дан на рис. 4 в виде зависимости плотности электронного состояния от энергии.

Пики плотности состояний электронов соответствуют особенностям Ван Хофа, которые связаны со спектром оптического поглощения. Следуя книге [28], отметим, что величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости, которая проявляется в виде перегиба графика правее нуля, и верхней сингулярностью валентной зоны является важнейшим параметром плотности состояний. В случае полупроводникового состояния наносистемы, как в нашем случае, этот параметр совпадает с минимальной оптической щелью. Есть только одна особенность, согласно которой уровнем НОМО является уровень энергии в состоянии t_{1g} , которое является четным, уровень LUMO a_g также описывает четное состояние, в этом случае, согласно правилу Лапорта, оптические переходы между

этими состояниями запрещены. При моделировании дельта-функции полуширину взяли равной 0.1 эВ, поэтому верхняя сингулярность валентной зоны соответствует и состоянию g_u , которое является нечетным. Поэтому минимальная энергетическая щель будет соответствовать переходу $g_u \rightarrow a_g$ с изменением орбитального квантового числа $\Delta l = 9$, тогда как переход $t_{1g} \rightarrow t_{1u}$ будет происходить с $\Delta l = 7$, как следствие, второй переход относительно интенсивнее, но только относительно, по-видимому, этими переходами можно пренебречь.

Теоретический спектр оптического поглощения нейтрального $C_{80}-I_h$ приведен на рис. 5. На графике приведены значения пиков поглощения, возле которых формируются полосы поглощения. Выше было отмечено, что в свободном состоянии молекула $C_{80}-I_h$ экспериментально не обнаружена, поэтому сравним наши результаты с результатами эксперимента по поглощению света эндодральным фуллереном $Gd_3N@C_{80}$ [29]. При интерпретации экспериментальных результатов в [29] исходят из того, что внедренный внутрь фуллерена кластер Gd_3N может отдать углеродному каркасу 6 электронов (2 электрона от каждого атома гадолиния) и этот переход позволит стабилизировать состояние НОМО углеродного каркаса $C_{80}-I_h$. Если по аналогии с работой [29] предположить, что электронная структура [29] при внедрении кластера Gd_3N практически не изменится, то качественно кривая поглощения на рис. 5 позволяет объяснить результаты по оптическому поглощению $Gd_3N@C_{80}$ в [29]. При этом возрастание интенсивности поглощения вблизи дли-

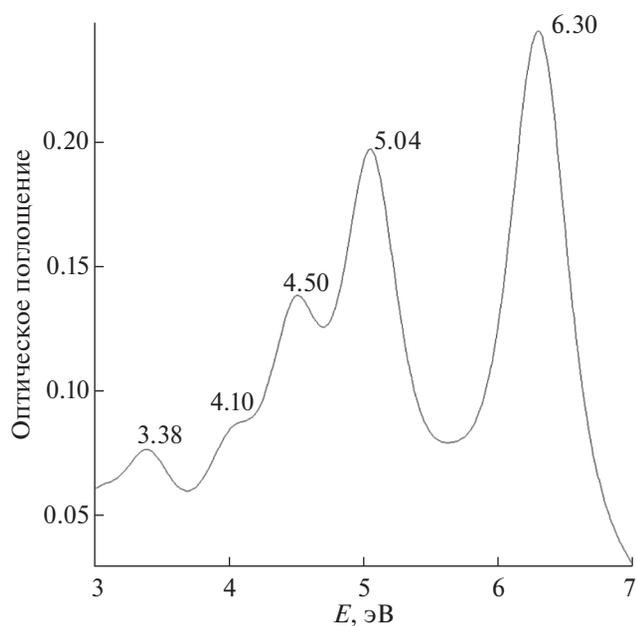


Рис. 5. Спектр оптического поглощения при значениях параметров: $U = 7.06$ эВ, $B = -0.98$ эВ, $\epsilon = -U/2$, $C = 0.25$ эВ.

ны волны электромагнитного излучения 200 нм со-

ответствует пику поглощения 6.3 эВ (см. рис. 1 в работе [29]). Достаточно полно можно объяснить и другие особенности спектра поглощения электромагнитного излучения исходя из того, что при переходе электронов от кластера Gd_3N к углеродному каркасу в зоне проводимости (верхней подзоне Хаббарда) появятся электроны, которые будут интенсивно поглощать энергию электромагнитного поля именно в инфракрасной области спектра, поскольку для них будет выполняться правило отбора при оптических переходах $\Delta l = \pm 1$. Ниже применительно к золотому фуллерену подробно покажем, как “лишний” электрон в каркасе фуллерена приводит к появлению полосы поглощения в ближней инфракрасной области спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ИКОСАЭДРИЧЕСКОМУ ФУЛЛЕРЕНУ Au_{42} И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Если в центрах гексагонов и пентагонов фуллерена $C_{80}-I_h$ мысленно поместить атомы золота, то мы получим икосаэдрический золотой фуллерен Au_{42} (рис. 6). Вычислив фурье-образы антикоммутирующей функции Грина для всех атомов, просуммировав все получившиеся функции Грина, получим следующее выражение для фурье-образа функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{\uparrow}^{\dagger} | a_{\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \sum_{n=1}^2 \left\{ \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 2.534B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 0.517B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n - 3.051B} \right. \\ & + \frac{3/84}{E - \epsilon_n + 2.3917B} + \frac{3/84}{E - \epsilon_n + 1.5211B} + \frac{3/84}{E - \epsilon_n - 1.1556B} + \\ & + \frac{3/84}{E - \epsilon_n - 4.7572B} + \frac{1/84}{E - \epsilon_n - 5.7417B} + \frac{1/84}{E - \epsilon_n + 1.7417B} \\ & \left. + \frac{4/84}{E - \epsilon_n - B} + \frac{4/84}{E - \epsilon_n + B} + \frac{5/84}{E - \epsilon_n + 2B} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

В формуле (7) $\epsilon_n = \begin{cases} \epsilon, & n = 1 \\ \epsilon + U, & n = 2. \end{cases}$

Значение числителя, например, для первой дроби $5/84 = 5/(2 \cdot 42)$ читается следующим образом: 5 – это кратность вырождения уровня энергии $\epsilon_n - 2.534B$, 2 – число возможных значений проекции спина электрона на ось oz , 42 – общее количество узлов в молекуле фуллерена Au_{42} .

Полюса функции Грина описывают энергетический спектр электронов, он приведен на рис. 7 при следующих значениях параметров $\epsilon = -2.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $U = 8.85$ эВ, значение для собственной энергии электрона ϵ получено из ре-

шения уравнения на химпотенциал для молекулы Au_{42} . На рисунке над или под линиями, в некоторых случаях прямо на линиях, приведены значения энергии в эВ, значения орбитального квантового числа l , кратности вырождения уровней энергии, с правой стороны приведены обозначения состояний.

Сравним вначале энергетические спектры икосаэдрических фуллеренов Au_{42} и C_{80} . Несмотря на то, что атомы в золотом и углеродном фуллеренах окружены разным числом соседних атомов, восемь нижних уровней энергии в пределах как валентной зоны, так и зоны проводимости расположены одинаково, в этом смысле общего у

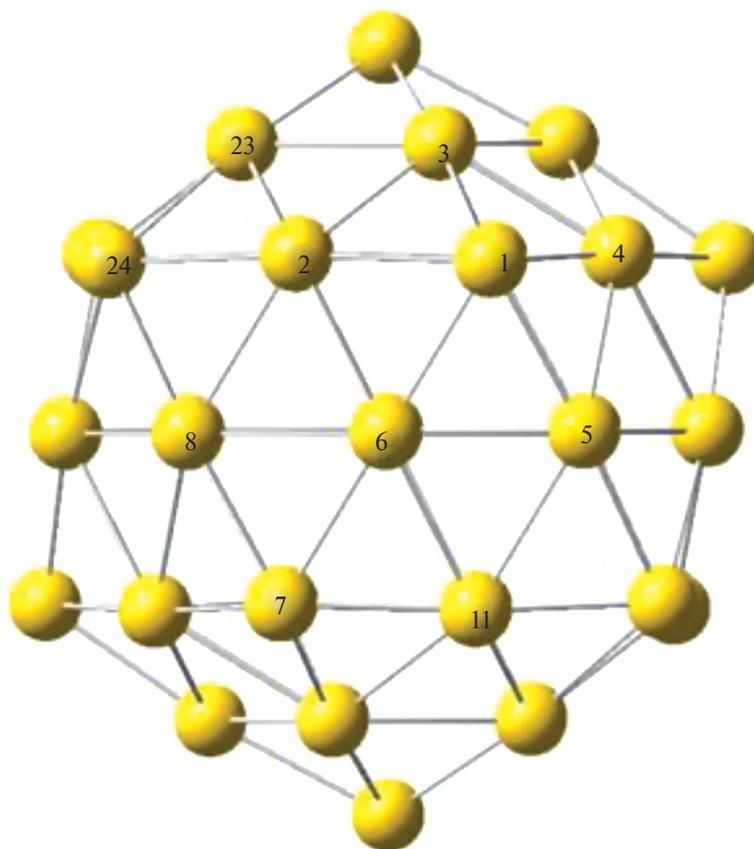


Рис. 6. Модель золотого икосаэдрического фуллерена Au_{42} .

молекул Au_{42} и C_{80} даже больше, чем у икосаэдрических углеродных фуллеренов C_{60} и C_{80} . Все остальные (лежащие выше) уровни энергии фуллерена Au_{42} присутствуют и в случае $C_{80}-I_h$, отличие только в случае однократно занятых уровней энергии: если в случае $Au_{42}-I_h$ имеется состояние a_u с орбитальным квантовым числом $l = 5$, то в случае $C_{80}-I_h$ имеется состояние a_g с $l = 6$.

Сравним теперь энергетический спектр Au_{42} с ранее полученными результатами в рамках теории функционала плотности (DFT). В статье [12] подчеркнуто, что фуллерен Au_{42} имеет “скромную щель” между НОМО и LUMO, равную 0.4 эВ при BP86- и 0.9 эВ при B3LYP-вычислениях. В статье [30] методом функционала релятивистской плотности получено, что ширина щели между НОМО и LUMO составляет 0.417 эВ, отмечено, что “этот результат близок к расчетным результатам [12]”. Согласно [12], НОМО имеет кратность вырождения 5, а LUMO – кратность вырождения 4. Из анализа табл. 1 (стр. 3698 работы [12]) следует, что НОМО является орбиталь h_g с десятью электронами, LUMO – орбиталь g_g . Конфигурацию занятых электронами в основном состоянии

орбиталей можно записать в виде $(a_g)^2 (t_{1u})^6 (h_g)^{10} (t_{2u})^6 (g_u)^8 (h_g)^{10}$ – 42 электрона занимают 6 нижних орбиталей. Если исходить из такого предположения, то ширина щели между НОМО и LUMO, согласно спектру на рис. 7, была бы равна 0.483 эВ.

На самом деле не так все просто. Дело в том, что рассматриваемая нами наносистема в виде фуллерена Au_{42} является сильнокоррелированной системой. Особенность такой системы заключается в том, что нижняя подзона Хаббарда в основном состоянии должна быть заполнена полностью, если на 42 узла молекулы Au_{42} приходятся 42 электрона. Отсюда следует вывод, что НОМО – пятикратно вырожденный уровень энергии h_u нижней подзоны Хаббарда, LUMO – однократно вырожденный нижний уровень энергии a_g верхней подзоны, ширина щели зоны запрещенных энергий равна 0.574 эВ. Фуллерен Au_{42} находится в полупроводниковом состоянии, как и молекулы фуллерена $Au_{16}-Au_{20}$ [30] и одностенные нанотрубки из атомов золота малых размеров [31–34].

Представляет интерес посмотреть, как плотно расположены уровни энергии на энергетическом

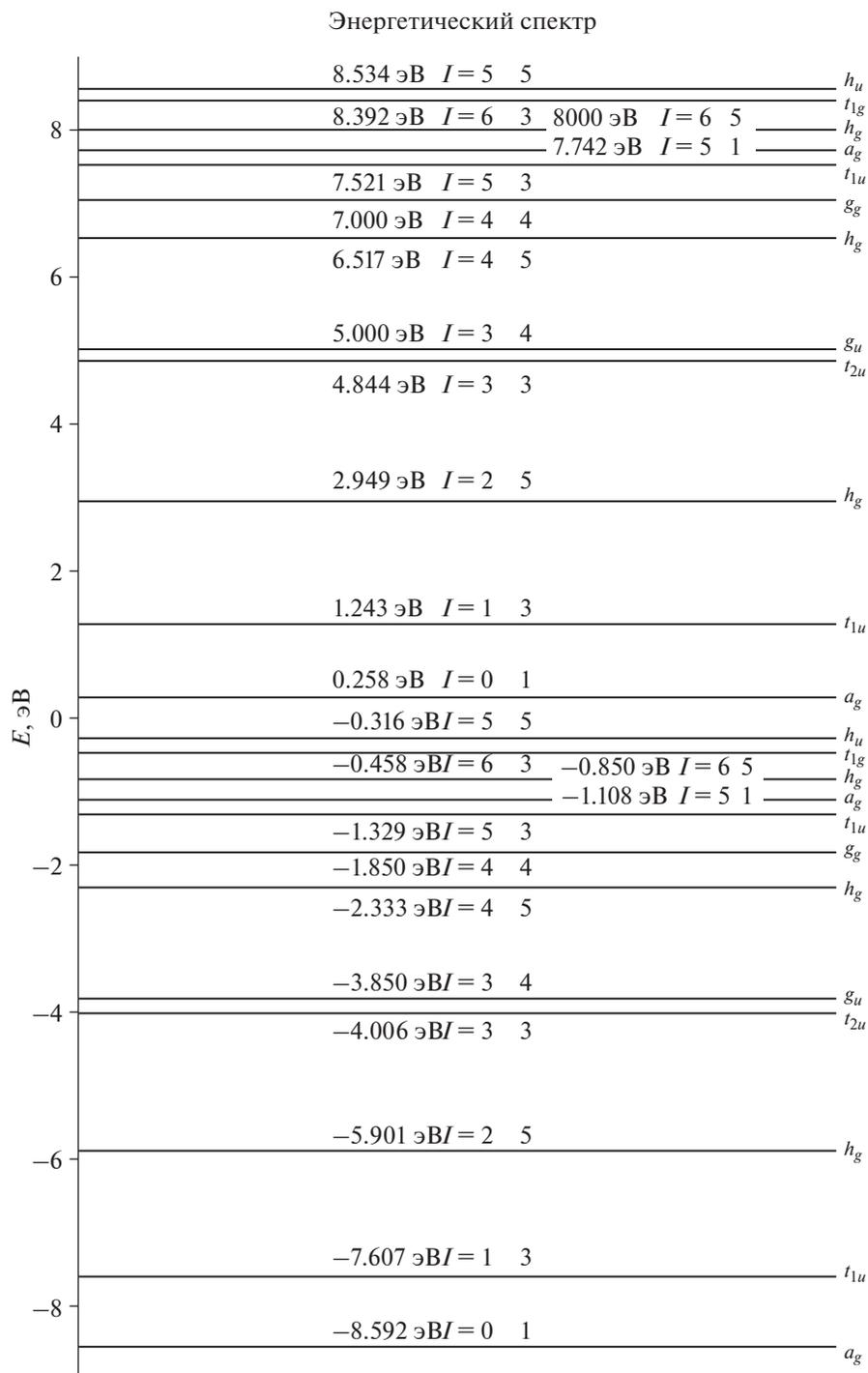


Рис. 7. Энергетический спектр молекулы фуллерена Au_{42} при следующих значениях параметров: $\epsilon = -2.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $U = 8.85$ эВ.

спектре фуллерена Au_{42} . Имея функцию Грина (7), можно вычислить плотность состояний электронов, она представлена на рис. 8. При моделировании полуширина C взята равной 0.15 эВ. Пики плотности состояний электронов соответству-

ют сингулярностям Ван Хофа. Величина энергетической щели между нижней сингулярностью зоны проводимости и верхней сингулярностью валентной зоны является важным параметром плотности состояний электронов и в случае полупроводников совпадает с минимальной оп-

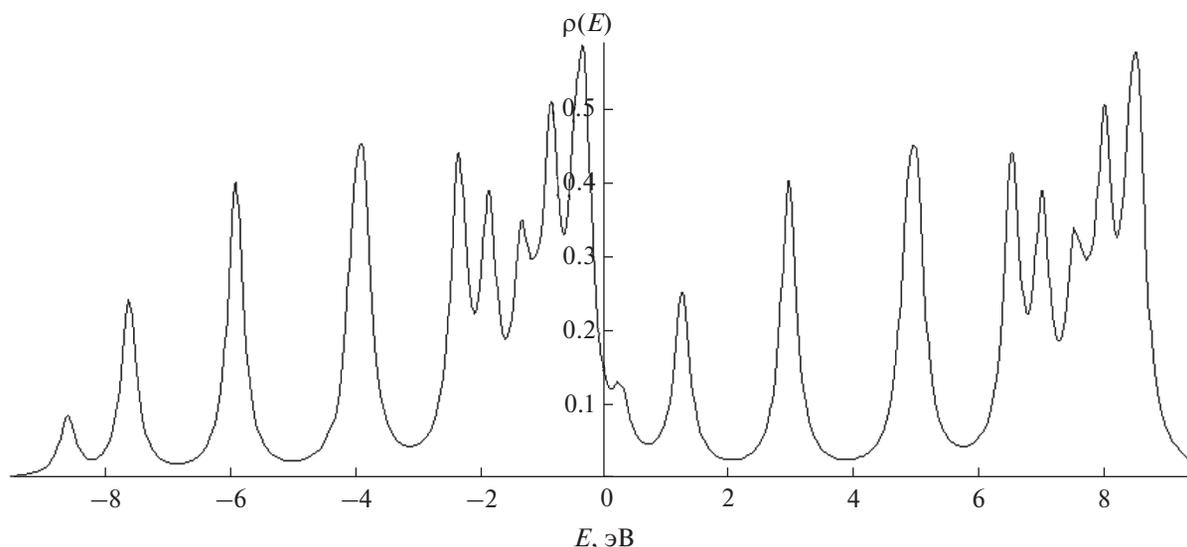


Рис. 8. Плотность состояния электронов в произвольных единицах при следующих значениях параметров: $U = 8.85$ эВ, $B = 1$ эВ, $\epsilon = -2.85$ эВ, $C = 0.15$ эВ.

тической щелью [35–40]. Анализ графика на рис. 8 показывает, что плотность состояний больше в области НОМО–НОМО-3 зоны валентных электронов (вблизи фермиевской энергии) и меньше в области LUMO–LUMO + 1 зоны проводимости.

На рис. 9 приведен спектр оптического поглощения золотого фуллера Au_{42} . На графике приведены значения энергий в эВ, соответствующие пикам, вблизи которых формируются полосы оптического поглощения.

На рис. 10 приведена часть спектра поглощения для электрически отрицательно заряженного иона Au_{42}^- , находящегося левее спектра на рис. 6. При этом для плотностей оптического поглощения дополнительно появятся полосы поглощения вблизи значений энергий 0.985 и 1.677 эВ, которые по сравнению с полосами поглощения нейтрального фуллера Au_{42} смещены в сторону инфракрасной области спектра, полосы находятся в ближней инфракрасной области спектра.

Значительный интерес для прикладных целей вызывает оптическое поглощение в ближней инфракрасной области спектра. Дело в том, что излучение, соответствующее ближней инфракрасной области, пронизывает мягкие ткани и кровь живого организма, например человека, без сильного поглощения ими излучения [41, 42]. Эксперименты свидетельствуют, что золотые фуллерены, в общем случае полые золотые клетки, при внедрении в организм аккумулируются на поверхности раковых клеток, сродство золотых фуллеренов к раковым клеткам выше сродства к здоровым клеткам [43–45]. Если после аккумуляции золотых фуллеренов на клетках злокаче-

ственной опухоли, например в случае breast cancer, произвести инфракрасное излучение, то волны, соответствующие резонансным пикам слева, легко пройдут через мягкие ткани и кровеносные сосуды и достигнут золотых фуллеренов, внедренных в организм. После поглощения инфракрасного излучения фуллереном излучение преобразуется в тепло, передающееся окружающим клеткам живой ткани, которые быстро нагреваются и расширяются, что приводит к формированию звуковой волны в ультразвуковой части спектра. Сверхчувствительные ультразвуковые приемники фиксируют эту волну. В итоге на экране компьютера фотоакустического томографа возникнет высококонтрастное изображение злокачественной опухоли. Так, с помощью золотых фуллеренов можно произвести фотоакустическую визуализацию злокачественного новообразования. Фотоакустическая визуализация с помощью золотых фуллеренов как контрастных агентов является методом, который может помочь обнаружить опухоли на ранней стадии заболевания, что очень важно, поскольку развитие ракового заболевания происходит очень быстро.

Следовательно, исследуемые фуллерены из атомов Au можно использовать как новый класс материалов для получения контрастных улучшений при диагностике раковых заболеваний на ранних стадиях. После обнаружения заболевания эти же ионы фуллера из атомов золота можно использовать при лечении заболевания. Направив инфракрасный лазер к месту локализации недоброкачественного новообразования, вызываем поглощение инфракрасного излучения золотыми фуллеренами. Вследствие безызлучательной ре-

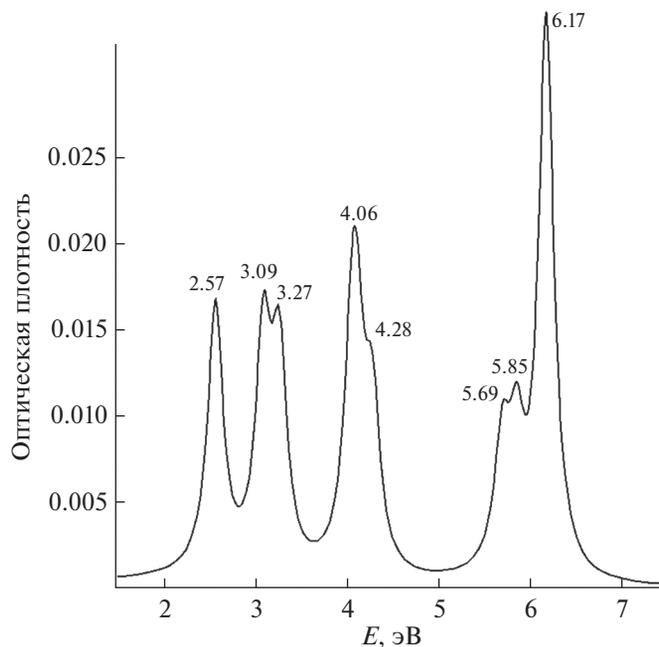


Рис. 9. Спектр оптического поглощения молекулы золотого фуллерена Au_{42} при следующих значениях параметров: $U = 8.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $\epsilon = -2.85$ эВ, $C = 0.15$ эВ.

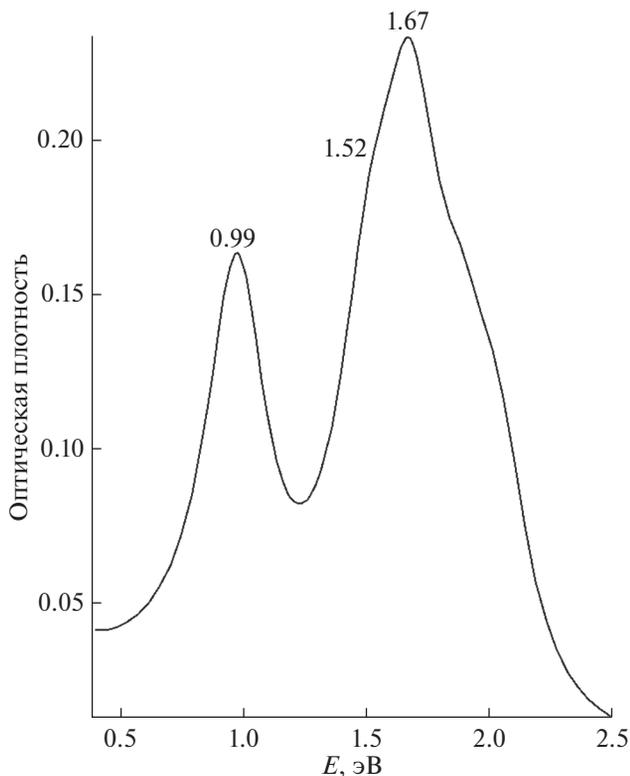


Рис. 10. Спектр оптического поглощения молекулы иона золотого фуллерена Au_{42}^- при следующих значениях параметров: $U = 8.85$ эВ, $B = -1$ эВ, $\epsilon = -2.95$ эВ, $C = 0.15$ эВ.

лаксации электронов фуллерен нагревается и нагревает клетки опухоли, при локальной температуре выше 42°C раковые клетки начинают разлагаться с последующим исчезновением недоброкачественного новообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием разработанных ранее квантово-полевых методов изучена электронная структура двух близких по геометрии кластеров-фуллеренов, одного золотого и одного углеродного, в обоих случаях с симметрией икосаэдра. Приведены теоретические спектры элементарных возбуждений, плотности состояний электронов, а также спектры оптического поглощения электрически нейтральных и отрицательно заряженных фуллеренов. Спектр оптического поглощения отрицательно заряженного золотого фуллерена свидетельствует о наличии поглощения электромагнитных волн в ближней инфракрасной области спектра, появление которого до этого связывалось с поверхностным плазмонным резонансом [46]. Отмечено возможное биомедицинское применение изученного золотого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rios C., Salcedo R.* // *Molecules*. 2012. V. 17. № 12. P. 14588.
2. *Yamada M., Akasaka T., Nagase S.* // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. № 1. P. 92.

3. *Khamatgalimov A., Kovalenko V.I.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 7. P. 599.
4. *Krause M., Dunsh. L.* // ChemPhysChem. 2004. V. 5. № 9. P. 1445.
5. *Wang T., Wang C.* // Acc. Chem. Resh. 2014. V. 47. № 2. P. 450.
6. *Song X., Hu J., Wang S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 48. P. 32647.
7. *Furche F., Ahlrichs R.* // J. Chem. Rev. 2001. V. 114. № 23. P. 10362.
8. *Fu W.J., Zhang J.Y., Fuhrer T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9741.
9. *Zhang X., Wang S., Liu Y. et al.* // APL Materials. 2017. V. 5. № 5. P. 053501.
10. *Gruene P., Rayner D.M., Redlich B. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5889. P. 674.
11. *Baletto F., Ferrando R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 28256.
12. *Gao Y., Zeng C.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 45. P. 3698.
13. *Wang J., Ning H., Ma Q. et al.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 13. P. 134705.
14. *Wang D., Sun X., Shen H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457. № 4. P. 366.
15. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
16. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
17. *Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 20. P. 2678.
18. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Rev. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
19. *Wang Z., Psiachos D., Badilla R.F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 9. P. 095009.
20. *Bunder J.E., Hill J.M.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 15. P. 153406.
21. *Миронов Г.И.* // ФТТ. 2007. Т. 49. № 3. С. 527. [*Mironov G.I.* // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 552.] <https://doi.org/10.1134/S1063783407030316>
22. *Изергин Э.Д., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2007. Т. 33. № 12. С. 1365. [*Izergin E.D., Mironov G.I.* // Low Temper. Phys. 2007. V. 33. P. 1038.] <https://doi.org/10.1063/1.2747088>
23. *Hubbard J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 276. № 1365. P. 238.
24. *Shubin S.P., Wonsowskii S.V.* // Proc. Roy. Soc. A. 1934. V. 145. № 854. P. 159.
25. *Миронов Г.И.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 72. [*Mironov G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 66.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010114>
26. *Миронов Г.И.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1064. [*Mironov G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1257.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100097>
27. *Миронов Г.И.* // ФММ. 2008. Т. 105. № 4. С. 355. [*Mironov G.I.* // Phys. Metals Metallogr. 2008. V. 105. P. 327.] <https://doi.org/10.1134/S0031918X08040030>
28. *Дьячков П.Н.* // Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
29. *Burke B.G., Chan J., Williams K.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 11. P. 115423.
30. *Ning H., Wang J., Ma Q.-M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. № 5. P. 696.
31. *Миронов Г.И.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 6. С. 1204. [*Mironov G.I.* // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. P. 1154.] <https://doi.org/10.1134/S106378341906012X>
32. *Филиппова Е.Р., Миронов Г.И.* // ФНТ. 2011. Т. 37. № 6. С. 644. [*Filippova E.R., Mironov G.I.* // Low Temper. Phys. 2011. V. 37. P. 511.] <https://doi.org/10.1063/1.3622628>
33. *Миронов Г.И., Филиппова Е.Р.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 8. С. 1600. [*Mironov G.I., Filippova E.R.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 1709.] <https://doi.org/10.1134/S1063783412080215>
34. *Миронов Г.И., Филиппова Е.Р.* // ФММ. 2012. Т. 113. № 1. С. 11. [*Mironov G.I., Filippova E.R.* // Phys. Metals Metallogr. 2012. V. 113. P. 9.] <https://doi.org/10.1134/S0031918X12010085>
35. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1045. [*D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 947.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615080070>
36. *Хорошавин Л.О., Краснов Д.О., Дьячков П.Н., Кольцова Э.М.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 800. [*Khoroshavin L.O., Krasnov D.O., D'yachkov P.N., Kol'tsova E.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 783.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060110>
37. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60. [*D'yachkov P.O.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 55.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010072>
38. *Дьячков П.Н., Дьячков Е.П.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1073. [*D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1196.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620070074>
39. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1522. [*D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1735.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110042>
40. *Дьячков П.Н., Дьячков Е.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 364. [*D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 367.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621030074>
41. *Lee J., Chatterjee D.K., Lee M.H., Krishnan S.* // Cancer Lett. 2014. V. 347. № 1. P. 46.
42. *Hainfeld J.F., Lin L., Slatkin D.N. et al.* // Nanomedicine. 2014. V. 10. № 8. P. 1609.
43. *Xia Y., Li W., Cobley C. et al.* // Accounts Chem. Res. 2011. V. 44. № 10. P. 914.
44. *Pang B., Yang X., Xia Y.* // Nanomedicine. 2016. V. 11. № 13. P. 1715.
45. *Cuo J., Rahme K., He Y. et al.* // Int. J. Nanomedicine. 2017. V. 12. № 8. P. 6131.
46. *Li W., Brown P.K., Wang L.V., Xia Y.* // Contrast Media Mol. Imaging. 2011. V. 6. № 1. P. 370.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

© 2021 г. А. В. Гуськов^{a, *}, П. Г. Гагарин^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Тюрин^a, К. С. Гавричев^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Гафнат самария со структурой пирохлора синтезирован обратным осаждением с конечным отжигом образца при 1823 К и идентифицирован с помощью рентгенофазового и химического анализа, а также электронной микроскопии. Методами релаксационной и адиабатической калориметрии выполнены измерения молярной теплоемкости в интервале температур 4–347 К и рассчитаны температурные зависимости энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса. Определен общий вид аномалии Шоттки в области низких температур.

Ключевые слова: гафнат самария, пирохлоры, калориметрия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X2110007X

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных соединений лантаноидов пирохлоры $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) выделяются высокой химической стойкостью и отсутствием фазовых переходов вплоть до температур разупорядочения и превращения в дефектный флюорит при 1800–2700 К [1–4]. Эти свойства и относительно низкая теплопроводность [5] вызывают интерес исследователей к пирохлорам $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ как веществам, перспективным для разработки керамических материалов для термобарьерных (Thermal Barrier Coatings, ТВС) и коррозионно-защитных (Environmental Barrier Coatings, ЕВС) покрытий для газотурбинных энергетических установок [6–9]. Эти вещества могут применяться также в качестве компонентов твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) [10, 11], сцинтилляторов [12–14], диэлектриков [15] и др. Устойчивость к ионизирующему излучению позволяет использовать их в атомной промышленности [16, 17]. Практическое применение требует исследований совместности этих веществ с другими материалами и коррозионно-активными средами, что представляется объемной и затратной задачей, существенно ограничить которую можно с помощью математического моделирования фазовых и химических процессов [8]. Это возможно в том случае, если известны термодинамические функции и энтальпии образования участвующих в процессах веществ.

Одним из перспективных двойных оксидов со структурой пирохлора является гафнат самария

$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Образование гафната самария со структурой пирохлора ($Fd3m$) и его разупорядочение при высоких температурах с переходом в структурный тип дефектного флюорита ($Fm3m$) впервые были обнаружены в работе [18]. Более детальные исследования системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ [19] подтвердили существование пирохлора $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в широкой концентрационной области (22–43 мол. % Sm_2O_3 при 1550–2573 К). Определена зависимость параметра флюоритной ячейки (или 1/2 параметра пирохлорной ячейки) от состава: a (Å) = 5.128 + 0.0045 x (15 < x < 40, x – мол. % сесквиоксида самария в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$). Установлено [20], что параметр кристаллической решетки стехиометрического гафната самария равен 10.556 Å, область гомогенности при температуре 2373 К составляет 31–38 мол. % Sm_2O_3 и параметр решетки a в области гомогенности изменяется от 10.506 до 10.628 Å соответственно. По данным [21], параметр решетки стехиометрического $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ равен 10.568 Å и энтальпия образования

из элементов ΔH_f° (298.15 К) = –4139.2 кДж моль^{–1}. Необходимо отметить, что гафнат самария, как и другие цирконаты и гафнаты лантаноидов, способен образовывать наноразмерную метастабильную низкотемпературную фазу со структурой разупорядоченного флюорита ($Fm3m$), которая в результате отжига при температурах выше 1300–1800 К необратимо превращается в кристаллическую устойчивую фазу структурного типа пирохлора ($Fd3m$) [22–24], пригодную для термодинамических исследований. Термодинамиче-

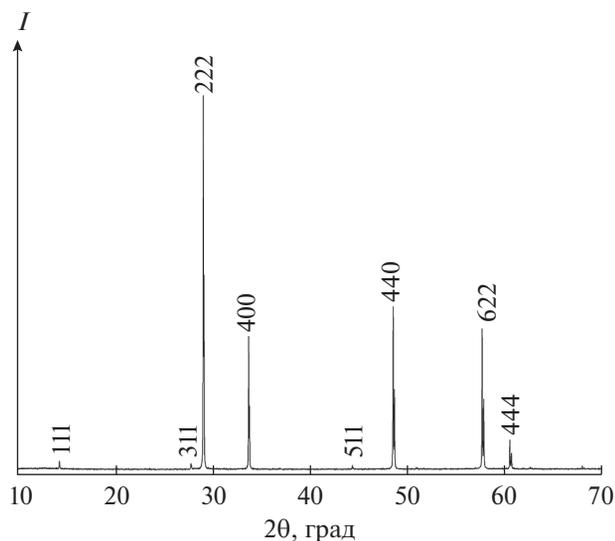


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Структурный тип пирохлора ($Fd3m$), $a = 10.580 \text{ \AA}$.

ские свойства гафната самария изучены в работе [25], где на основе выполненного методом калориметрии сброса измерений приращения энтальпии в области 730–1672 К были рассчитаны термодинамические функции в интервале температур 298–1700 К, но низкотемпературная теплоемкость в области 0–300 К до сих пор остается не исследованной.

Цель настоящей работы – измерение молярной теплоемкости двойного высокотемпературного оксида $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, расчет энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в широком интервале температур (4–347 К), а также оценка вида аномалии Шоттки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат самария получали совместным осаждением стехиометрической смеси гидроксидов гафния и самария в растворе аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , ос. ч., ООО “Химмед”) из водных растворов хлоридов гафния и самария, полученных растворением сесквиоксида самария (99.99 мас. %) и диоксида гафния (99.99 мас. %, ООО “Ланхит”) в соляной кислоте (35–38 мас. %, ос. ч. 20–4, ООО “Ланхит”). Для расчетов стехиометрических отношений компонентов использовали молярные концентрации и весовой метод смешивания исходных компонентов аналогично [26]. Полученный осадок обезвоживали при 368 К (95°C) и ступенчато отжигали с окончательным прокаливанием на воздухе при 1823 К. Полученный образец идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на от-

ражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Состав и чистоту образца определяли с помощью химического анализа (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 725). Морфологию образца исследовали на электронном микроскопе Gross Beam Zeiss NVision 40. Теплоемкость измеряли на низкотемпературном (16–347 К) адиабатическом калориметре БКТ-3 (Termis, Russia) с программным обеспечением HEAT с использованием в качестве криогенных жидкостей жидких гелия и азота. Масса образца составляла $3.65924 \pm 0.00005 \text{ г}$. Молекулярную массу гафната самария (769.6958 г/моль) рассчитывали из значений атомных масс элементов, рекомендованных в [27]. Измерения молярной теплоемкости в интервале температур 4–17 К проводили с помощью автоматизированного комплекса для измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9. Образец для измерений был приготовлен в соответствии с рекомендациями [28]: порошок гафната самария смешивали с медной стружкой в медном стаканчике диаметром 3 мм, края которого были загнуты вовнутрь, и прессовали в таблетку высотой ~1 мм. Сглаживание экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости проводили по методике [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения термических и термодинамических исследований был приготовлен образец гафната самария, имеющий, по данным химического анализа, состав $\text{Sm}_2\text{Hf}_{1.97}\text{O}_{6.93}$ (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Как показано ранее [30], такое отклонение от стехиометрического состава не может оказать существенного влияния на величину молярной теплоемкости для состава с идеальной стехиометрией. Дифракционные исследования (рис. 1) показали отсутствие посторонних фаз и хорошую закристаллизованность образца структурного типа пирохлора ($Fd3m$), которая подтверждается электронной микроскопией (рис. 2).

Рассчитанное значение параметра кубической решетки $a = 10.580 \text{ \AA}$ удовлетворительно соответствует величинам, приведенным в [19–23], близко к величинам 10.574 [31] и 10.5769 \AA [32]. Оценка по Дебаю–Шереру размеров областей когерентного рассеяния по ширине дифракционных отражений показала, что их размеры превышают 100 нм и находятся вне интервала существования наноразмерных частиц.

Температурную зависимость молярной теплоемкости гафната самария при низких температурах определяли методами релаксационной (RC, в интервале 4.1–18.7 К, 27 точек) и адиабатической калориметрии (AC, в области 16.6–347.1 К, 117 точек). Экспериментальные данные приведены в

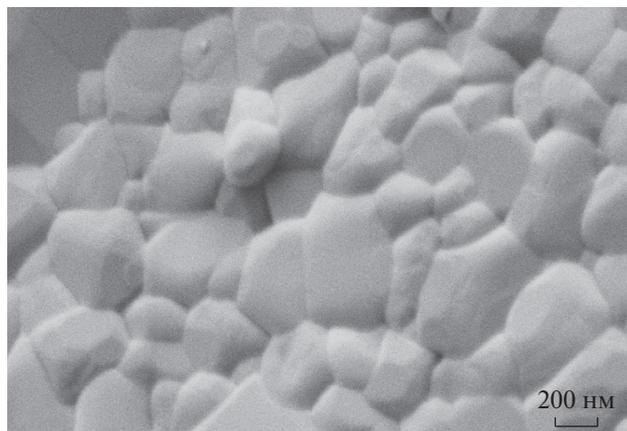


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца гафната самария.

табл. 1. Анализ полученной температурной зависимости показал, что аномалии, характерные для структурных превращений, отсутствуют во всем температурном интервале 4.1–347.1 К.

В области самых низких температур (4–25 К), представленной на рис. 3, наблюдается пологий минимум на кривой теплоемкости при ~6 К. Его присутствие свидетельствует о существовании магнитного превращения при температурах < 4 К, характерного для однотипных соединений самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [33, 34]. В силу малых значений температуры вклад магнитных превращений в приращение энтальпии незначителен и сравним с общей неопределенностью величины приращения энтальпии при температуре 298.15 К, тогда как энтропия может достигать существенной величины $\sim 11.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ($2R \ln 2$) [34]. Реальная температурная зависимость теплоемкости в этой области (0–4 К) нуждается в экспериментальных измерениях, к сожалению, недоступных для наших исследований.

Результаты экспериментальных измерений молярной теплоемкости гафната самария были сглажены с помощью уравнения:

$$C_p(T) = \sum a_i (\ln(T/400))^i. \quad (1)$$

На рис. 3 эта зависимость показана кривой 4, она адекватно описывает экспериментальные результаты выше 16 К. Для дальнейших расчетов проведена корректировка сглаженных данных с учетом значений теплоемкости в интервале температур 4–18 К (точки 2 на рис. 3). В табл. 2 приведены результаты расчетов термодинамических функций гафната самария в области температур 4–347 К без учета значений функций ниже 4 К.

Отличительной особенностью поведения теплоемкости кристаллических соединений лантаноидов (за исключением лантана и лютеция) является существование аномалии Шоттки, возникающей в

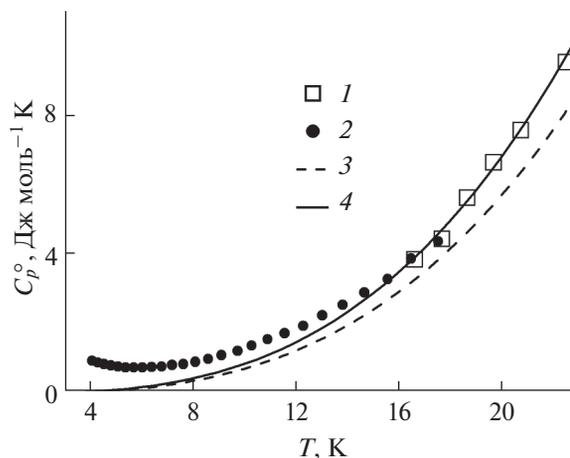


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пирохлор) в интервале температур 4–25 К: 1 – адиабатическая и 2 – релаксационная калориметрия, 3 – уравнение (3), 4 – аппроксимация по уравнению (1).

результате взаимодействия $4f$ -неспаренных электронов с электрическим полем кристалла [35, 36]. В общем виде при отсутствии структурных превращений общая величина теплоемкости может быть записана в виде:

$$C_p = C_{\text{lat}} + C_{\text{exc}} = C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}} + C_{\text{Sch}}, \quad (2)$$

где C_{lat} – решеточная (фононная), $C_{\text{exc}} = C_{\text{mag}} + C_{\text{Sch}}$ – избыточная теплоемкость, C_{mag} – магнитная составляющая и C_{Sch} – вклад аномалии Шоттки. Как правило, магнитные превращения в соединениях лантаноидов происходят в области очень низких температур (< 10 К), тогда как заметный вклад аномалии Шоттки обычно наблюдается выше 30 К. Исключением является гафнат гадолиния, где оба эффекта имеют значимые величины теплоемкости ниже 10 К [26, 36], и поведение его теплоемкости выше этой температуры аналогично диамагнитным соединениям лантаноидов. Для оценки вклада решеточной теплоемкости мы воспользовались предложенным в [37] соотношением:

$$C_{\text{lat}} = (1 - f)C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7) + fC_p(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7), \quad (3)$$

где f – относительное изменение молярного объема: $f = [V_m(\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7) - V_m(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)] / [V(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7) - V_m(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (рис. 3). Подробный анализ использования уравнения (3) для общего случая приведен в [38]. Для расчетов использованы значения молярной теплоемкости для гафнатов лантана и гадолиния при температурах выше 25 К, взятые из работ [26, 39].

Температурная зависимость полученной разности приведена на рис. 4 (кривая 1) и близка к приведенным в [34] расчетным значениям аномалии Шоттки для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (кривые 2 и

Таблица 1. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пирохлор) от температуры по данным релаксационной и адиабатической калориметрии, $p = 101.3$ кПа

T, K	$C_p,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	T, K	$C_p,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	T, K	$C_p,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	T, K	$C_p,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
Релаксационная калориметрия							
4.13	0.946	6.09	0.753	9.17	1.105	14.73	2.910
4.36	0.807	6.45	0.767	9.79	1.232	15.63	3.297
4.60	0.854	6.84	0.781	10.96	1.566	16.55	3.888
4.87	0.812	7.25	0.824	11.62	1.741	17.60	4.486
5.14	0.781	7.69	0.854	12.34	1.953	18.70	4.897
5.44	0.758	8.15	0.914	13.08	2.251		
5.75	0.754	8.65	0.999	13.88	2.554		
Адиабатическая калориметрия							
16.68	3.862	64.64	68.26	109.8	118.8	220.4	201.3
17.74	4.455	66.40	70.34	110.5	118.7	224.8	203.8
18.72	5.636	68.16	73.22	113.4	121.9	229.1	206.3
19.75	6.654	69.92	74.87	114.3	123.0	233.5	208.8
20.81	7.579	71.89	77.41	117.1	125.4	237.9	211.3
22.57	9.538	74.08	80.32	118.1	126.2	242.4	213.9
24.32	11.62	76.26	82.92	122.0	129.8	246.7	216.4
26.07	13.90	78.45	85.41	132.2	138.6	251.0	218.5
27.81	16.13	80.65	88.03	137.8	144.4	255.2	221.5
29.55	18.60	82.86	91.32	141.4	146.8	259.5	223.5
31.28	20.91	84.56	93.03	145.0	149.4	263.7	225.1
33.01	23.61	85.08	93.23	148.5	153.0	267.9	226.3
34.73	25.82	87.24	96.03	152.1	154.8	272.1	228.7
36.46	28.24	87.34	95.78	155.7	158.5	276.2	229.0
38.18	31.04	89.58	98.37	159.2	161.0	280.3	232.0
39.91	33.27	89.65	98.67	162.8	163.8	284.4	233.6
41.63	35.87	92.08	101.3	166.4	166.1	288.4	233.2
43.35	38.27	94.47	103.8	169.9	169.0	292.4	236.0
45.06	41.05	94.74	103.6	173.5	171.3	296.4	236.1
46.82	43.18	96.93	106.3	177.2	174.2	300.3	237.4
48.55	45.81	97.18	106.5	180.7	175.9	304.7	238.9
50.35	48.15	97.31	105.7	184.3	177.9	311.0	240.5
52.07	50.59	99.35	109.0	187.9	181.0	318.4	242.8
53.80	52.83	99.66	108.8	191.5	183.4	325.7	244.2
55.53	55.46	99.72	108.9	195.0	185.8	332.9	246.2
57.25	58.02	102.42	111.8	198.6	188.1	340.0	247.6
59.00	60.52	102.64	112.0	202.6	190.7	347.1	248.3
62.77	66.36	102.89	112.2	207.1	193.4		
64.64	68.26	106.09	114.8	211.5	196.1		
66.40	70.34	106.65	114.9	216.0	198.7		

Таблица 2. Термодинамические функции $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пироклор) в области 4–347 К (без учета значений функций ниже 4 К), $p = 101.3$ кПа

T, K	$C_p^\circ,$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S^\circ(T) - S^\circ(4 \text{ K}),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(4 \text{ K}),$ Дж моль ⁻¹	$\Phi^\circ(T)^*,$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
4	0.9596	0	0	0
5	0.849	0.205	0.904	0.02399
6	0.795	0.356	1.726	0.0683
7	0.798	0.479	2.522	0.1188
8	0.861	0.590	3.351	0.1710
9	0.983	0.698	4.273	0.2235
10	1.168	0.811	5.349	0.2765
11	1.415	0.934	6.640	0.3304
12	1.726	1.070	8.210	0.3860
13	2.102	1.223	10.12	0.4442
14	2.544	1.395	12.45	0.5056
15	3.055	1.587	15.25	0.5709
16	3.634	1.803	18.59	0.641
17	4.284	2.042	22.55	0.716
20	6.746	2.899	38.50	0.928
25	12.62	5.020	86.50	1.457
30	19.18	7.890	165.8	2.228
35	26.15	11.37	279.0	3.233
40	33.36	15.33	427.7	4.453
45	40.67	19.68	612.8	5.865
50	47.93	24.34	834.0	7.446
60	61.99	34.33	1384	11.03
70	75.17	44.89	2071	15.07
80	87.38	55.73	2884	19.43
90	98.69	66.69	3816	24.04
100	109.2	77.60	4856	28.8
110	119.0	88.50	5997	33.7
120	128.3	99.30	7234	38.7
130	137.1	109.9	8562	43.8
140	145.5	120.4	9975	48.8
150	153.5	130.7	11475	53.9
160	161.2	140.8	13045	59.0
170	168.6	150.8	14695	64.1
180	175.7	160.7	16415	69.2
190	182.6	170.4	18205	74.2
200	189.2	179.9	20065	79.3
210	195.5	189.3	21985	84.3
220	201.5	198.5	23975	89.2
230	207.3	207.6	26015	94.2
240	212.7	216.5	28115	99.1
250	217.8	225.3	30275	103.9
260	222.6	234.0	32475	108.8
270	227.0	242.4	34725	113.5
280	231.1	250.8	37015	118.3
290	234.8	258.9	39345	123.0
298.15	237.5 ± 1.2	265.5 ± 3.2	41265 ± 230	126.8 ± 1.4
300	238.1	267.0	41705	127.7
310	241.0	274.8	44105	132.3
320	243.4	282.5	46525	136.8

* $\Phi^\circ(T) = [S^\circ(T) - S^\circ(4 \text{ K})] - [H^\circ(T) - H^\circ(4 \text{ K})]/T$.

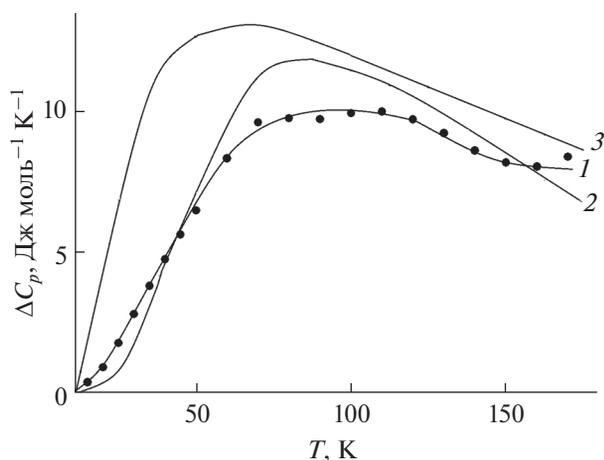


Рис. 4. Разность $\Delta C_p = C_p - C_{\text{lat}}$ (уравнение (3)) для $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1) и расчетные значения вклада аномалии Шоттки из работы [34] для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2) и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3).

3 соответственно). Отметим, что в работе [34] расчеты выполнены для формулы $\text{SmXO}_{3.5}$ ($X = \text{Ti}, \text{Zr}$) и приведены в графическом виде.

Выполненная оценка аномального вклада Шоттки как разности мольной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и решеточного вклада, рассчитанного на основе уравнения (3) и решеточных теплоемкостей гафнатов лантана и гадолиния [26, 39], показала, что она имеет существенные значения уже начиная с 10 К, за счет чего аномальный вклад в энтропию имеет значительную величину уже при очень низких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молярная теплоемкость гафната самария структурного типа пирохлора измерена в интервале температур 4–347 К, термодинамические функции рассчитаны без учета значений ниже 4 К. Величины функций при 298.15 К составляют $C_{p,m}^\circ(298.15 \text{ K}) = 235.5 \pm 1.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ(298.15 \text{ K}) - S^\circ(4.0 \text{ K}) = 265.5 \pm 3.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Phi^\circ(298.15 \text{ K}) = 126.8 \pm 1.4 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(4.0 \text{ K}) = 41265 \pm 230 \text{ Дж моль}^{-1}$. Определен общий вид аномалии Шоттки и показано, что аномалия вносит существенный вклад в теплоемкость во всем измеренном интервале температур. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий с участием гафната самария и разработки технологий синтеза керамических материалов на его основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025), <https://rscf.ru/project/18-13-00025>, с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michel D., Perez Y., Jorba M., Collongues R. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 1457.
2. Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., Owens S. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231>
3. Durán P. // Ceramurgia Int. 1977. V. 3. P. 137. [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(77\)90059-x](https://doi.org/10.1016/0390-5519(77)90059-x)
4. Jiang C., Stanek C.R., Sickafus K.E., Uberuaga B.P. // Phys. Rev. 2009. V. B79. P. 104203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104203>
5. Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al. // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
6. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
7. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 22. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)70934-2)
8. Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G. // Annu. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
9. Liang P., Dong S., Zeng J. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.235>
10. Yamamura H. // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 359. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00874-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00874-3)
11. Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.013>
12. Ji Y., Jiang D., Shi J. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. P. 567. <https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0073>
13. Lecoq P., Korzhik M. // IEEE Trans. Nuclear Sci. 2002. V. 49. P. 1651. <https://doi.org/10.1109/tns.2002.801487>
14. Brixner L.H. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 143. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90084-9)
15. Navrotsky A., Ushakov S.V. Thermodynamics of oxide systems relevant to alternative gate dielectrics. // Materials Fundamentals of Gate Dielectrics / Eds. Demkov A., Navrotsky A. New York: Springer, 2005. P. 57.
16. Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M. et al. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 355. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.029>

17. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949.
<https://doi.org/10.1063/1.1707213>
18. *Isupova E.N., Glushkova V.B., Keler K.E.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1968. V. 4. P. 1330. [*Исупова Е.Н., Глушкова В.Б., Келер К.Е.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. С. 1330.]
19. *Duran P.* // J. Am. Ceram Soc. 1979. V. 62. P. 9.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb18794.x>
20. *Shevchenko A.V., Lopato L.M., Nazarenko L.V.* // Izv. Acad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1984. V. 20. P. 1862. [*Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. С. 1862.]
21. *Paputsky Yu.N., Krzizhanovskaya V.A., Glushkova V.B.* // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1974. V. 10. P. 1551. [*Папутский Ю.Н., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. С. 1551.]
22. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
23. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
24. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
25. *Kandan R., Prabhakara Reddy B., Panneerselvam G., Mudali U.K.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 131. P. 2687.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6802-6>
26. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
27. *Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
28. *Shi Q., Snow C.L., Boerio-Goates J., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodyn. 2010. V. 42. P. 1107.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.04.008>
29. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. [*Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102.]
<https://doi.org/10.1134/S00201685200101148>
30. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
31. *Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.11.001>
32. *Kuity K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K., Varadaraju U.V.* // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. P. 759.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
33. *Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskov V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 619. [*Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 632.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168517060048>
34. *Singh S., Saha S., Dhar S.R. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 77. P. 054408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054408>
35. *Westrum E.F.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/bf01914288>
36. *Durand A.M., Klavins P., Corruccini L.R.* // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 235208.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/235208>
37. *Chirico R.D., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
38. *Gavrichev K.S., Tyurin A.V., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 655. [*Гавричев К.С., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 651.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050083>
39. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1436. [*Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1210.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110068>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031;544.032.4

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ ХРОМА.
II. ВЫСШИЕ ФТОРИДЫ CrF₄, CrF₅, CrF₆

© 2021 г. М. И. Никитин^а, И. П. Малкерова^а, Д. Б. Каюмова^а, А. С. Алиханян^а, *

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

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Проведен критический анализ совокупности экспериментальных данных с учетом наиболее современных работ о газовых и гетерогенных равновесиях реакций с участием высших фторидов хрома. Результаты анализа представлены в виде энтальпий образования (кДж/моль) фторидов хрома в конденсированной и газовой фазах: $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К})^1 = -1202.5 \pm 12.8$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15 \text{ К}) = -1193.5 \pm 13.1$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{г}, 0) = -1098.9 \pm 12.1$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1243.8 \pm 12.4$; $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{г}, 0) = -1150.5 \pm 12.1$. Определена стандартная энтальпия образования гексафторида хрома в газовой фазе $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, \text{г}, 0) = -1077$ кДж/моль. Показана возможность существования смешанного кристаллического фторида $\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cr}^{\text{V}}\text{F}_9$ и оценены энтальпия и энтропия его образования из кристаллических CrF_4 и CrF_5 : $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}) = -12.6$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ К}) = -1.5$ Дж/(моль К). Рекомендованные величины позволяют объяснить термическое поведение высших фторидов хрома и возможность проведения некоторых процедур с ними в процессах, качественно описанных в доступной литературе.

Ключевые слова: фториды хрома, 3d-элементы, энтальпия образования, эффузионный метод, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21100111

ВВЕДЕНИЕ

Эта работа является продолжением исследования и анализа термодинамических характеристик фторидов хрома [1]. Сохранен подход к первичным экспериментальным данным и отнесению их к равновесиям различных реакций, протекающие которых возможно в конкретном опыте.

Интерес к высшим фторидам хрома CrF_4 , CrF_5 , CrF_6 , особенно к гекса- и пентафториду, сохраняется до настоящего времени из-за их очень высокой окислительной и фторирующей способности [2]. Энергия отрыва атома фтора от этих молекул крайне мала и характеризует связь как пограничную между межмолекулярным и химическим взаимодействием. Несомненно, обе молекулы существуют в газовой фазе, но в отличие от синтезированного в газовой и даже в конденсированной фазах CrF_5 аналогичные достоверные сведения о CrF_6 не получены. В настоящей работе критически рассмотрены представленные в литературе экспериментальные данные определения

термодинамических характеристик этих молекул, позволяющих количественно оценить их термическую устойчивость и реакционную способность.

Для высших фторидов хрома(IV)—хрома(VI) в газовой фазе [3] приведены только оценки энтальпий образования. Наиболее полный и подробный анализ с учетом результатов более новых исследований проведен в [4].

Для обработки данных о газовых и гетерогенных равновесиях, выполненных по третьему закону термодинамики, использовали термодинамические функции участников равновесий, в основном из [3, 5], а также собственные расчеты. Материалы, требующие совместного привлечения данных о нескольких фторидах хрома, размещены в разделе “Результаты и обсуждение”.

Приведенные погрешности полученных энтальпий реакций фазовых переходов и образования веществ соответствуют 95%-ному доверительному интервалу среднего значения.

¹ Индексы при формулах означают: к — кристалл; ж — жидкость; г — газ; а — аморфное состояние.

Таблица 1. Разность стандартных энтропий (Дж/(моль К)) кристаллических галогенидов при 298.15 К [6]

MHal ₅ –MHal ₄	ΔS°
UF ₅ –UF ₄	28.186
TaCl ₅ –TaCl ₄	29.288
WCl ₅ –WCl ₄	19.246
CrF ₅ –CrF ₄	25.6 ± 5.5

ВЫБОР И ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ХРОМА И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

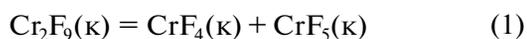
Для удобного изложения и восприятия последующего материала целесообразно предварительно привести информацию о вспомогательных данных, использованных в расчетах.

Термодинамические функции CrF₄(к) взяты из [6]. В остальных случаях использовали величины и оценки, сделанные по данным [6–9]. Разность стандартных энтропий кристаллических фторидов хрома(V) и хрома(IV) определяли по разностям энтропий сходных галогенидов (табл. 1). Средняя арифметическая величина равна 25.6 ± 5.5 кДж/(моль К), а абсолютная $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 154.5 \pm 5.5$ Дж/(моль К).

Энтропия плавления фторида хрома(V) $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - S^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 14.2$ Дж/(моль К) принята такой же, как и для кристаллического VF₅ [6], температура плавления которого (321 К) наиболее близка к температуре плавления CrF₅ (303 К) в [8]. Абсолютное значение $S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = 168.7$ Дж/(моль К) и $\Delta_r S^\circ(\text{CrF}_5, T) \approx S^\circ(\text{CrF}_5, \text{г}, 298.15 \text{ К}) - S^\circ(\text{CrF}_5, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = 182.3$ Дж/(моль К).

Аморфный CrF₄ можно рассматривать как переохлажденный жидкий CrF₄. Принимая для фторида хрома(IV) энтропию плавления как для фторида титана(IV) [7], для аморфного CrF₄ получим $\Delta_s \Phi^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 500 \text{ К}) = \Phi^\circ(\text{TiF}_4, \text{ж}, 500 \text{ К}) - \Delta_m \Phi^\circ(\text{TiF}_4) = 189.0 - 50.6 = 138.4$ Дж/(моль К).

Термодинамические характеристики реакции



приняты такими же, как для аналогичной реакции с фторидами урана: $\Delta_r H^\circ((1), 298.15 \text{ К}) = 12.6$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ((1), 298.15 \text{ К}) = 1.5 \approx 0$ Дж/(моль К) [6]. Эти величины характерны и для кристаллов фторидов переходных металлов M₂F₉ со степенями окисления металла, различающимися на единицу [9].

Фторид хрома(IV)

Для впервые синтезированного аморфного препарата CrF₄ коричневого цвета определены температуры плавления (~473 К), кипения (~673 К) [10] и энтальпия образования [11]. Последняя величина с незаслуженно присвоенным ей индексом “к” ($\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1246.8 \pm 8.2$ кДж/моль) включена во многие справочники [6, 12] и обзор [4].

Синтезированный в гораздо более поздней работе [13] CrF₄ был темно-зеленого цвета. Рентгенофазовый анализ состаренного в вакууме при 353–373 К препарата показал, что он является аморфным. Различие в окраске объясняется гидролизом CrF₄ на поверхности образца [10] с образованием Cr₂(CrO₄)₃ [11]. Следует отметить очень высокую реакционную способность CrF₄ по отношению к воде при относительной инертности ко многим другим реагентам [13].

Известны две кристаллические модификации CrF₄: аметистовая – α [14, 15] и темно-красно-фиолетовая моноклинная – β [16]. Работы [14–16] опубликованы в 1992–2002 гг., поэтому определенные ранее характеристики относятся к зеленой, аморфной модификации. В справочниках, например в [17], приведены $T_m = 550$ и $T_b \sim 673$ К. Встречается и температура сублимации – 568 К.

Насыщенный пар системы FeF₃–CrF₃ (75 мол. % FeF₃) в платиновой камере исследован в [18] эффузионным методом с масс-спектрометрическим анализом состава. Расшифровка суммарного масс-спектра показала присутствие в нем фторидов железа(II) и железа(III), хрома(III) и хрома(IV). При расшифровке использовали индивидуальные масс-спектры CrF₄ (CrF₄⁺ : CrF₃⁺ : CrF₂⁺ : CrF⁺ = 10 : 100 : 40 : 10) и CrF₃ (CrF₃⁺ : CrF₂⁺ : CrF⁺ = 30 : 100 : 13) из этой же работы.

С участием этих молекул можно рассмотреть газовую реакцию:



расчет константы равновесия которой не зависит от коэффициента чувствительности прибора. Расчеты $K^\circ((2), T)$ и энтальпии реакции (2) по 3-ему закону приведены в табл. 2. Точки, выделенные курсивом, не учитывались при вычислении среднего арифметического значения $\Delta_r H^\circ((2), 0) = -17.6 \pm 1.5$ кДж/моль. Коэффициент корреляции температурной зависимости $K^\circ((2), T)$, равный 0.056, показывает, что рассмотрение результатов, полученных по 2-му закону, не имеет смысла. Обычно для подобных реакций при таком температурном интервале разброс $K^\circ(T)$ существенно меньше. Возможно, измерение ионных токов разных молекул при постоянной температуре происходило с длительными временными интерва-

лами, в течение которых не обеспечивалось постоянство коэффициента чувствительности прибора.

Разность энтальпий образования газообразных фторидов железа(II) и железа(III) при 0 К [9] (281.7 ± 2.9 кДж/моль) и $\Delta_r H^\circ((2), 0)$ дают $\Delta \Delta_r H^\circ((\text{CrF}_3-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = 299.3 \pm 3.3$ и $D_0^\circ(\text{CrF}_3-\text{F}) = 376.6 \pm 3.3$ кДж/моль.

Фторид хрома(V) CrF_5

Синтез фторида хрома(V), находящегося в конденсированной фазе, хорошо отработан. Например, в [19] проведено прямое фторирование CrF_3 фтором. Операции по загрузке предварительно пассивированного реактора из монеля проводили в сухом боксе. После намораживания фтора реактор выдерживали в течение 65 ч при 533 К, откачивали фтор при 77 К и переконденсировали CrF_5 при 333–373 К в охлаждаемый до 185 К приемник.

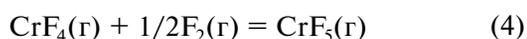
Условия синтеза позволяют считать парциальное давление CrF_5 близким к давлению насыщенного пара. Измерения в интервале температур 273–294 К манометром с емкостным датчиком (аналог манометра Бурдона) дают зависимость [20]:

$$\lg(p^\circ(\text{CrF}_5)/1013)\text{мбар} = 7.58 - 2950/T. \quad (3)$$

По 2-му закону, $\Delta_r S^\circ(\text{CrF}_5, T) = 145.1$ Дж/(моль К), $\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_5, T) = 56.5$ кДж/моль и практически равна $\Delta_r H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К})$. Объективно оценить погрешность этой величины по имеющимся данным невозможно. Не исключен существенный вклад систематической погрешности, так как составы конденсированной фазы и пара не определялись.

В работах [21, 22] были проведены два опыта по фторированию в никелевой эффузионной камере фторидом тербия(IV) фторида кобальта(III) (подробно рассмотрено в [23]) и металлического хрома. Парциальные давления молекул в последнем случае рассчитаны по расшифрованным ионным токам и коэффициенту чувствительности прибора $k = 2.6 \times 10^{-3}$ Па/(пА К) или (с учетом входного сопротивления электрометра прибора 10^{12} Ом) 2.6×10^{-8} атм/(В К). При расчете использовали масс-спектры F_2 ($\text{F}_2^+ : \text{F}^+ = 1 : 0.1$) [24], CrF_4 из [18], CrF_5 ($\text{CrF}_5^+ : \text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ = 5 : 100 : 40 : 25$) [25] (вклад CrF_3^+ уменьшен на 45 ед.).

Результаты расчетов характеристик реакции

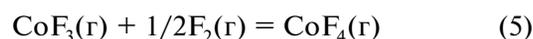


представлены в табл. 3. Интересно, что основным компонентом пара в случае CoF_3 является F_2 , а $\text{Cr} - \text{CrF}_4$. Для реакции

Таблица 2. Константы равновесия [18] и энтальпия (кДж/моль) реакции (2)

$T, \text{ К}$	$K^\circ(T)^*$	$\Delta_r H^\circ(0)$
999	0.0696	14.8
1009	0.1614	22.0
1018	0.0809	16.3
1045	0.0689	15.1
1072	0.110	19.6
1081	0.0782	16.6
1090	0.0724	16.0
1100	<i>0.0618</i>	<i>14.6</i>
1108	0.112	20.2
1117	<i>0.180</i>	<i>24.7</i>
1126	0.0760	16.8
1134	0.0940	18.8

* Здесь и далее значения, выделенные курсивом, в расчетах не использовали.



энтальпии, найденные по 2-му и 3-му законам, согласуются с таковыми в [23], а для реакции (4) эти величины составляют соответственно 78.5 ± 12.9 и -41.6 ± 1.3 кДж/моль и не согласуются.

Помимо неопределенности коэффициента чувствительности прибора причиной может быть отсутствие термодинамического равновесия из-за общего давления пара, превышающего 10^{-4} атм, что на порядок больше верхнего предела эффузионного режима истечения.

Рассчитанная в этой работе $\Delta_r H^\circ((4), 0) = \Delta_r H^\circ((\text{CrF}_5-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = -41.3 \pm 0.9$ кДж/моль приводит к $D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F}) = 118.6 \pm 0.9$ кДж/моль.

Фторид хрома(VI)

В 1963 г. прямым фторированием металлического хрома фтором при 350 атм и 673 К [26] впервые был синтезирован препарат кроваво-красного цвета – фторид хрома(V) и с желтым налетом – фторид хрома(VI). Совершенствование этой методики позволило проводить синтез в гораздо более мягких условиях. Полученные вещества были идентифицированы путем определения элементного состава и по ИК-спектрам поглощения в низкотемпературных матрицах [27]. Однако более поздние экспериментальные исследования [20, 28, 29] показали, что это были $\text{CrF}_4(\text{к})$ и $\text{CrF}_5(\text{к})$. На основании результатов этих и других работ в [30] CrF_6 отнесен к неизвестным гексафторидам, таким как PdF_6 , AgF_6 и AuF_6 .

Таблица 3. Ионные токи i (пА), парциальные давления p^* (атм) молекул, константы равновесия и энтальпия (кДж/моль) реакции (4) в системе начального состава Cr(к)–TbF₄(к)

№	T, К	i [21]			p			$K^\circ (T) \times 10^3$	$\Delta_r H^\circ(0)$
		CrF ₅ ⁺	CrF ₄ ⁺	F ₂ ⁺	CrF ₅ × 10 ⁸	CrF ₄ × 10 ⁵	F ₂ × 10 ⁷		
1	678	0.001	1.6	0.2	5.85	4.89	18.8	871	–44.0
2	717	0.01	10	4	61.8	32.4	398	303	–40.2
3	718	0.01	9.1	4	61.9	2.95	399	333	–40.8
4	656	0.001	3.3	0.05	5.66	9.77	4.55	858	–42.5
5	678	0.009	7	1	52.6	21.4	94.1	801	–43.5
6	674	0.005	5	0.8	29.1	15.2	74.9	699	–42.5
7	695	0.016	10	4	95.9	31.4	386	492	–41.8
8	699	0.018	15	5	109	47.3	485	329	–39.7
9	701	0.026	15	5	157	47.4	487	475	–41.9
10	704	0.019	15	6	115	47.6	586	316	–39.7

* 1 атм = 1.013 × 10⁵ Па.**Таблица 4.** Окраска препаратов фторидов хрома

Соединение	Фаза	Окраска	Ссылка	Примечание, вывод
CrF ₄	Аморфный	Коричневый	[10]	Продукты гидролиза на поверхности
	Аморфный	Зеленый	[13]	Отсутствие влаги при синтезе
	Кристалл, α	Аметистовый	[14, 15]	Сольволиз XeF ₂ · CrF ₄ в жидком HF
	Кристалл, β	Темно-красно-фиолетовый	[16]	Медленное разложение CrF ₅ (к) в автоклаве
CrF ₅	Кристалл	Кроваво-красный, желтый	[20]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)
	Кристалл	Красный, желтый	[26]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)
	Кристалл	Красный	[31]	Cr ₂ F ₉ (к) и, возможно, CrF ₄ (к)
CrF ₆	–	Огненно-красный, лимонно-желтый	[32]	Две фазы – Cr ₂ F ₉ (к) и CrF ₅ (к)

Фторид хрома(IV,V) Cr₂F₉

Существование соединения состава Cr₂F₉ в литературе не отмечено и не обсуждается. Однако сравнение цвета продуктов синтеза высших фторидов хрома позволяет сделать определенные выводы. В табл. 4 представлены фазовые состояния и окраска препаратов, полученных разными методами. За исключением фторида хрома(VI), синтез конкретного фторида возможен как фторированием низшего фторида, так и разложением высшего.

Видно, что первый способ получения CrF₄ в потоке фтора [10, 13] приводит к образованию аморфного продукта. Разница в окраске обусловлена только предотвращением гидролиза в более поздней работе [13]. Более равновесные способы дают кристаллические соединения [14–16].

Окраска фторида хрома(V) (или VI) описана с несущественными подробностями как красная,

иногда отмечается присутствие желтого вещества, которое в отдельных работах интерпретируется как фторид хрома(VI) (см. раздел “Фторид хрома(VI)”). Учитывая недостоверность существования кристаллического соединения CrF₆, можно допустить образование неизвестного кристаллического вещества промежуточного состава Cr₂F₉ красного цвета, а желтым веществом является CrF₅(к), присутствие которого установлено по ИК-спектрам. Косвенное, но явное подтверждение этого содержится в работе [31].

В [31] было проведено фторирование триоксида хрома фтором при 523 К. После откачки фтора и вскрытия реактора в сухой камере на охлаждаемой крышке был обнаружен налет красного цвета. Масс-спектрометрическое исследование состава пара этого препарата эффузионным методом показало, что он зависит от температуры. При 298 К был получен масс-спектр CrF₅, а при

374 К — $\text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ : \text{CrF}^+ : \text{Cr}^+ = 43 : 100 : 18 : 17 : 28$. В [31] они отнесены к молекулам CrF_5 и CrF_4 соответственно. Однако наблюдается явный избыток молекулярного иона в масс-спектре CrF_4 по сравнению с данными [18, 21, 22]. Рассматривая долю этого иона как суммарную, с вкладом из молекул CrF_5 , с учетом сечений ионизации можно получить отношение парциальных давлений $p(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5) = 0.612$. Расшифровку проводили по масс-спектрам фторидов хрома из [18].

Таким образом, образовавшееся вещество можно считать индивидуальным соединением $\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ или системой $\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ с единичными активностями компонентов. Именно к этой системе относится масс-спектр, измеренный при 374 К. Давление пара CrF_4 в рассчитанном отношении равно давлению насыщенного пара.

Аналогичные измерения выполнены в [25] и хорошо согласуются с полученными в [31]. Масс-спектр насыщенного пара образца CrF_5 при 298 К совпал, а в масс-спектре при 363 К есть ион CrF_4^+ , прямо указывающий на совместное присутствие фторидов хрома(IV) и хрома(V) — $\text{CrF}_5^+ : \text{CrF}_4^+ : \text{CrF}_3^+ : \text{CrF}_2^+ = 0.026 : 0.52 : 1 : 0.5$. Расшифровка, выполненная так же, как и в предыдущем случае, оказывается менее надежной и точной и дает отношение $p^\circ(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5) = 1.27$.

По оцененным термодинамическим характеристикам реакции (1) для системы $\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$ можно рассчитать активность $a(\text{CrF}_5)$ при 363 и 374 К — соответственно 0.0186 и 0.02106. Теперь отношение давлений можно переписать в виде $p^\circ(\text{CrF}_4)/p^\circ(\text{CrF}_5) = a(\text{CrF}_5) \times p^\circ(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5)$ и найти разность энтальпий сублимации $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_4-\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К})$ по двум измерениям $(9.3 + 11.4)/2 = 10.35 \text{ кДж/моль}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рекомендовать стандартные энтальпии образования фторидов хрома, целесообразно разобраться с энтальпиями их фазовых переходов. Для фторидов хрома(IV) и хрома(V) выводы, сделанные в [4] на основании данных по давлениям насыщенного пара [10, 20], представляются недостаточно обоснованными, а их отношение к указанным равновесиям неверным.

В [10, 28] отмечается разложение при $\sim 373 \text{ К}$ жидкого CrF_5 с образованием кристаллического CrF_4 . Давление фтора при этом равно $\sim 1 \text{ атм}$ и использовано в [4] для расчета энергии Гиббса ($\Delta_\nu G^\circ(373, \text{ К}) \approx 0$) реакции с участием фторидов хрома(IV) и хрома(V) в конденсированной фазе. Очень малая энергия разрыва связи CrF_4-F пред-

полагает значительный вклад парциального давления фтора в общее и при более низких температурах.

При общем давлении пара, рассчитанном по уравнению (3), возможны два крайних варианта состава насыщенного пара над кристаллическим CrF_5 : $p^\circ(\text{CrF}_5) \gg p(\text{F}_2)$ и $p(\text{F}_2) \gg p^\circ(\text{CrF}_5)$. С учетом этого можно оценить и сравнить термодинамические характеристики равновесий ряда гетерогенных реакций (табл. 5). Их константы равновесия рассчитаны для активностей участников реакций $a \leq 1$, если величины активностей приведены.

Видно, что $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = \Delta_\nu H^\circ((6), 298.15 \text{ К})$, рассчитанные по 2-му и 3-му законам, не согласуются. В то же время для реакции (10) согласованность энтальпий, полученных из аналогичных расчетов, очень хорошая. Это означает, что в [30] было измерено не давление насыщенного пара CrF_5 , а давление F_2 над системой $\text{CrF}_5(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})$. Активность CrF_4 при этом оказывается ~ 0.01 .

Хорошее согласие наблюдается и для реакций (8), (9). Но в этом случае давление F_2 относится к системе $[\text{CrF}_4(\text{к})-\text{Cr}_2\text{F}_9(\text{к})]$. Тогда, в соответствии с правилом фаз, CrF_5 как отдельная фаза существовать не может, его активность, рассчитанная по $K^\circ(7)$, составляет только 0.008 (табл. 5). Это приводит к рассогласованию $\Delta_\nu H^\circ((8), 298.15 \text{ К})$ с исходным значением при изменении активности $\text{CrF}_4(\text{к})$ и противоречит экспериментальному факту загрузки в аппаратуру препарата CrF_5 [20].

Таким образом, данных о давлениях насыщенного пара над кристаллическими фторидами хрома(IV) и хрома(V) в литературе нет. В рамках анализа данных [20] возможна только оценка $p^\circ(\text{CrF}_5) \ll p(\text{F}_2) = 0.00479 \text{ атм}$. Чтобы достоверно оценить давление CrF_5 , отношение $p^\circ(\text{CrF}_5)/0.00479$ варьировали в пределах 0.1–0.0001 и проводили расчеты, аналогичные приведенному ниже для отношения 0.001.

Выбранные энтропии фторидов хрома(V) и принятое давление насыщенного пара CrF_5 при 298 К ($4.79 \times 10^{-6} \text{ атм}$) дают $\Delta_\nu S^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 196.5 \text{ Дж/(моль К)}$ и $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 88.9 \text{ кДж/моль}$.

При температуре плавления CrF_5 $p^\circ(\text{CrF}_5, 303 \text{ К}) = 8.66 \times 10^{-6} \text{ атм}$, что приводит к $\Delta_\nu H^\circ(\text{CrF}_5, 298.15 \text{ К}) = 84.6 \text{ кДж/моль}$. При постоянстве $\Delta_\nu S^\circ(\text{CrF}_5, T)$ и повышении температуры до 373 К давление возрастает до $6.51 \times 10^{-3} \text{ атм}$. При 374 К активность $\text{CrF}_5(\text{к})$ в этой системе равна 0.021, в сочетании с $p^\circ(\text{CrF}_5) = 7.03 \times 10^{-3} \text{ атм}$ над перегретым $\text{CrF}_5(\text{к})$ получаем $p(\text{CrF}_5, 374 \text{ К}) = 1.48 \times 10^{-4} \text{ атм}$, а из отношения $p(\text{CrF}_4)/p(\text{CrF}_5)$ (см. анализ результатов из [31] в разделе “Фторид

Таблица 5. Характеристики гетерогенных реакций с участием фтора и фторида хрома(V) при 298 К

Реакция	K°	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)		$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	
		2 закон	3 закон	2 закон	3 закон
$p^\circ(\text{CrF}_5) = 0.00479$ атм					
$\text{CrF}_5(\kappa) = \text{CrF}_5(\text{r})$ (6)	0.00479	145.1	196.5	56.5	71.8
$\text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa) = \text{CrF}_5(\text{r}) + \text{CrF}_4(\kappa)$ (7)	0.00479	145.1	198.0	56.5	72.2
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	4.79×10^{-5}		198.0		93.6
$p(\text{F}_2) = 0.00479$ атм					
$\text{CrF}_4(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = \text{CrF}_5(\kappa)$ (8)	14.4	-72.6	-75.8	-28.2	-29.2
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	1440		-75.8		-40.6
$a(\text{CrF}_5) = 0.008$	0.109		-75.8		-17.1
$2\text{CrF}_4(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = \text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa)$ (9)	14.4	-72.6	-77.2	-28.2	-29.6
$a(\text{CrF}_4) = 0.01$	144000		-77.2		-52.4
$\text{Cr}_2\text{F}_9(\kappa) + 1/2\text{F}_2(\text{r}) = 2\text{CrF}_5(\kappa)$ (10)	14.4	-72.6	-74.3	-28.2	-28.8
T, К					
273	41.0		-74.3		-28.7
294	16.9		-74.3		-28.7
303	12.0		-74.3		-28.7
Среднее арифметическое -28.7					

хрома(IV, V) Cr_2F_9 ”) $p(\text{CrF}_4) = p^\circ(\text{CrF}_4\kappa) = 9.06 \times 10^{-5}$ атм. Отсюда по 3-му закону $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_4, 298.15 \text{ K}) = 100.3$ кДж/моль.

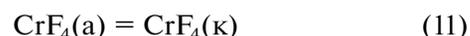
Разность энтальпий сублимации CrF_4 и CrF_5 ($100.3 - 88.9 = 11.4$ кДж/моль) практически совпадает с рассчитанной в разделе “Фторид хрома(IV, V) Cr_2F_9 ” (10.34 кДж/моль).

Общее давление пара над аморфным CrF_4 при- то равным давлению насыщенного пара 3.95×10^{-3} атм при 495 К [11], что соответствует $\Delta_s H^\circ(\text{CrF}_4, \text{a}, 298.15 \text{ K}) = 91.3$ кДж/моль, рассчитанной по 3-му закону термодинамики. Возможный вклад кислорода из продуктов гидролиза $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ устраняется прогревом и откачкой: CrO_2 разлагается при ~ 783 К (см. начало раздела

Таблица 6. Давление (атм) насыщенного пара фторидов хрома(IV) и хрома(V) над различными фазами

T , К	CrF_5	CrF_4
253	8.11×10^{-9} (к)	—
298	4.79×10^{-6} (к)	9.95×10^{-9} (к)
303	8.66×10^{-6} (к, ж)	—
323	—	3.52×10^{-8} (а)
333	—	9.78×10^{-8} (а)
374	6.51×10^{-3} (ж)	4.03×10^{-5} (к)
495	—	3.95×10^{-3} (а)

“Фторид хрома(IV)”). Энтальпия фазового пере- хода CrF_4 при 298.15 К



равна $91.3 - 100.3 = -9.0$ кДж/моль и типична для подобных реакций. Погрешности энтальпий сублимации модификаций фторидов хрома(IV) (± 3.7 (аморфный) и ± 2.7 (кристаллический)) и хрома(V) (± 2.7 кДж/моль) оценены по 3-ему закону термодинамики исходя из возможной ошибки в давлении насыщенного пара при температурах 495, 298 и 303 К соответственно из табл. 6.

Рассчитанные давления насыщенного пара над индивидуальными фторидами хрома с указанием агрегатного состояния приведены в табл. 6.

Такие давления вполне способны обеспечить при 333–373 К перегонку жидкого CrF_5 [19] в охлаждаемый приемник при откачке фтора (молекулярный режим течения пара). С той же целью в [28] CrF_5 испарялся при комнатной температуре. Рассчитанное в данной работе давление образующегося при разложении CrF_5 фтора (0.8 атм) действительно оказывается близким к 1 атм [10, 28].

В [33] напыление в низкотемпературную матрицу для съемки ИК-спектров исследуемых фторидов проводили при давлении пара $\sim 10^{-6}$ атм, в [28] CrF_4 и CrF_5 испарялись при 313–333 и 248–258 К соответственно. Отвечающие этим температурам давления пара (табл. 6) представляются слишком малыми для создания приемлемой плотности потока. Возможно, в [28] такое отли-

Таблица 7. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования* фторидов хрома в газовой ($-\Delta_f H^\circ(0)$) и конденсированной ($-\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$) фазах

$\text{CrF}_4(\text{тв})$	$\text{CrF}_4(\text{г})$	$\text{CrF}_5(\text{к})$	$\text{CrF}_5(\text{г})$	$\text{CrF}_6(\text{г})$	Данные
1246.8 (к)	1125.1 ± 8.7	1271.7 ± 22.3	1208.6 ± 22.3	≤ 1237.5	[4, 6]**
1246.8 ± 8.2 (к)	—	—	—	—	[12]
—	1066.5 ± 30.0	—	1219.3 ± 50.0	1342.0 ± 50.0	[3]
<u>1193.5 ± 13.1 (а)</u>	<u>1098.9 ± 12.1</u>	<u>1243.8 ± 12.4</u>	<u>1150.5 ± 12.1</u>	<u>1076.9</u>	Наст. работа
<u>1202.5 ± 12.8 (к)</u>					

* Рекомендованные значения подчеркнуты.

** Для расчета энтальпий образования фторидов в [4] использована величина $-\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к})$ из [6].

чие компенсируется конструкцией испарителя, диаметр инжектора которого равен 4 мм, большей чувствительностью спектрофотометра и продолжительностью напыления.

Выбор отношения $\rho^\circ(\text{CrF}_5)/0.00479 = 0.001$ и следующих из него термодинамических характеристик основан на информации из трех предыдущих абзацев и табл. 7. Полученные результаты являются наиболее приемлемыми для объяснения полуколичественных и качественных данных из всех рассмотренных выше доступных экспериментальных работ.

Рассчитанная в этой работе $\Delta\Delta_f H^\circ((\text{CrF}_3-\text{CrF}_4), \text{г}, 0) = 299.3 \pm 3.3$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_3, \text{г}, 0) = -799.9 \pm 12.1$ кДж/моль [1] и энтальпия сублимации CrF_4 дают $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{г}, 0) = -1099.2 \pm 12.8$, $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{к}, 298.15\text{ K}) = -1202.5 \pm 12.8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15\text{ K}) = -1193.5 \pm 13.1$ кДж/моль.

Для сравнения в табл. 7 приведены термодинамические характеристики из известных специализированных и наиболее полных справочных изданий и обзорной работы [4].

Обнаружено расхождение для энтальпии образования как аморфного, так и кристаллического фторидов хрома(IV). В упрощенном изложении в [10] определен экзотермический тепловой эффект реакции:



равный 98.7 ± 4.2 кДж/моль. Препарат неопределенной массы, видимо, был того же качества, что и в [10], — частично гидролизованный, с поверхности, коричневого цвета из-за слоя $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$. Поскольку в работе [11] при определении теплового эффекта восстановления CrF_4 водородом был использован образец, загрязненный оксидом $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$, причем наличие этой примеси и ее возможное участие в процессе восстановления не учитывались, полученное значение энтальпии реакции (10) является заниженным. Ввести количественную поправку не представляется возможным. В остальном методика измерений, проведенных в [10], представляется безупречной. Рекомендованную в [4, 6, 12] величину следует

рассматривать как минимальное значение $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4, \text{а}, 298.15\text{ K}) \geq -1246.8 \pm 8.2$ кДж/моль.

Алгебраическая сумма энтальпий реакций (1), (10) приводит к $\Delta\Delta_f H^\circ((\text{CrF}_4-\text{CrF}_5), \text{к}, 298.15\text{ K}) = 41.3$ кДж/моль, а с учетом разности энтальпий сублимации CrF_4 и CrF_5 из этой работы $\Delta\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_4-\text{CrF}_5), \text{г}, 298.15\text{ K}) = 51.6$ кДж/моль. Последняя величина, пересчитанная к 0 К, дает значения $\Delta_f H^\circ((4), 0) = -49.7 \pm 0.9$ кДж/моль и

$D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F}) = 127.0 \pm 0.9$ кДж/моль, хорошо согласующиеся с рассчитанными выше по данным [21, 22]. Эти величины соответствуют $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5), \text{г}, 0) = -1150.5 \pm 8.3$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_5, \text{к}, 298.15\text{ K}) = -1243.8 \pm 8.3$ кДж/моль.

В табл. 8 приведены энергии последовательно разрыва связей в молекулах фторидов хрома, полученные из квантово-механических расчетов и рассчитанные по экспериментальным данным в [1] и в настоящей работе. Целью данной работы не было детальное сравнение всех имеющихся результатов. Были выбраны две [30, 34] из многих публикаций, в которых получены данные для фторидов с максимально различающимися степенями окисления хрома и наиболее согласующиеся с экспериментальными. Результаты наиболее поздней работы [35], в которой рассчитаны средние энергии разрыва связей молекул ScF_3 , TiF_4 , VF_5 и CrF_6 , в табл. 8 не включены. Для фторида хрома(VI) приведена $D_0^\circ = 387.4$ кДж/моль [35], соответствующая $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) = -1246.0$, близкая к оценке $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) \geq -1237.5$ кДж/моль [4]. И расчетные данные [30], и оценки экспериментальных работ показывают крайнюю терми-

ческую неустойчивость молекулы CrF_6 . $D_0^\circ(\text{CrF}_5-\text{F})$ находится в диапазоне энергий межмолекулярного взаимодействия. Совпадение в пределах погрешностей $D_0^\circ(\text{CrF}_4-\text{F})$ из настоящей работы и работы [30] является подтверждением принятой в [30] модели расчета и позволяет принять величины $D_0^\circ(\text{CrF}_5-\text{F}) = 55.3$ и $\Delta_f H^\circ(\text{CrF}_6, 0) = -1076.9$ кДж/моль в качестве рекомендован-

Таблица 8. Энергии (кДж/моль) разрыва связей $D_0^\circ(\text{CrF}_n-\text{F})$

Cr–F	CrF–F	CrF ₂ –F	CrF ₃ –F	CrF ₄ –F	CrF ₅ –F	Данные
522.7	529.8	479.6	366.1	160.8	≤106.2	[4, 6]
–	–	–	–	123.6	55.3	[30]
484.1	466.9	520.9	369.0	205.0	171.5	[34]
514.1	489.5	422.3	376.6	127.0	–	Наст. работа

* Индексы при формулах означают: к – кристалл; ж – жидкость; г – газ; а – аморфное состояние.

ных, из которых следует, что возможность синтеза газообразного CrF_6 в измеримой концентрации представляется технически весьма проблематичной и вряд ли будет реализована в ближайшем будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные и рекомендованные в этой работе стандартные энтальпии образования фторидов хрома более объективно отражают реальность, могут быть включены в базы данных и справочные издания и использоваться в научно-технических расчетах.

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. Nikitin M.I., Alkhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 199. [Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 204. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020129> <https://doi.org/10.1134/S0036023620020126>
2. Higelin A., Riedel S. // Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds. Berlin: Elsevier, 2017. 561 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803740-9.00019-6>
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
4. Ebbinghaus B.B. // Combust. Flame. 1995. V. 101. P. 311. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00215-E](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00215-E)
5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1 и 2. 623 с.
6. Thermochemical properties of inorganic substances / Ed. Barin I. Berlin: Heidelberg, 1977. 861 p.
7. Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Галкина Н.П. М.: Атомиздат, 1975. 400 с.
8. Edwards A.J. // Proc. Chem. Soc. 1963. P. 205.
9. Nikitin M. I., Chilingarov N. S., Alkhanyan A. S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 89. [Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010058> <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070096>
10. Wartenberg H.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. B. 247. P. 135. <https://doi.org/10.1002/zaac.19412470112>
11. Wartenberg H.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. B. 249. P. 100. <https://doi.org/10.1002/zaac.19422490109>
12. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Т. 7. Ч. 1.
13. Clark H.C., Sadana Y.N. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. P. 50. <https://doi.org/10.1139/v64-008>
14. Lutar K., Leban I., Ogrin T. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 713.
15. Kramer O., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1969. <https://doi.org/10.1002/zaac.19956211123>
16. Benkicø P., Mazej Z., Zemva B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 8. P. 1398. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8)
17. Handbook of Inorganic Compounds by Dale L. Perry, Second Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 581 p. <https://doi.org/10.1201/b10908>
18. Болталино О.В. Определение термодинамических свойств газообразных фторидов 3d-элементов и их отрицательных ионов методом ионно-молекулярных равновесий. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 180 с.
19. Bougon R., Wilson W.W., Christie K.O. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2286. <https://doi.org/10.1021/ic00208a032>
20. Jacob E., Willner H. // Chem. Ber. 1990. V. 123. P. 1319. <https://doi.org/10.1002/cber.19901230616>
21. Korobov M.V., Savinova L.N., Sidorov L.N. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. № 9. P. 1161. <https://doi.org/10.1006/jcht.1993.1113>
22. Савинова Л.Н. Определение термодинамических характеристик газообразных фторидов с низкой

- энтальпией присоединения фтора. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
23. *Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020201>
24. *Сидоров Л.Н., Никулин В.В., Чилингаров Н.С.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1078.
25. *Falconer W., Jones G., Vasile W. et al.* // J. Fluorine Chem. 1974. V. 4. P. 213. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82515-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82515-4)
26. *Glemser O., Roesky H., Hellberg K.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1963. V. 2. P. 266. <https://doi.org/10.1002/anie.196302662>
27. *Hope E.C., Jones P.J., Levason W. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. P. 1443. <https://doi.org/10.1039/DT9850001443>
28. *Jacobs J., Mueller H.S.P., Willner H. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 5357. <https://doi.org/10.1021/ic00052a008>
29. *Seppelt K.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 1296. <https://doi.org/10.1021/cr5001783>
30. *Schlöder T., Brosi F., Benjamin J. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 5820. <https://doi.org/10.1021/ic500651r>
31. *Edwards A.J., Falconer W.E., Sunder W.A.* // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1974. P. 541. <https://doi.org/10.1039/DT9740000541>
32. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 310.
33. *Давлятин Д.И.* ИК-спектры и строение фторидов некоторых переходных металлов, изолированных в инертных матрицах. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 130 с.
34. *Vanquickenborne L.G., Vinckier A.E., Pierloot K.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1305.
35. *Russo V.T., Martin L.R., Hay J.P.* // Theoretical Division. MS B268 Los Alamos National Laboratory Los Alamos. 2018. 19 p.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.6+549.76

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$

© 2021 г. М. А. Сухаренко^{а, *}, И. К. Гаркушин^а, В. Т. Осипов^а, А. В. Радченко^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: sukharenko_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 15.05.2021 г.

Принята к публикации 17.05.2021 г.

В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ проведено разбиение на симплексы конверсионным методом, рассчитаны основные термодинамические характеристики (изменения энтальпии и энергии Гиббса) в точке конверсии для стандартных условий. Определено направление протекания реакции обмена в трехкомпонентной взаимной системе и стабильные продукты данной реакции. Описано химическое взаимодействие и построено древо фаз системы. Для стабильных и секущих элементов проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз. Методами ДТА и РФА подтверждено разбиение системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ на симплексы: определена стабильная диагональ квадрата составов, установлены кристаллизующиеся фазы, выявлены температура плавления и состав квазидвойной эвтектики. Экспериментальное исследование системы проведено методом ДТА. Определены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих тройным точкам невариантных равновесий. Фазовые равновесия описаны для каждого стабильного элемента тройной взаимной системы, построено древо кристаллизации. Проекция фазового комплекса системы на квадрат составов представлена четырьмя полями кристаллизации исходных веществ, доминирующим из которых является поле кристаллизации вольфрамата бария.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, вольфрамат бария, эвтектика

DOI: 10.31857/S0044457X21100184

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат бария находит широкое применение в различных областях промышленности, медицине, науке. Так, например, кристаллы вольфрамата бария со структурой шеелита используются в качестве нелинейно-оптических и лазерных сред. Структура этих кристаллов допускает введение активаторных ионов Nd^{3+} в концентрациях, достаточных для получения лазерной генерации на длинах волн 1030–1085 и 1310–1360 нм с низким порогом накачки и высокими мощностями излучения как в импульсном, так и в непрерывном режиме при комнатной температуре [1].

Вольфрамат бария образует кристаллы тетрагональной сингонии. Кристаллы вольфрамата бария и стронция используются как высокоэффективные материалы для ВКР-лазеров [2]. Перовскитоподобный вольфрамат бария-натрия обладает протонной проводимостью [3], поэтому может быть использован в различных электрохимических устройствах.

Наночастицы вольфрамата бария находят широкое применение [4, 5] в лучевой терапии. Обна-

ружено, что наночастицы BaWO_4 более эффективно усиливают образование гидроксильных радикалов при облучении, чем наночастицы CaWO_4 . При искусственном тестировании наночастицы BaWO_4 показали более низкую токсичность, чем наночастицы CaWO_4 .

Разработка новых материалов функционального назначения и изучение их свойств невозможны без детального исследования фазовых диаграмм [1–10]. Благодаря ценным свойствам и широкой области применения вольфрамата бария и других щелочных и щелочноземельных элементов, исследование фазовых диаграмм солевых композиций на его основе и разработка способов его получения являются важной задачей современного материаловедения [11–13].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

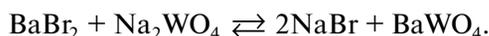
Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ состоит из четырех индивидуальных веществ, термические и термодинамиче-

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	<i>M</i> , г/моль	<i>t</i> _{пл} , °С	Полиморф- ный переход, °С	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_m H$, кДж/моль	$\Delta_m S$, Дж/моль К	Ссылка
NaBr	102.89	747.0	–	–361.4	–349.4	26.2	86.9	[14]
Na ₂ WO ₄	293.83	698.0	$\alpha \rightarrow \beta$ 576, $\beta \rightarrow \gamma$ 589	–1470.0	–1356.1	31.4	159.5	[14]
BaBr ₂	297.14	857.0		–757.8	–738.6	32.2	150.7	[14]
BaWO ₄	385.16	1475.0		–1698.7	–1591.6	96.9	146.4	[14]

ские свойства которых приведены в табл. 1 [14]. Элементами ограничения трехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Ba²⁺||Br[–], WO₄^{2–} являются четыре двухкомпонентные системы: NaBr–BaBr₂, NaBr–Na₂WO₄, Na₂WO₄–BaWO₄, BaBr₂–BaWO₄ [15–18] эвтектического типа. Данные по температурам плавления и составам двойных эвтектик приведены в табл. 2.

Разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Ba²⁺||Br[–], WO₄^{2–} проведено термодинамическим методом. В точке полной конверсии К протекает реакция обмена:



По данным, представленным в табл. 1, проведен термодинамический расчет для $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$:

Таблица 2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Ba²⁺||Br[–], WO₄^{2–}

Элементы диаграммы	Фазовое равновесие
Поля	
<i>e</i> ₁ <i>E</i> ₁ <i>e</i> ₅ <i>E</i> ₂ <i>e</i> ₂	ж \rightleftharpoons NaBr
<i>e</i> ₁ <i>E</i> ₁ <i>e</i> ₃	ж \rightleftharpoons α -Na ₂ WO ₄
<i>e</i> ₂ <i>E</i> ₂ <i>e</i> ₄	ж \rightleftharpoons BaBr ₂
<i>E</i> ₃ <i>E</i> ₁ <i>e</i> ₅ <i>E</i> ₂ <i>e</i> ₄	ж \rightleftharpoons BaWO ₄
Линии	
<i>e</i> ₁ <i>E</i> ₁	ж \rightleftharpoons α -Na ₂ WO ₄ + NaBr
<i>E</i> ₃ <i>E</i> ₁	ж \rightleftharpoons BaWO ₄ + α -Na ₂ WO ₄
<i>E</i> ₁ <i>e</i> ₅ <i>E</i> ₂	ж \rightleftharpoons NaBr + BaWO ₄
<i>e</i> ₂ <i>E</i> ₂	ж \rightleftharpoons NaBr + BaBr ₂
<i>e</i> ₄ <i>E</i> ₂	ж \rightleftharpoons BaWO ₄ + BaBr ₂
Точки	
<i>E</i> ₁	ж \rightleftharpoons NaBr + BaWO ₄ + α -Na ₂ WO ₄
<i>E</i> ₂	ж \rightleftharpoons NaBr + BaBr + BaWO ₄

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaBr}) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{BaWO}_4) - (\Delta_f H_{298}^\circ(\text{BaBr}_2) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{WO}_4)) = 2(-361.4) + (-1698.7) - \\ &- ((-757.8) + (-1470.0)) = -193.76 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_r G_{298}^\circ &= 2\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NaBr}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{BaWO}_4) - \\ &- (\Delta_f G_{298}^\circ(\text{BaBr}_2) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{WO}_4)) = \\ &= 2(-349.4) + (-1591.6) - \\ &- ((-738.6) + (-1356.1)) = -195.62 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, для стандартных условий получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= -193.76 \text{ кДж}, \\ \Delta_r G_{298}^\circ &= -195.62 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Как видно из расчетов, реакция протекает в прямом направлении. Продуктами реакции являются стабильная пара солей NaBr и BaWO₄. Секущая NaBr–BaWO₄ представляет собой общий элемент двух стабильных треугольников: NaBr–BaBr₂–BaWO₄ и NaBr–Na₂WO₄–BaWO₄. На рис. 1 приведено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na, Ba||Br, WO₄. На основании полученного древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. В стабильном треугольнике NaBr–BaBr₂–BaWO₄ кристаллизующимися фазами являются соли, лежащие в вершинах треугольника: NaBr, BaBr₂, BaWO₄. В стабильном треугольнике NaBr–Na₂WO₄–BaWO₄ кристаллизуются три твердые фазы: NaBr, BaWO₄, α -Na₂WO₄ (ограниченный твердый раствор на основе α -фазы).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Из четырех двухкомпонентных систем в литературе приведены данные по трем системам [16–18].

Двухкомпонентная система NaBr–Na₂WO₄. По этой системе имеются следующие данные [16]: образование двойной эвтектики с температурой

плавления 556°C и составом 75% Na_2WO_4 + 25% $(\text{NaBr})_2$. Твердые фазы – NaBr , Na_2WO_4 .

Экспериментально нами получены следующие данные: двойная эвтектика образуется при 569°C и составе 75% Na_2WO_4 + 25% $(\text{NaBr})_2$. Твердые фазы – NaBr , Na_2WO_4 . Для дальнейших исследований приняты экспериментальные данные.

Двухкомпонентная система NaBr – BaBr_2 . По системе имеются следующие данные [17]: происходит образование эвтектики с температурой плавления 600°C и составом 57.1% BaBr_2 + 42.9% $(\text{NaBr})_2$. Твердые фазы – NaBr , BaBr_2 .

Двухкомпонентная система Na_2WO_4 – BaWO_4 . В системе образуется эвтектика при температуре 680°C и составе 96% Na_2WO_4 + 4% BaWO_4 . Твердые фазы – BaWO_4 и α - Na_2WO_4 [18].

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-$, WO_4^{2-} и элементах ее ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [19]. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротиглы (изделия № 108-1, 108-2, 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и индифферентным веществом – свежеспрокаленным Al_2O_3 марки “ч. д. а.”. Холодные спай термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые [19]. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления полиморфных модификаций безводных неорганических солей [14]. Исследования проводили до 750°C.

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин, точность измерения температур $\pm 2.5^\circ\text{C}$, точность взвешивания составов на аналитических весах ± 0.0001 г. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли в CuK_α -излучении с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в течение 2 ч в платиновых тиглях при температуре на 10–20°C ниже температур конечного

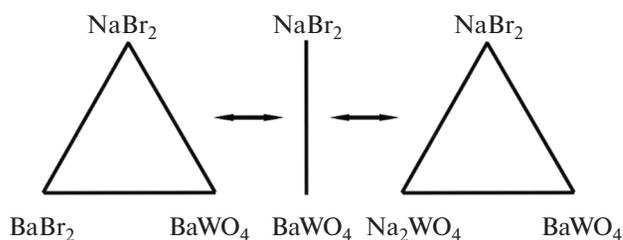


Рис. 1. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na^+ , $\text{Ba}^{2+}||\text{Br}^-$, WO_4^{2-} .

затвердевания расплавов, затем закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемку рентгенограмм проводили в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

В работе использовали реактивы следующих марок: NaBr “х. ч.” (ТУ 6-09-5331-87, содержание основного вещества 99.9%), BaBr_2 “х. ч.” (ТУ 6-09-3633-79, содержание основного вещества 99.9%), Na_2WO_4 “ч.” (ГОСТ 18289-78, содержание основного вещества 99.0 мас. %), BaWO_4 “ч.” (ГОСТ 4463-76, содержание основного вещества 99.0%). Температуры плавления исходных солей, кроме BaWO_4 , определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$), равны: NaBr – 747°C, BaBr_2 – 857°C, Na_2WO_4 – 698°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Поэтому были приняты литературные данные для всех четырех солей [19]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухкомпонентная система BaBr_2 – BaWO_4 экспериментально изучена методом ДТА. T - x -диаграмма системы представлена на рис. 2. В ходе исследования выявлены температура плавления и состав сплава двойной эвтектики e_4 : 813°C, 13.5% BaWO_4 , 86.5% BaBr_2 .

Двухкомпонентная система NaBr – Na_2WO_4 исследована методом ДТА с целью уточнения данных [20]. Выявлены координаты двойной эвтектики e_1 : температура плавления 564°C, состав 25% $(\text{NaBr})_2$ + 75% α - Na_2WO_4 . Данные эксперимента расходятся с литературными данными. В дальнейших исследованиях использовали данные, полученные авторами.

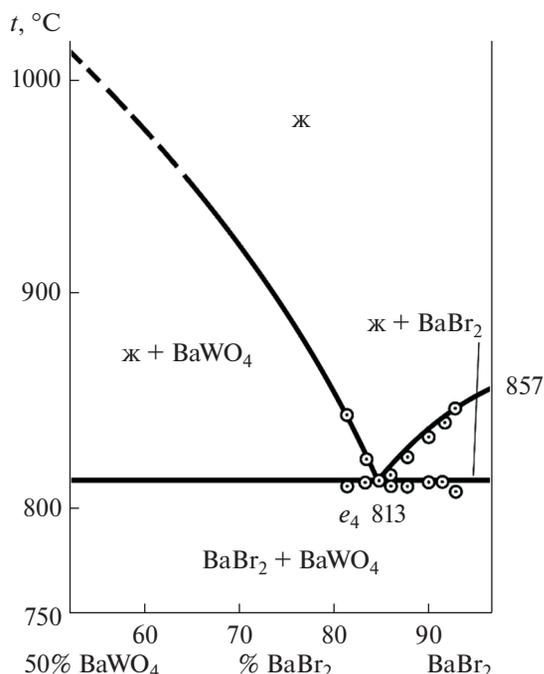


Рис. 2. T - x -диаграмма двухкомпонентной системы BaBr_2 - BaWO_4 .

Для подтверждения древа фаз был проведен рентгенофазовый анализ образца произвольного состава, принадлежавшего нестабильной диагонали (66.6% Na_2WO_4 + 33.4% BaBr_2). Смесь из 1.9925 г Na_2WO_4 и 1.0075 г BaBr_2 гомогенизировали в ацетоне, помещали в печь шахтного типа, расплавили, снижали температуру до 540°C и выдерживали в течение 2 ч. Дифрактограмма закаленного во льду образца показана на рис. 3. В нем установлены следующие твердые фазы: BaWO_4 , NaBr и α - Na_2WO_4 (ОТР на основе вольфрамата натрия), являющиеся вершинами стабильного треугольника.

Подтверждение экзотермического характера реакции обмена (термодинамического варианта

разбиения) проведено термогравиметрическим методом (образец состава 50% Na_2WO_4 + 50% BaBr_2 , точка конверсии трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$). Дериватограммы нагрева и охлаждения смеси 0.4972 г Na_2WO_4 и 0.5028 г BaBr_2 приведены на рис. 4 и 5. Определена температура начала реакции – 564°C.

Последним вариантом подтверждения разбиения является экспериментальное исследование стабильной диагонали NaBr - BaWO_4 .

Квазибинарная система NaBr - BaWO_4 была исследована методом ДТА. T - x -диаграмма стабильной секущей NaBr - BaWO_4 приведена на рис. 3. Выявлены характеристики сплава, отвечающего квазидвойной эвтектике: температура плавления 713°C, состав 10% BaWO_4 + 90% (NaBr)₂.

Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ приведен на рис. 7, он состоит из двух стабильных треугольников: NaBr - NaWO_4 - BaWO_4 и NaBr - BaBr_2 - BaWO_4 , разделенных стабильной диагональю – квазибинарной системой NaBr - BaWO_4 .

Стабильный треугольник NaBr - Na_2WO_4 - BaWO_4 . Все элементы ограничения стабильного треугольника являются эвтектическими системами с температурами плавления двойных эвтектик: e_1 569°C, e_3 680°C, e_5 713°C. Состав и температура плавления тройной эвтектики выявлены постепенным добавлением вольфрамата бария к составу самой низкоплавкой двойной эвтектики e_1 . Температура плавления тройного эвтектического сплава E_1 566°C, ее состав – 25.0% (NaBr)₂ + 74.5% Na_2WO_4 + 0.5% BaWO_4 .

Стабильный треугольник NaBr - BaBr_2 - BaWO_4 исследован аналогичным образом. К составу самой низкоплавкой двойной эвтектики e_2 600°C постепенно добавляли наиболее тугоплавкий

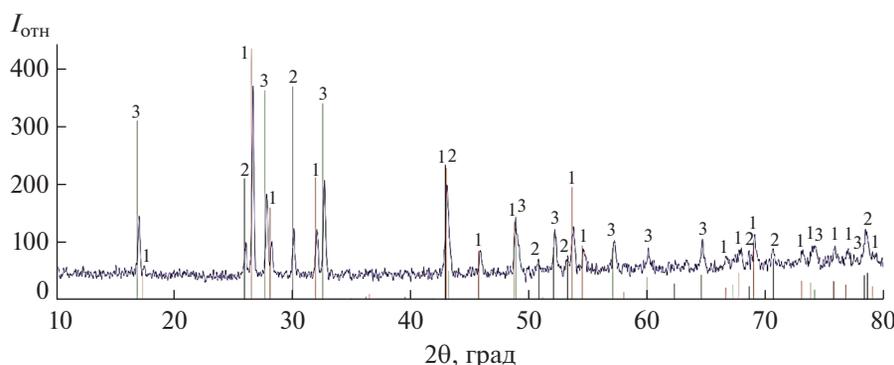


Рис. 3. Дифрактограмма образца исходного состава 33.4% BaBr_2 + 66.6% Na_2WO_4 (1 – BaWO_4 , 2 – NaBr , 3 – α - Na_2WO_4).

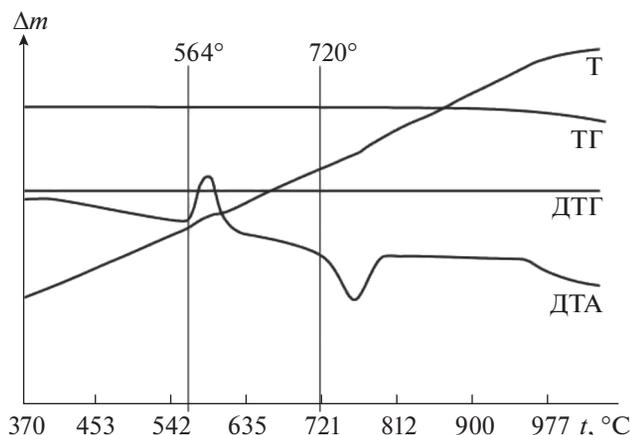


Рис. 4. Дериватограмма нагрева образца состава 50% Na_2WO_4 + 50% BaBr_2 .

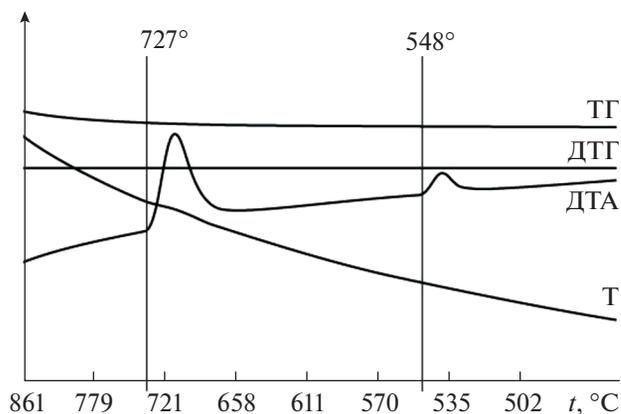


Рис. 5. Дериватограмма охлаждения образца состава 50% Na_2WO_4 + 50% BaBr_2 .

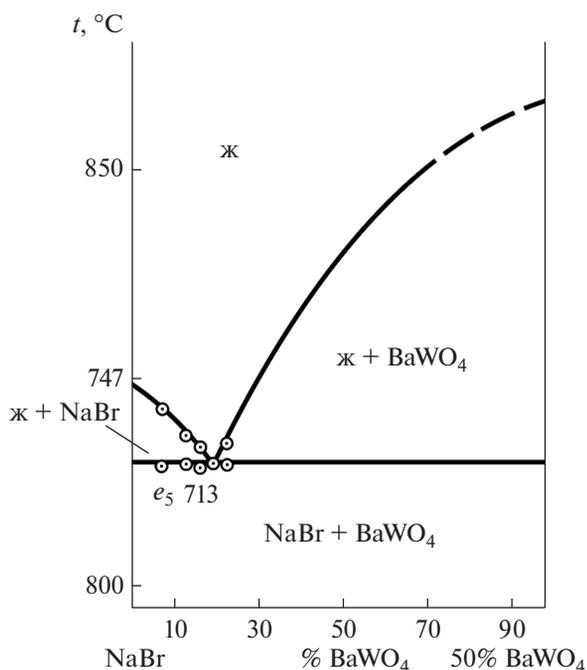


Рис. 6. T - x -диаграмма квазибинарной системы NaBr - BaWO_4 .

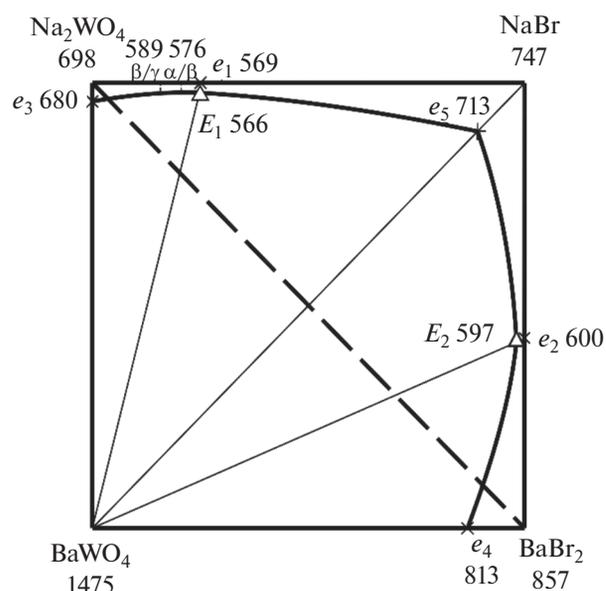


Рис. 7. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ на квадрат составов.

компонент – BaWO_4 . Выявили температуру плавления и состав тройного эвтектического сплава E_2 : 597°C, 42.5% $(\text{NaBr})_2$ + 56.5% BaBr_2 + 1.0% BaWO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ является необратимо-взаимной системой со сдвигом равновесия в сторону пары солей NaBr - BaWO_4 . Данные термодинами-

ческого расчета подтверждены экспериментальными исследованиями методами ДТА и РФА. На дифрактограмме образца состава 66.6% Na_2WO_4 + 33.4% BaBr_2 присутствуют следующие твердые фазы: BaWO_4 , NaBr и $\alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (ОТР). Наличие в образце вольфрамата натрия говорит о том, что не весь Na_2WO_4 прореагировал, поскольку в исходной смеси был взят с избытком. Таким образом, экспериментально установлено, что бромид натрия и вольфрамат бария являются стабильными продуктами реакции обмена трехкомпонент-

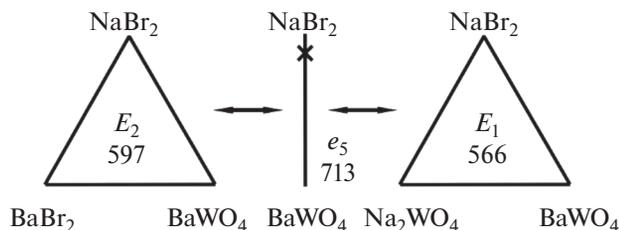


Рис. 8. Древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

ной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Экспериментальное изучение системы $\text{NaBr}-\text{BaWO}_4$ методом ДТА показало, что данная система является эвтектической. Фазовая диаграмма (рис. 6) представлена четырьмя полями: выше линии ликвидуса – однофазное поле жидкого состояния (ж), ниже линии солидуса – поле совместного существования двух твердых фаз – $\text{NaBr} + \text{BaWO}_4$, а также два двухфазных поля – ж + NaBr и ж + BaWO_4 . По пересечению ветвей первичной кристаллизации и эвтектической прямой выявлены состав и температура плавления квазидвойного эвтектического сплава. Квазидвойной эвтектике соответствует фазовое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{BaWO}_4$.

Был проведен термогравиметрический анализ образца состава точки полной конверсии К (50% $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 50\% \text{BaBr}_2$). Выявленная температура начала реакции (564°C) ниже температуры плавления наиболее низкоплавкой тройной эвтектики E_1 (566°C). В процессе нагрева потеря массы участвующих в реакции веществ незначительна (рис. 4 и 5).

В треугольнике $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2-\text{BaWO}_4$ кристаллизуются три твердые фазы: бромид натрия, бромид бария и вольфрамат бария. Эти фазы подтверждают прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз (рис. 1). В стабильном треугольнике $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{BaWO}_4$ кристаллизуются три твердые фазы: бромид натрия, вольфрамат натрия в α -модификации (ОТР), вольфрамат бария, что, в свою очередь, также подтверждает прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз.

Проекция ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ на квадрат составов представлена четырьмя полями кристаллизации: бромида натрия, бромида бария, вольфрамата натрия (в α -модификации), вольфрамата бария (рис. 7). Самое большое поле кристаллизации принадлежит вольфрамату бария – наиболее тугоплавкому компоненту. В табл. 2 приведены уравнения фазовых реакций для различных элементов фазовой диаграммы трехкомпонентной взаим-

ной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Полученные данные позволили построить древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 8). Видно, что самая низкоплавкая эвтектика E_1 566°C принадлежит стабильному треугольнику $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{BaWO}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическим методом проведено разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$, которое подтверждено экспериментальными данными ДТА и РФА. Построены древо фаз и древо кристаллизации системы.

Правильность теоретического разбиения на симплексы и древо фаз системы экспериментально подтверждены методами РФА и ДТА. Проведено экспериментальное исследование стабильных треугольников трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ методом ДТА. Выявлены координаты тройных эвтектических сплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garkushin I.K., Ragrina M.S., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 98. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010084> [Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010130>]
2. Sang S.H., Guo X.F., Zhang T.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030141>
3. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11 P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
4. Aliev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>
5. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
6. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>

7. *Soliev L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 212.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>
8. *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>
9. *Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 257.
<https://doi.org/10.1134/S003602361902013X>
10. *Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
11. *Kochkarov Z.A., Zhizhnev R.A., Kharaev A.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. T. 64. № 3. P. 393.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619030112>
12. *Kochkarov Z.A., Sokurova Z.A., Kochkarov Z.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. T. 63. № 7. P. 944.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070094>
13. *Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukharenko M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1398.
<https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
14. Термические константы веществ. Вып. IX–X. Таблицы принятых значений: Na, Ba / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
16. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
17. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М.–Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
18. *Гаркушин И.К., Игнатъева Е.О., Бехтерева Е.М., Бамбуров В.Г.* Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 169 с.
19. *Моценский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
20. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546(72.681.682.22)

СИСТЕМА FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

© 2021 г. Ф. М. Мамедов^{а, *}, Д. М. Бабанлы^{б, с}, И. Р. Амирасланов^д,
Д. Б. Тагиев^а, М. Б. Бабанлы^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^бАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр-т Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^сАзербайджано-французский университет, ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^дИнститут физики НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Построены некоторые политермические сечения и изотермические сечения при 900 и 1070 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что данная система квазитройная, ликвидус состоит из полей первичной кристаллизации шести фаз. На основе исходных бинарных и тройных (FeGa₂S₄, FeIn₂S₄) соединений выявлены широкие области твердых растворов, представляющие интерес как магнитные материалы.

Ключевые слова: сульфиды железа-галлия, сульфид железа-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21100093

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды переходных элементов типа АВ₂X₄ (А = Mn, Fe; В = Ga, In, Sb, Bi; X = S, Se, Te), относящиеся к группе разбавленных магнитных полупроводников, проявляют интересные физические свойства и на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей [1–11]. Это связано прежде всего с перспективностью их использования для создания приборов различного назначения: диодов Шоттки, переключателей, лазеров, модуляторов света и других устройств, управляемых магнитным полем. Установлено, что некоторые соединения указанного типа являются магнитными топологическими изоляторами и очень перспективны для создания супербыстрых элементов памяти, устройств спинтроники, квантовых компьютеров, детекторов темной материи и т.д. [12–18].

Поиск и дизайн новых сложных фаз основаны на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим характеристикам соответствующих систем [1, 19–25]. При этом особый интерес представляют системы, содержащие соединения – структурные или формульные аналоги, в которых можно ожидать образования широких областей

твердых растворов. Изменяя состав соединений путем получения твердых растворов различных типов замещения, можно существенно улучшить их функциональные характеристики [26–31].

Настоящая работа является продолжением наших исследований в области физико-химического анализа сложных систем на основе халькогенидов переходных металлов [32–34] и посвящена изучению фазовых равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

*Характеристики исходных соединений
и граничных квазибинарных систем*

Соединение FeS плавится конгруэнтно при 1461 К и претерпевает полиморфные переходы при 411 и 588 К [35]. Высокотемпературная модификация FeS кристаллизуется в тетрагональной структуре [36, 37], а низкотемпературная модификация имеет гексагональную структуру [38] (табл. 1).

Соединение Ga₂S₃ плавится конгруэнтно при 1395 К и претерпевает фазовые переходы при 823 и 1293 К [38].

Таблица 1. Кристаллографические данные для соединений системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Соединение	Тип, пр. гр. и параметры решетки, нм	Литература
FeS-ht	Тетрагональная, пр. гр. $P4/nmm$, $a = 0.3768$, $c = 0.5039$, или $a = 0.36735$, $c = 0.50328$	[36] [37]
FeS-rt	Гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 0.34436(1)$, $c = 0.57262(2)$	[38]
Ga ₂ S ₃ -ht	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.374$, $c = 0.614$	[45]
Ga ₂ S ₃ -rt	Моноклинная, пр. гр. $C1c1$. $a = 1.1107$, $b = 0.6411$, $c = 0.7021$	[46]
In ₂ S ₃ -ht1	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.38656(2)$, $c = 0.91569(5)$	[47]
In ₂ S ₃ -ht2	Кубическая, Fdm , $a = 1.08315(2)$	[47]
In ₂ S ₃ -rt	Тетрагональная, пр. гр. I_1/amd , $a = 0.76231(4)$, $c = 3.2353(3)$	[47]
Fe ₂ Ga ₂ S ₅	Ромбоэдрическая, пр. гр. $R3m$, $a = 0.36508(7)$, $c = 4.4843$	[40]
FeGa ₂ S ₄ -ht	Ромбическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 1.289$, $b = 0.751$, $c = 0.609$	[40]
FeGa ₂ S ₄ -rt	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.3654$, $c = 1.2056(5)$	[40]
FeIn ₂ S ₄	Кубическая, пр. гр. Fdm , $a = 1.0598$ и $a = 1.053$	[48] [41]
FeGaInS ₄	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.37765(1)$, $c = 1.22257(3)$	[52]
GaInS ₃	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.6653(2)$, $c = 1.7921(8)$, или $a = 0.386$, $c = 1.740$	[49] [42]
Ga ₂ In ₄ S ₉	Гексагональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.7589(5)$, $c = 3.670(5)$	[50]

Соединение In₂S₃ плавится конгруэнтно при 1375 К и претерпевает полиморфные превращения при 411 и 588 К [35].

Типы и параметры кристаллических решеток различных модификаций FeS, Ga₂S₃ и In₂S₃, а также тройных соединений системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ приведены в табл.1.

Боковые квазибинарные составляющие системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ исследованы в работах [39–41].

Система FeS–Ga₂S₃ изучена в работах [39, 40]. По данным [39], она характеризуется образованием двух тройных соединений – FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅. Первое плавится с открытым максимумом при 1418 К и образует эвтектики с обоими бинарными соединениями. Эвтектики имеют координаты 46 мол. % FeS, 1363 К и 74 мол. % FeS, 1070 К. Соединение Fe₂Ga₂S₅ устойчиво ниже температуры 1043 К, при которой разлагается по твердофазной реакции. В более ранней работе [40] была представлена ориентировочная фазовая диаграмма, согласно которой в системе образуется ряд промежуточных фаз переменного состава, устойчивых в узких интервалах температур, а соединения FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅ плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 1343 и 1385 К соответственно. Первое имеет две модификации –

высокотемпературную ромбическую и низкотемпературную тригональную (табл. 1).

Система FeS–In₂S₃ [41] характеризуется образованием соединения FeIn₂S₄ с конгруэнтным плавлением при 1398 К. Эвтектика имеет состав 73 мол. % FeS и кристаллизуется при 1373 К. FeIn₂S₄ образует непрерывный ряд твердых растворов с In₂S₃-ht1 с кубической структурой, который охватывает область концентраций 0–45% In₂S₃, что находится в соответствии с изоструктурностью указанных соединений (табл. 1). Образование твердых растворов на основе In₂S₃ сопровождается резким повышением температуры фазового перехода ht1 ↔ ht2 (1025 К) и установлением перитектоидного равновесия при 1300 К [41]. На кривых ликвидуса и солидуса, отвечающих β-фазе, существует точка минимума (*M*) при 85 мол. % In₂S₃ и 1285 К.

Система Ga₂S₃–In₂S₃ изучена в работах [42–44]. Согласно [42], она характеризуется наличием одного тройного соединения GaInS₃, которое плавится с разложением по перитектической реакции при 1183 К и образует эвтектику (35 мол. % In₂S₃ и 1113 К) с твердыми растворами на основе Ga₂S₃.

В [43] представлена близкая к описанной в [42] картина фазовых равновесий в данной системе. Подтверждено существование инконгруэнтно

плавящегося соединения GaInS₃ (1183 К) и эвтектики при составе 35 мол. % In₂S₃. Однако, по данным [43], эвтектика кристаллизуется при более высокой температуре (1183 К), а указанное соединение является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности. Практически одновременно с [43] была опубликована работа [44], в которой сообщалось о полученной методом газотранспортных реакций смеси кристаллов тройных фаз составов Ga₂In₄S₉, Ga₂In₈S₁₅ и Ga₆In₄S₁₅. Позже была определена кристаллическая структура одной из них – Ga₂In₄S₉ (табл. 1).

В работах [51, 52] нами были изучены квазибинарные разрезы FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ и FeS–FeGaInS₄ системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ и из порошковых дифракционных данных уточнена кристаллическая структура и параметры решетки фазы FeGaInS₄ (табл. 1). Недавно мы представили данные по квазитройным подсистемам FeS–FeGa₂S₄–FeGaInS₄ [53] и FeS–FeGaInS₄–FeIn₂S₄ [54]. Установлено, что первая подсистема относится к системам с моновариантными эвтектическим и перитектоидным равновесиями, а вторая – к типу с тройной эвтектикой и ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для проведения исследований вначале были синтезированы соединения FeS, Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄ с использованием высокоочищенных элементов: железа (99.995%), индия (99.999%), галлия (99.999%) и серы (99.99%), приобретенных у “Alfa Aesar” (Германия). Стехиометрические смеси элементов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления ~10⁻² Па. Синтез проводили в двухзонном режиме. В случае FeS нижнюю “горячую” зону медленно нагревали от комнатной температуры до 1470 К, а в случае соединений Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄ – на 30–50 К выше их точек плавления. При синтезе часть ампулы находилась вне печи и охлаждалась водой (“холодная” зона). Взаимодействие компонентов происходило в “горячей” зоне, а в “холодной” зоне газообразная сера конденсировалась и возвращалась в зону взаимодействия. В результате реакции в “холодной” зоне количество серы халькогена постепенно уменьшалось, и в течение 1–2 ч она расходовалась практически полностью. После этого ампулу полностью помещали в печь и выдерживали при указанной температуре в течение 3–4 ч. Полученные образцы подвергали термообработке при 900 К в течение 100 ч, это позволяло достичь полноты взаимодействия и увеличить степень кристалличности синтезируемых соединений.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления FeS, Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄, определенные по термограммам нагревания с точностью ±3 К, были равны 1465, 1395, 1375, 1418 и 1398 К соответственно, что совпадает с данными работ [35, 39, 40].

В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

FeS – гексагональная решетка, пр. гр. *P6₃/mmc*, *a* = 0.34440(4), *c* = 0.57260(7) нм;

Ga₂S₃ – моноклинная решетка, пр. гр. *C1c1*, *a* = 1.1109(4), *b* = 0.6414(5), *c* = 0.7024(7) нм;

In₂S₃ – тетрагональная решетка, пр. гр. *I1/amd*, *a* = 0.76232(4), *c* = 3.2355(2) нм;

FeGa₂S₄ – тригональная решетка, пр. гр. *P3m1*, *a* = 0.36543(3), *c* = 1.20558(8) нм;

FeIn₂S₄ – кубическая решетка, пр. гр. *Fd3m*, *a* = 1.0607(2) нм,

которые хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

Сплавы исследуемой системы (рис. 1) каждый массой 0.5 г готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 900 К в течение ~600 ч. Некоторые сплавы после выдерживания при 1070 или 900 К закачивали вбрасыванием в холодную воду.

Методы исследования. Дифференциальный термический анализ выполняли на установке Netzsch 404 F1 Pegasus system (хромель-алюмелевые термодпары) в интервале температур от комнатной до ~1480 К со скоростью нагревания 10 град/мин. Рентгенофазовые и структурные исследования проводили на основе порошковых дифрактограмм, полученных на дифрактометре D2 Phaser (CuK_{α1}-излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных результатов, а также имеющихся данных по граничным квазибинарным системам и подсистеме FeS–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ [51–53] позволила установить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе. При этом нами в основном подтверждены данные [39, 40, 43] по фазовым равновесиям в граничных квазибинарных системах. Небольшие расхождения, касающиеся координат некоторых невариантных точек (табл. 2), учтены при обработке данных ДТА сплавов системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

В таблицах и на рисунках, а также в тексте статьи использованы следующие обозначения твер-

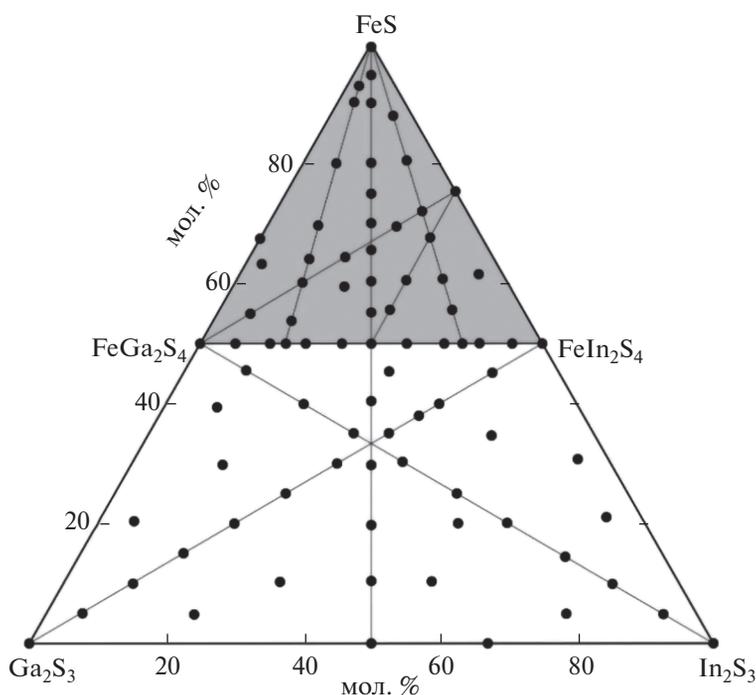


Рис. 1. Составы исследованных образцов системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Затемненный участок – область, изученная в работах [51–53].

дых растворов на основе соединений и их различных модификаций: α – FeS-ht, β_1 – Ga₂S₃, β_2' – In₂S₃-ht2, γ – FeGa₂S₄, β_2 – FeIn₂S₄, δ – GaInS₃, ϵ – Ga₂In₄S₉.

*Твердофазные равновесия в системе
FeS–Ga₂S₃–In₂S₃*

На рис. 2 представлена диаграмма твердофазных равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при

Таблица 2. Нонвариантные равновесия в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, К	Состав, мол. %	
			FeS	In ₂ S ₃
D_1	$L \leftrightarrow \gamma$ (FeGa ₂ S ₄)	1420	50	–
D_2	$L \leftrightarrow \beta_2$ (FeIn ₂ S ₄)	1410	50	50
D^*	$L \leftrightarrow \beta_2$ (FeGaInS ₄)	1375	50	25
p_1	$L + \beta_2 \leftrightarrow \delta$	1190	–	43
p_2	$L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$	1310	7	93
p_3	$L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$	1300	–	90
M	$L \leftrightarrow \beta_2$	1290	12	88
e_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	1180	–	32
e_2	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$	1363	44	–
e_3	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1328	74	–
e_4	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1373	72	28
e_5	$L \leftrightarrow \gamma + \beta_2$	1340	50	35
e_6	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1310	68	16
U	$L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma + \delta$	1168	10	38
E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma + \delta$	1105	9	31
E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2 + \gamma$	1290	65	24

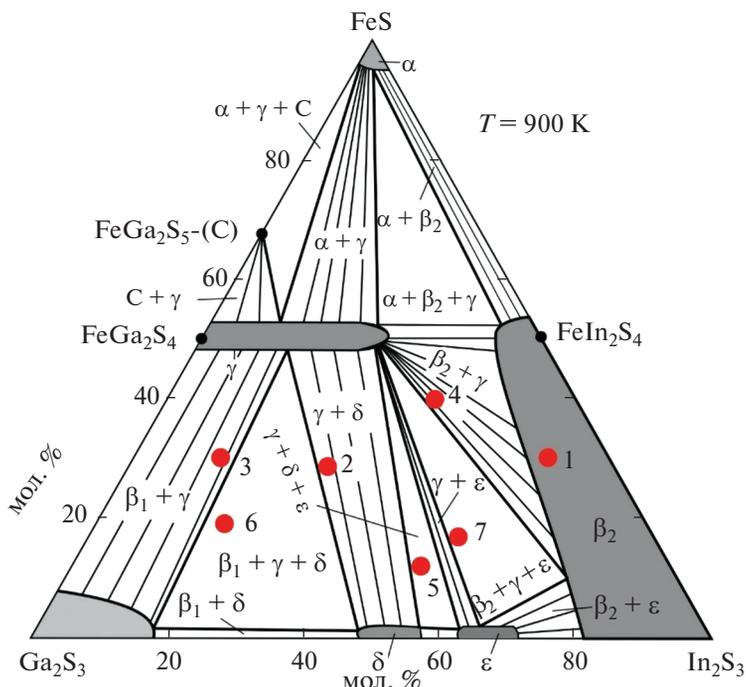


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при 900 К. Красные кружки (1–7) – сплавы, для которых на рис. 3 приведены порошковые дифрактограммы.

900 К. Из диаграммы видно, что система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных бинарных и тройных соединений. Характер фазовых равновесий и соответствующие экспериментальные данные по подсистеме FeS–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ приведены и рассмотрены в работах [51–54].

Как видно из рис. 2, подсистема Ga₂S₃'–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄–In₂S₃, которая может быть представлена как взаимная система Ga₂S₃' + FeIn₂S₄ ↔ ↔ In₂S₃ + FeGa₂S₄, является обратимо-взаимной, т.е. не имеет стабильной диагонали. В формировании фазовых областей определяющую роль играют не исходные соединения, а твердые растворы, особенно γ-фаза на основе FeGa₂S₄, которая образует коноды со всеми другими фазами системы.

Наличие широких областей гомогенности на основе исходных соединений по разрезу FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ (рис. 2, γ- и β₂-фазы) установлено нами в работе [51], где представлены кристаллографические данные твердых растворов.

Следует также отметить образование непрерывных твердых растворов между In₂S₃-htl и FeIn₂S₄, имеющими кубическую структуру. Мы установили, что область гомогенности этой фазы растворов проникает вглубь концентрационного треугольника и занимает значительную часть его площади (рис. 2, область β₂). На основании данных порошковых дифрактограмм мы определили

значения периода решетки для различных составов β₂-фазы, которые монотонно меняются в интервале $a = 1.05152\text{--}1.08315$ нм.

Все фазовые области в подсистеме Ga₂S₃–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄–In₂S₃ подтверждены рентгенографически. На рис. 3 приведены порошковые дифрактограммы выборочных сплавов из ряда одно-, двух- и трехфазных областей с указанием фазовых составов. Видно, что дифракционные картины всех этих образцов находятся в соответствии с фазовой диаграммой.

Диаграмма твердофазных равновесий при 1070 К (рис. 4) отличается от таковой при 900 К отсутствием соединения Fe₂Ga₂S₅ и ε-фазы, которые существуют ниже 1043 [51] и 990 К соответственно, а также фазовых полей с их участием.

Поверхность ликвидуса

На рис. 5 представлена проекция поверхности ликвидуса системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ с указанием изотерм с шагом 50 К. Видно, что ликвидус состоит из шести полей, отвечающих первичной кристаллизации α-, γ-, β₁-, β₂-, δ- и β₂'-фаз. Эти поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты невариантных равновесий приведены в табл. 2, а типы и температурные интервалы моновариантных равновесий – в табл. 3.

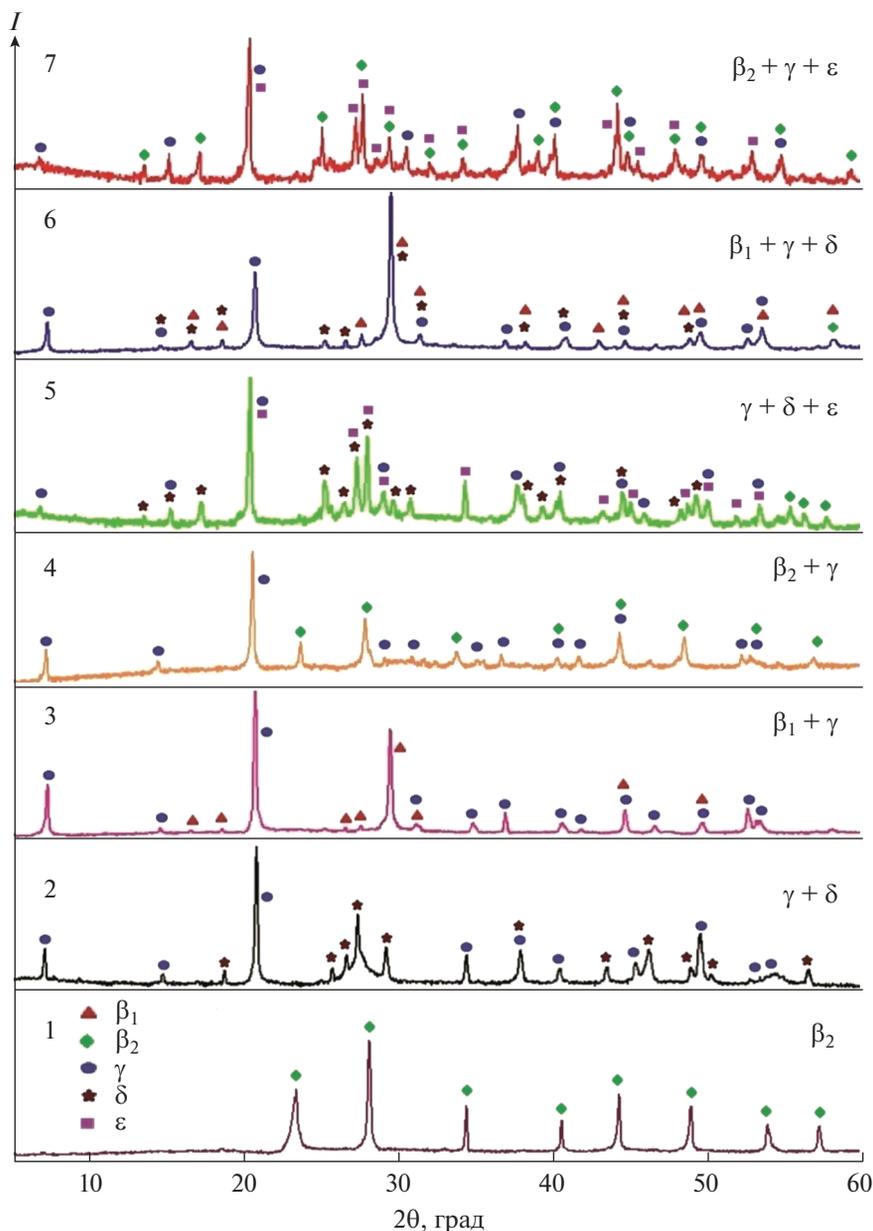


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы и фазовые составы сплавов 1–7 системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$, указанных на рис. 2.

Квазибинарные разрезы $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-FeIn}_2\text{S}_4$ и FeS-FeGaInS_4 (рис. 5, пунктирные прямые) делят концентрационный треугольник $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ на три самостоятельные подсистемы. Подсистемы $\text{FeS-FeGa}_2\text{S}_4\text{-FeGaInS}_4$ и $\text{FeS-FeGaInS}_4\text{-FeIn}_2\text{S}_4$ относятся к типам с моновариантной и невариантной эвтектиками соответственно. Третья подсистема, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-FeGa}_2\text{S}_4\text{-FeIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{S}_3$, конгруэнтно не триангулируется, что, как показано выше, связано с образованием в ней ряда фаз переменного состава с широкими областями гомогенности.

Как видно из рис. 5, наибольшие протяженности по составу и температуре имеют поля первич-

ной кристаллизации β_2 -, γ - и β_1 -фаз, что открывает возможность варьировать составы расплавов и температурных режимов при выращивании монокристаллов указанных твердых растворов.

Политермические разрезы

Для уточнения положения изотерм на поверхностях ликвидуса фаз, хода кривых моновариантных равновесий и координат точек невариантных равновесий нами построен ряд политермических сечений фазовой диаграммы системы А.

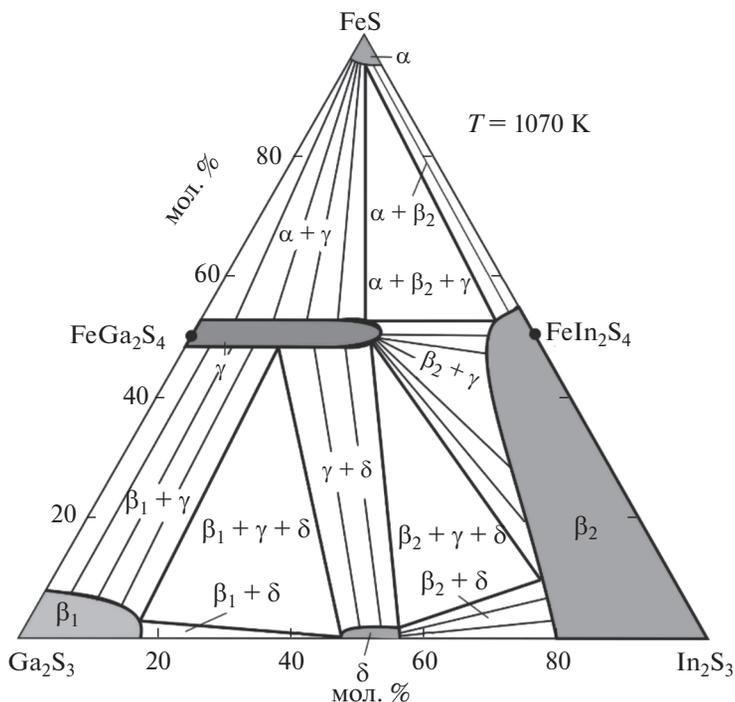


Рис. 4. Диаграмма твердофазных равновесий системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при 1070 К.

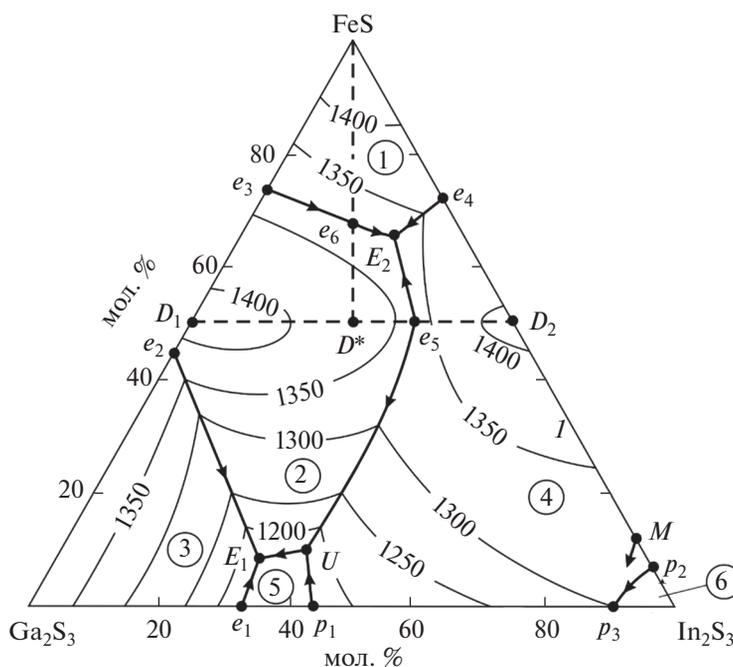


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Пунктиры – квазибинарные разрезы. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α; 2 – γ; 3 – β₁; 4 – β₂; 5 – δ; 6 – β₂'.

Ниже представлены и кратко описаны некоторые из них.

Разрез FeS–GaInS₃ (рис. 6) частично квазибинарный. В области составов FeS–FeGaInS₄ он от-

носится к эвтектическому типу. Отметим, что точка максимума (*D**), отвечающая плавлению γ-фазы состава FeGaInS₄, не является таковой по разрезу FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ [53]. Поэтому она, по-

Таблица 3. Моновариантные равновесия в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Кривая на рис. 5	Равновесие	Температурный интервал, К
p_2p_3	$L + \beta'_2 \leftrightarrow \beta_2$	1310–1300
p_1U	$L + \beta_2 \leftrightarrow \delta$	1190–1168
e_5U	$L \leftrightarrow \gamma + \beta_2$	1340–1168
UE_1	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$	1168–1105
e_1E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	1165–1105
e_2E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$	1163–1105
e_3e_6	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1328–1310
e_6E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1310–1290
e_4E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1373–1290
e_5E_2	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma$	1340–1290

видимому, не является дистектической точкой в классическом понимании. Однако мы установили [52, 53], что γ -фаза состава FeGaInS₄ плавится при постоянной температуре (1375 К) и, образуя невариантные эвтектики (e_5, e_6) с α - и β_2 -фазами на основе FeS и FeIn₂S₄, триангулирует систему А.

В области составов >50 мол. % GaInS₃ ликвидус состоит из ветвей, отвечающих первичной кристаллизации γ - и β_2 -фаз. Ниже ликвидуса в области 55–85 мол. % GaInS₃ кристаллизация протекает моновариантно по эвтектической

(табл. 3, кривая e_5U), а в области >85 мол. % GaInS₃ – по перитектической (P_1U) реакциям. Горизонталь при 1168 К соответствует невариантной переходной реакции (U). Далее кристаллизация продолжается по эвтектической кривой UE_1 и завершается образованием двухфазной области $\gamma + \delta$ (рис. 6).

Разрез Ga₂S₃–0.5FeIn₂S₄ (рис. 7) пересекает поля первичной кристаллизации β_1 -, γ - и β_2 -фаз. В интервалах составов 0–10 и 85–100 мол. % Ga₂S₃ кристаллизация завершается образованием однофазных β_2 - и β_1 -твердых растворов соответственно. В промежуточном интервале составов ниже ликвидуса протекают равновесные эвтектические реакции по кривым e_5U (10–45 мол. % Ga₂S₃), UE_1 (45–55 мол. % Ga₂S₃) и e_2E_1 (55–80 мол. % Ga₂S₃). В определенных концентрационных интервалах кристаллизация завершается этими реакциями и на T - x -диаграмме формируются двухфазные области $\beta_2 + \gamma$, $\gamma + \delta$ и $\beta_1 + \gamma$. Горизонталь при 1168 К отвечает невариантной переходной реакции U , а при 1105 К – кристаллизации тройной эвтектики $\beta_1 + \gamma + \delta$ (E_1). Термический эффект при 990 К относится к твердофазной реакции $\beta_2 + \delta \leftrightarrow \varepsilon$. Существование ε -фазы и соответствующих фазовых областей при 900 К подтверждено нами рентгенографически (рис. 2).

Разрез 0.5FeGa₂S₄–In₂S₃ (рис. 8) проходит через поля первичной кристаллизации γ -, β_2 - и β'_2 -фаз. Сравнение с рис. 5 показывает, что при со-

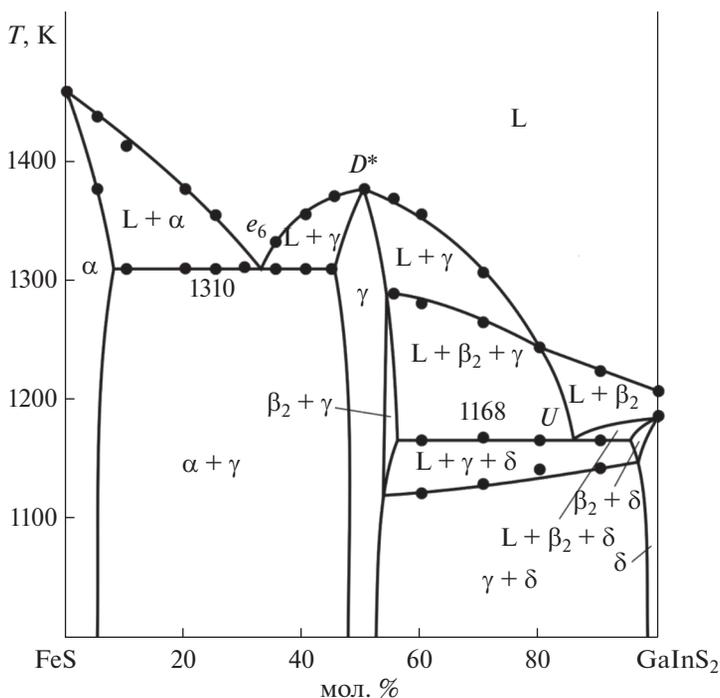


Рис. 6. Политермический разрез FeS–GaInS₃ фазовой диаграммы системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

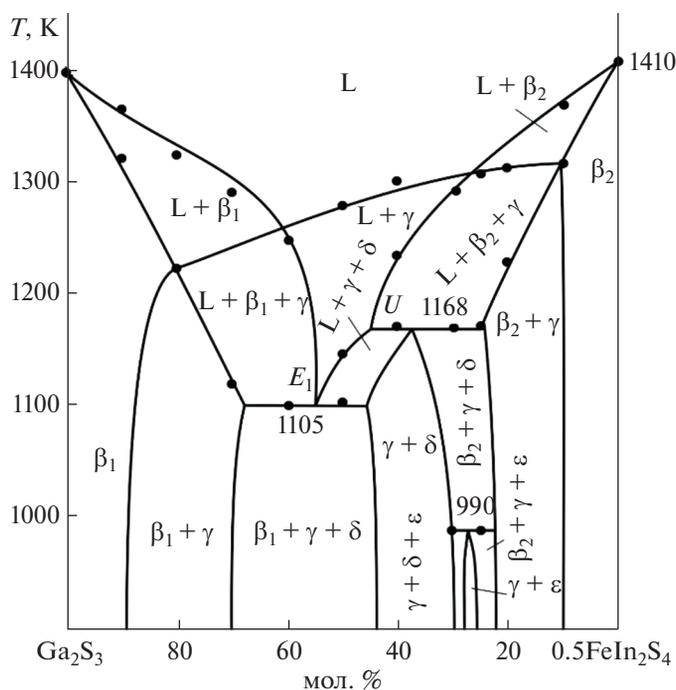


Рис. 7. Политермический разрез Ga₂S₃–0.5FeIn₂S₄ фазовой диаграммы системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

ставах >90 мол. % In₂S₃ после первичной кристаллизации β₂'-фазы протекает перитектоидная реакция $L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$ (рис. 5, табл. 3, кривая P_2P_3) и кристаллизация завершается по схеме $L \rightarrow \beta_2$. Этим же процессом завершается кристаллизация образцов, содержащих >70 мол. % In₂S₃. В области составов 5–70 мол. % In₂S₃ ниже ликвидуса кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим e_2E_1 (5–18 мол. % In₂S₃), UE_1 (18–25 мол. % In₂S₃), e_5U (25–60 мол. % In₂S₃) и перитектической P_1U (60–70 мол. % In₂S₃) кривым. Горизонталы при 1168, 1105 и 990 К отвечают соответственно неинвариантным переходному (U), эвтектическому (E_1) равновесиям и твердофазной реакции $\beta_2 + \delta \leftrightarrow \epsilon$. В субсолидусе данный разрез проходит через ряд областей, фазовые составы и границы которых находятся в соответствии с диаграммами твердофазных равновесий (рис. 2, 4).

В заключение рассмотрим кривые ДТА нагревания некоторых образцов по разрезу 0.5FeGa₂S₄–In₂S₃ (рис. 9) в контексте рис. 5 и 8. Образец 1 (10 мол. % In₂S₃) в твердом состоянии двухфазный – $\beta_1 + \gamma$. Согласно рис. 5 и 8, размытый эндотермический эффект в интервале температур 1235–1287 К отвечает его моновариантному плавлению по эвтектической схеме $L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$ (e_2E_1). После этой реакции избыток β₁-фазы полностью переходит в жидкое состояние при 1390 К. На кривой ДТА образца 2 (40 мол. % In₂S₃) видны четкие эндотермические эффекты при 990 и 1168 К, относящи-

ся к твердофазному разложению ε-фазы и переходному равновесию U . Плавление завершается при 1295 К по эвтектической схеме e_2E_1 (рис. 5, табл. 3). Термограмма нагревания образца 3 (50 мол. % In₂S₃) кроме этих трех процессов отражает также завершение плавления при 1315 К (рис. 8). Кривая нагревания образца 4 (80 мол. % In₂S₃) содержит один размытый эндотермический эффект, отвечающий плавлению β₂-твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов ДТА и РФА свыше 50 синтезированных и отожженных сплавов впервые получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в квазитройной системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Построены проекция поверхности ликвидуса, некоторые политермические сечения и изотермические сечения при 900 и 1070 К фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации шести фаз, а также типы и координаты не- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов на основе бинарных и тройных соединений, представляющие практический интерес как потенциальные магнитные материалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”.

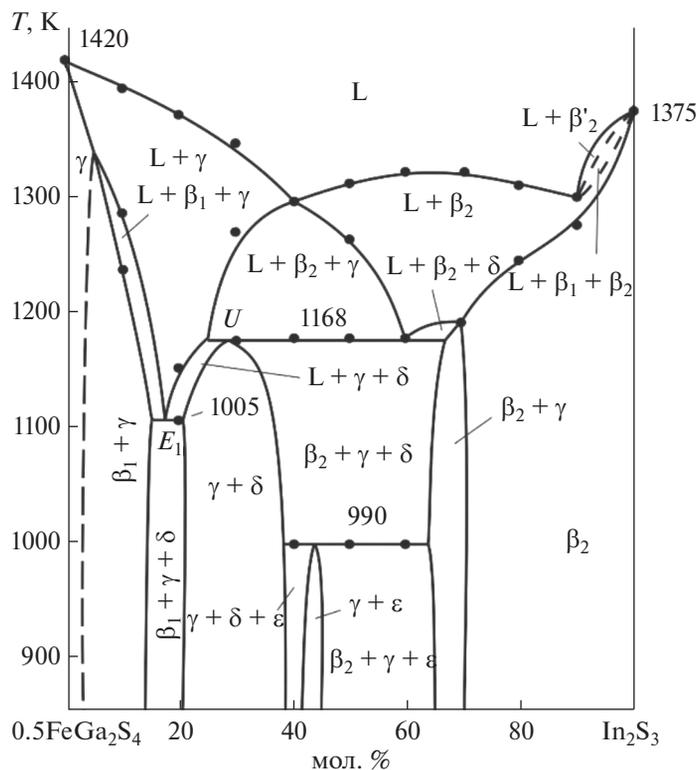


Рис. 8. Политермический разрез $0.5\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$ фазовой диаграммы системы $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$.

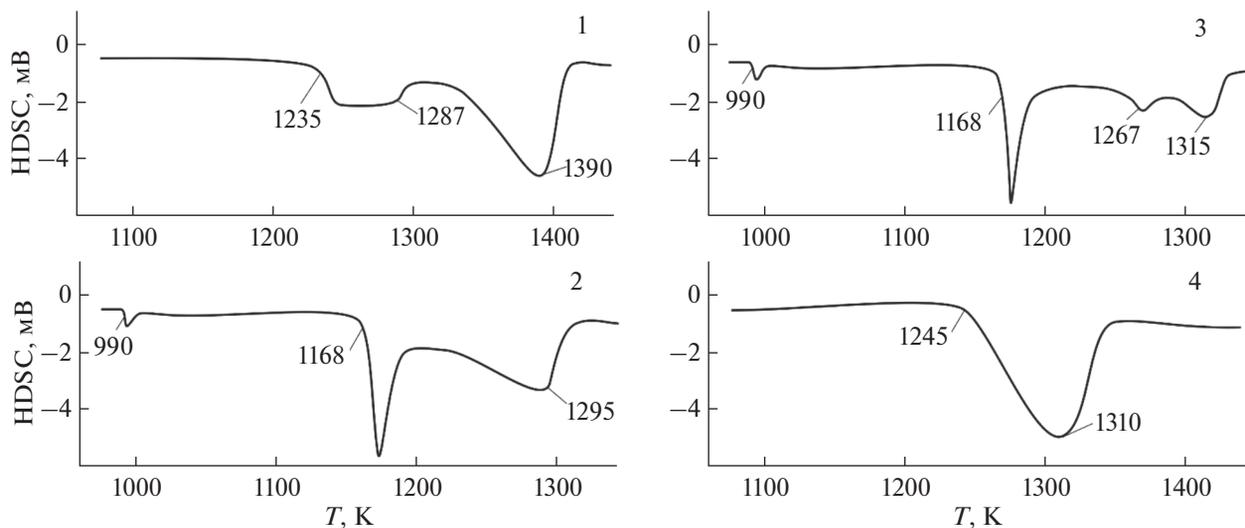


Рис. 9. Кривые ДТА нагревания некоторых образцов по разрезу $0.5\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$ системы $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$: 1 – 10; 2 – 40; 3 – 50 мол. % In_2S_3 ; 4 – 80 мол. % In_2S_3 .

созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания), при частич-

ной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haueseler H., Srivastava S.K.* // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. № 4. P. 205.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
2. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 2. P. 691.
<https://doi.org/10.1021/ja5084255>
3. *Djieutedjeu H., Makongo J., Rotaru A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 26. P. 3969.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201100364>
4. *Torres T., Sagreda V., de Chalbauda L.M. et al.* // *Phys. B.* 2006. V. 384. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.162>
5. *Боднар И.В., Викторов И.А., Павлюковец С.А.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 681. [*Bodnar I.V., Viktorov I.A., Pavlyukovets S.A.* // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 6. P. 604.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>]
6. *Боднар И.В., Труханов С.В.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 7. С. 890. [*Bodnar I.V., Trukhanov S.V.* // *Semiconductors.* 2011. V. 45. № 7. P. 861.
<https://doi.org/10.1134/S1063782611070050>]
7. *Nowka C., Gellesch M., Enrique Hamann Borrero J. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 459. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.090>
8. *Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 438. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.05624>
9. *Yang J., Zhou Z., Fang J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 22. P. 222101.
<https://doi.org/10.1063/1.5126233>
10. *Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K.* // *Mater. Res. Innovations.* 2017. P. 278.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
11. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1340. [*Aminov T.G., Bushva E.V., Shabunina G.G.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1592.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120039>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120031>]
12. *Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al.* // *Nature.* 2019. V. 576. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
13. *Xu L., Mao Y., Wang H. et al.* // *Science Bull.* 2020. V. 65. № 24. P. 2086.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.07.032>
14. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // *Quantum Mater.* 2020. V. 5. № 54. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
15. *Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al.* // *APL Materials.* 2020. V. 8. P. 021105.
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
16. *Yonghao Y., Xintong W., Hao L. et al.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 3271.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
17. *Zhou L., Tan Z., Yan D. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 085114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
18. *Yujun D., Yijun Y., Meng Z. et al.* // *Science.* 2020. V. 367. № 6480. P. 895.
<https://doi.org/10.1126/science.aax8156>
19. *Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrazhnov A.Yu.* // *Tech. Mater. Sci. Adv. Topics.* 2013. P. 103.
20. *Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 13. P. 1704.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
21. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
22. *Кертман А.В., Русейкина А.В.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1544. [*Kertman A.V., Ru-seikina A.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1756. <https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110082>]
23. *Имамалиева С.З., Мехдиева И.Ф., Бабанлы Д.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1550. [*Imataliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1762. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110066>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110069>]
24. *Асадов М.М., Ахмедова Н.А., Мамедова С.Р., Тагиев Д.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 974. [*Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. P. 1061.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20070016>]
25. *Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646. [*Ismailova E.N., Mashadiyeva L.F., Bakhtiyarly I.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 801.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619060093>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096>]
26. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Poudeu P.F.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 14033.
<https://doi.org/10.1021/ja303952w>
27. *Moroz N.A., Lopez J.S., Djieutedjeu H., Ranmohotti K.G.S. et al.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 23. P. 8570.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
28. *Боднар И.В., Труханов С.В.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 11. С. 1464. [*Bodnar I. V., Trukhanov S.V.* // *Semiconductors.* 2011. V. 45. № 11. P. 1408.
<https://doi.org/10.1134/s106378261111008x>]
29. *Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Осипова М.А., Боднар И.В.* // ФТП. 2010. Т. 44. № 1. С. 48. [*Rud V.Y., Rud Y.V., Osipova M.A., Bodnar I.V.* // *Semiconductors.* 2010. V. 44. № 1. P. 45.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782610010070>
30. *Djieutedjeu H., Zhou X., Chi H., Haldolaarachchige N. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 6199.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
31. *Orujlu E.N.* // *Phys. Chem. Solid State.* 2020. V. 21. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.113-116>

32. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z. et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
33. Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1535. [*Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121> <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>]
34. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. et al.* // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
35. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio, 1990. 3875 p.
36. *Bertaut E.F., Burlet P., Chappert J.* // Solid State Commun. 1965. V. 3. P. 335.
37. *Lennie A.R., Redfern S.A., Schofield P.F., Vaughan D.J.* // Mineralogical Magazine. 1995. V. 59. P. 677.
38. *Kuhn S.J., Kidder M.K., Parker D.S. et al.* // Phys. C: Superconductivity and Its Applications. 2017. V. 534. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.12.006>
39. *Allazov M.R.* // Bull. Baku State University. 2009. № 2. P. 42.
40. *Pardo M.P., Dogguy-Smiri L., Flahaut J.* // Mater. Res. Bull. 1980. № 7. V. 16. P. 1375.
41. *Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Аллазов М.Р.* // Журн. неорганической химии. 1979. № 24. P. 2208.
42. *Заргарова М.И., Гамидов Р.С.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 2. С. 371. I.
43. *Muschinsky V.P., Ambross V.P.* // Kristall Technic. 1970. V. 5. I. 4. P. 5.
44. *Kramer V., Nitsche R., Ottemann J.* // J. Cryst. Growth. 1970. V. 7. P. 285.
45. *Camille Y.J., Jimmie G.E.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2718. <https://doi.org/10.1021/jp003312x>
46. *Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J.G.* // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 327. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.349>
47. *Paul P., Jose M.M.A., Maximo L. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 410. <https://doi.org/10.1107/S2052520616007058>
48. *Hahn H., Klingler W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1950. V. 263. P. 177.
49. *Гусейнов Г.Г., Амирасланов И.Р., Кулиев А.С., Мамедов К.С.* // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 854.
50. *Schulte M., Kramer V.* // Z. Naturforsch. 1982. V. 37b. P. 390.
51. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Efendiyeva N.N., Imamaliyeva S.Z.* // Chem. Problems. 2019. V. 17. P. 58. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-58-65>
52. *Mammadov F.M., Niftiyev N.N., Mammadov F.I.* // Azerb. Chem. J. 2017. № 2. P. 56.
53. *Mammadov F.M.* // Chem. Problems. 2020. V. 18. № 2. P. 214. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-214-221>
54. *Mammadov F.M.* // Azerb. Chem. J. 2020. № 3. P. 29. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-3-29-33>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 536.6;548.3;548.4

МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cd_3As_2-MnAs

© 2021 г. А. И. Риль^{а, *}, С. Ф. Маренкин^{а, б}

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

^бНИТУ “МИСИС”, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ril_alexey@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Изучены магнитные свойства сплавов композитов системы Cd_3As_2-MnAs в зависимости от состава и размерности ферромагнитной фазы $MnAs$. Исследованы четыре состава с соотношением $Cd_3As_2 : MnAs = 50 : 50, 60 : 40, 75 : 25, 80 : 20$ мол. %. Состав 75 : 25 соответствует составу эвтектики системы Cd_3As_2-MnAs . Изменение размерности ферромагнитной фазы $MnAs$ достигнуто за счет различных скоростей кристаллизации. Скорость кристаллизации в обычных условиях равна ~0.05 град/с, средний размер включений $MnAs$ в этом случае составляет несколько мкм. В закалочных условиях при использовании солевых растворов с высокой теплопроводностью скорость кристаллизации достигает 90 град/с, что приводит к образованию наноразмерных (≤ 50 нм) кристаллитов $MnAs$. Измерения магнитных характеристик сплавов композитов показали значительные различия между закаленными образцами и образцами, приготовленными в обычных условиях. Наибольшие различия характерны для эвтектического состава. Коэрцитивная сила в нем возрастает в 8 раз, а температура Кюри увеличивается на 30°. При этом изменения свойств носят сингулярный характер, что свойственно неинвариантным точкам диаграмм состояния, к которым относятся эвтектики.

Ключевые слова: композитные сплавы, Cd_3As_2 , закалка, намагниченность, $MnAs$

DOI: 10.31857/S0044457X21100147

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системе Cd_3As_2-MnAs обусловлен уникальными свойствами составляющих ее компонентов. Арсенид кадмия Cd_3As_2 относится к классу веществ, называемых топологическими дираковскими полуметаллами (TDS) [1–5]. Такие вещества обладают электронными свойствами, подобными графену, но в отличие от графена они проявляются в трех измерениях. В графене и подобных ему веществах электронная структура содержит конусообразные области, вокруг которых электронные состояния рассматриваются как безмассовые – фермионы Дирака [6–8]. Такие состояния в графене ограничены двумя измерениями. В TDS фермионы могут двигаться в трех измерениях, что открывает перспективу обнаружения уникальных свойств, таких как линейное магнитосопротивление и возможность создания оригинальной структуры квантовых осцилляций и др. [9–11]. К настоящему времени известно ограниченное количество соединений TDS, из них более известные – это Na_3Bi и Cd_3As_2 [12, 13]. Первое соединение отличается высокой гиро-

скопичностью и крайне неудобно для исследования [14]. Арсенид кадмия – устойчивое соединение, методы его получения как в виде монокристаллов, так и в виде пленок отработаны [15–20]. В ранних работах интерес к этому соединению был вызван аномально высокой подвижностью электронов, при $n = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ получены значения $R \times \sigma = 2.4 \times 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 300 К [21]. При этом Cd_3As_2 рассматривался как непрямозонный полупроводник с $\Delta E = 0.14 \text{ эВ}$ [22]. Кроме того, арсенид кадмия считается перспективной платформой для реализации топологической сверхпроводимости. Исследования объемных кристаллов показали наличие сверхпроводящей фазы только при приложении давления [23], однако последние результаты свидетельствуют о существовании сверхпроводящего состояния в тонких пленках Cd_3As_2 [24]. Второй компонент системы Cd_3As_2-MnAs – ферромагнетик с температурой Кюри (T_c) выше комнатной ($T_c = 315 \text{ К}$). Совокупность особенностей физико-химических свойств $MnAs$, таких как гистерезисный по температуре характер магнитного фазового перехода [25], высо-



Рис. 1. Внешний вид слитка композита состава Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25 мол. %.

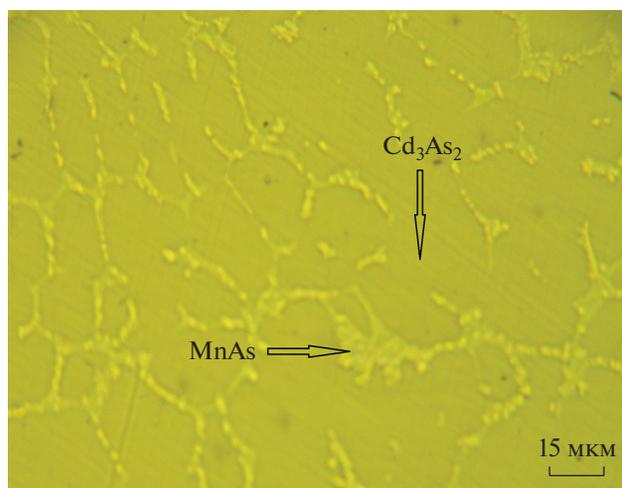


Рис. 2. Микроструктура сплава состава Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25 мол. %.

кая удельная намагниченность [26], переменный тип основных носителей заряда [27], кристаллическая и электронная совместимость с полупроводниками [28, 29], а также наличие гигантского магнитокалорического эффекта [30–32], представляет интерес для проведения фундаментальных и прикладных исследований. Важным фактором при изучении систем MnAs –полупроводники является то, что при синтезе разбавленных магнитных полупроводников типа $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ и др. введение марганца приводит к образованию ферромагнитных нановключений арсенида марганца. Синтез таких композитов делает возможным создание гибридных наноструктур полупроводник–ферромагнетик [33, 34] как перспективных материалов устройств спинтроники [35–37]. Электрические свойства сплавов композитов Cd_3As_2 с MnAs исследованы при высоких давлениях [38], при p от 1 до 2.6 ГПа обнаружена область отрицательного магнетосопротивления, это связано с уменьшением под давлением расстояния между магнитными моментами включений MnAs в полупроводниковой матрице Cd_3As_2 . Систематические магнитометрические исследования композитов системы Cd_3As_2 – MnAs не проводились, поэтому представляло интерес провести такие исследования, а также изучить влияние состава сплавов и размеров ферромагнитных включений арсенида марганца на магнитные свойства композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совокупностью методов физико-химического анализа было показано, что система Cd_3As_2 – MnAs относится к системам эвтектического типа с координатами эвтектики 25 мол. % MnAs и $t_{\text{пл}} = 604^\circ\text{C}$ [39]. Образцы композитов были приготовлены вакуумно-ампульным методом в широком интервале составов данной системы. Учитывая, что в состав арсенида кадмия и арсенида марганца

входит легколетучий элемент (As), с целью не допустить изменение состава сплава по отношению к стехиометрическому составу шихты при проведении синтеза поддерживали градиент температуры $\pm 1^\circ$. Вес образцов составлял 20 г. При приготовлении шихты навески компонентов взвешивали с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Было приготовлено четыре состава с соотношением Cd_3As_2 : MnAs = 50 : 50, 60 : 40, 75 : 25, 80 : 20 мол. %. Образцы после синтеза представляли собой плотные слитки с минимальной пористостью. На рис. 1 представлен внешний вид таких слитков.

Размер ферромагнитных включений MnAs в слитках составлял несколько мкм. Для состава 75 : 25 системы Cd_3As_2 – MnAs характерна микроструктура эвтектического типа (рис. 2). Химический состав фаз в композитах был установлен с помощью сканирующей электронной микроскопии [38].

Получение образцов с наноразмерными включениями ферромагнитной фазы MnAs проводили с помощью закалки перегретых расплавов композитов системы Cd_3As_2 – MnAs . Закалку проводили в тонкостенных кварцевых ампулах специальной формы. В качестве закалочных сред использовали солевые смеси, обладающие высокой теплопроводностью. Состав закалочных сред выбирали на основании проведенных ранее тестов [40]. В температурном интервале кристаллизации расплавов композитов (800 – 550°C) скорость охлаждения составляла ~ 100 град/с. Такие высокие скорости охлаждения позволяли получить сплавы композитов со средним размером нановключений арсенида марганца ~ 50 нм.

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов следующих составов: Cd_3As_2 : MnAs = 80 : 20, 75 : 25, 60 : 40, 50 : 50 мол. %. Рентгенофазовый

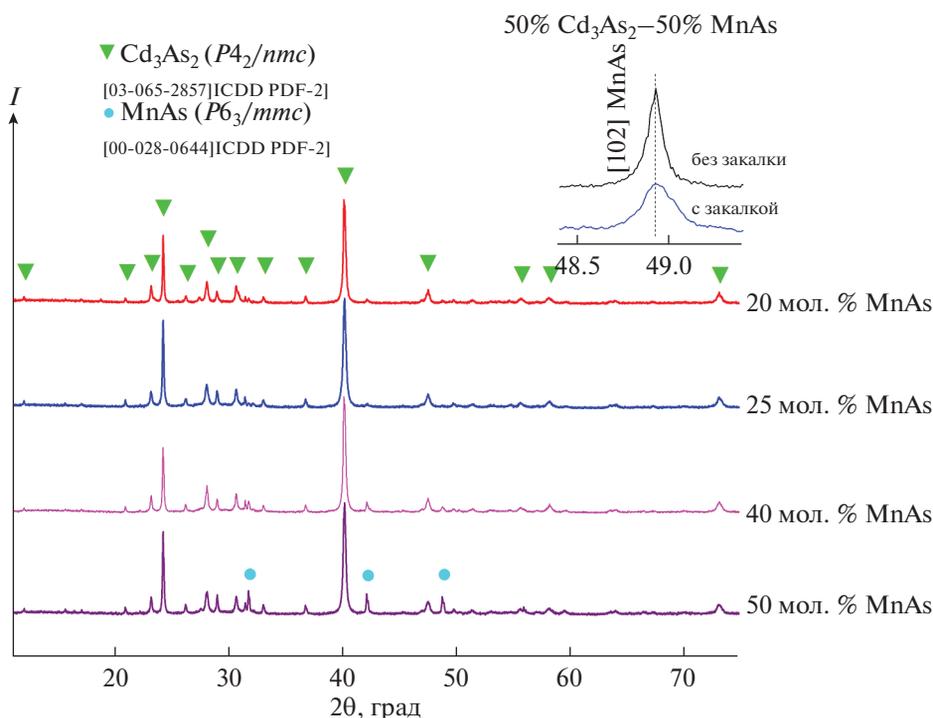


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов составов Cd_3As_2 : MnAs = 80 : 20, 75 : 25, 60 : 40, 50 : 50 мол. %. Вставка фрагмента для иллюстрации определения размеров кристаллитов MnAs .

анализ (**РФА**) проведен в ЦКП ИОНХ РАН с использованием порошковых дифрактометрических данных ICDD PDF-2, программных сред Diffrac. Suite EVA и Topas (режим съемки при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance: излучение $\text{CuK}\alpha$, выдержка 1 с, шаг 0.014° для общих дифрактограмм и 3 с, шаг 0.001° для отдельных пиков при расчете размеров кристаллитов). Для всех синтезированных образцов, по данным РФА, помимо двух основных фаз в составе присутствовало небольшое количество (<5 вес. %) фазы CdAs_2 (не отмечена на рис. 2 из-за низкой интенсивности пиков).

На рис. 3 выделен фрагмент для иллюстрации определения размеров включений MnAs . Расчет размеров по формуле Дебая–Шеррера показал, что для образцов, закристаллизованных в закалочных условиях, средний размер включений составляет ~ 50 нм, а для образцов, закристаллизованных при обычных скоростях охлаждения, — ~ 5 мкм (рис. 2). На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного сопротивления сплава Cd_3As_2 с MnAs с соотношением 75 : 25. Из рис. 4 видно, что для композитов характерен металлический тип проводимости [38].

Магнитные свойства сплавов измеряли с помощью вибромагнитометра МВ-07 в магнитных полях от 100 до 8×10^4 Э в температурном диапа-

зоне 300–360 К. Результаты измерений представлены в табл. 1.

В сплавах композитов наблюдалось значительное изменение магнитных характеристик как от состава, так и от размерности ферромагнитных включений арсенида марганца. На рис. 5 представлены зависимости удельной намагниченности от магнитного поля при 300 К.

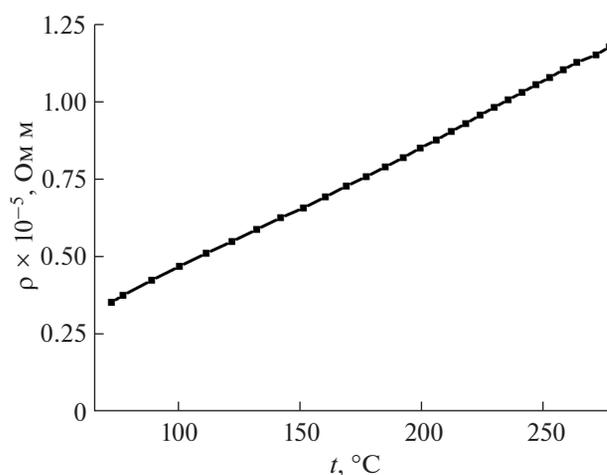


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления сплава Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25 мол. %.

Таблица 1. Экспериментальные данные по магнитным свойствам сплавов $Cd_3As_2 : MnAs$

Состав, мол. % MnAs	σ_s , эрг/(Гс г)	$H_{s(0.6)}$, Э	σ_r , эрг/(Гс г)	H_c , Э	T_c , К
25 без закалки	9.773	624.827	0.102	10.0	314 ± 10
50 без закалки	21.737	725.707	0.197	13.9	314 ± 10
25 с закалкой	6.03	2620.7	0.292	80.1	345 ± 10
50 с закалкой	14.358	1009.548	0.304	15.2	324 ± 10

Примечание. σ_s – удельная намагниченность насыщения, $H_{s(0.6)}$ – поле магнитного насыщения, в котором достигается значение 0.6 от величины максимального значения σ_s , σ_r – удельная остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила, T_c – температура Кюри.

Величина удельной намагниченности во всех сплавах возрастала с ростом содержания марганца. При этом температура Кюри в незакаленных образцах соответствовала T_c MnAs. В наноструктурированных сплавах наблюдалось увеличение коэрцитивной силы и рост температуры Кюри. Особенно это было заметно для сплава состава эвтектики. Коэрцитивная сила увеличивалась в ~8 раз (табл. 1). Рост коэрцитивной силы, по-видимому, связан с увеличением межфазовой границы раздела ферромагнитных доменов MnAs и полупроводниковой фазы Cd_3As_2 . Наиболее интересным результатом исследования явилось обнаружение значительного роста температуры Кюри для наноструктурированного композита состава эвтектики. Увеличение составило ~30° (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные свойства сплавов композитов системы Cd_3As_2 –MnAs в зависимости от со-

става и размерности ферромагнитной фазы MnAs. Изменение размерности ферромагнитной фазы MnAs было достигнуто за счет использования различных скоростей кристаллизации. Скорость в обычных условиях составляла ~0.05 град/с, средний размер включений MnAs – несколько мкм. В закалочных условиях при использовании растворов солевых систем с высокой теплопроводностью скорость кристаллизации достигала 90 град/с, что приводило к образованию наноразмерных (≤ 50 нм) кристаллитов MnAs в полупроводниковой матрице Cd_3As_2 . Измерения магнитных характеристик сплавов композитов показали значительные различия между закаленными образцами и образцами, приготовленными в обычных условиях. Наибольшие различия были отмечены для эвтектического состава $Cd_3As_2 : MnAs = 75 : 25$ мол. %. Коэрцитивная сила в таких образцах возрастала в 8 раз, а температура Кюри увеличивалась на 30°. При этом изменения свойств носили сингулярный характер, что отвечало нонвариантным точкам диаграмм состояния, к которым относятся эвтектики.

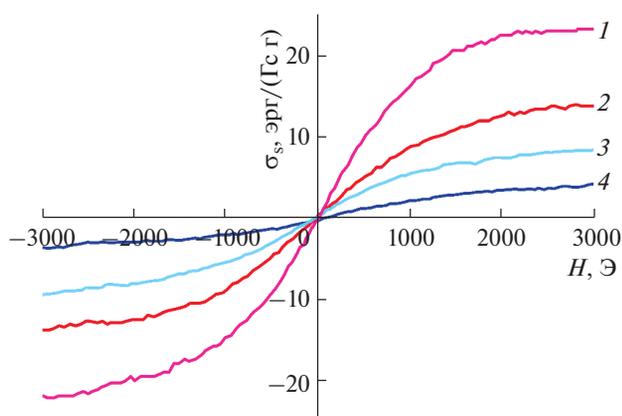


Рис. 5. Зависимости удельной намагниченности сплавов композитов $Cd_3As_2 : MnAs$ от магнитного поля при 300 К: 1 и 2 – сплавы состава 50 и 25 мол. % MnAs соответственно с размерами ферромагнитных включений ~50 нм; 3 и 4 – сплавы состава 50 и 25 мол. % MnAs соответственно с размерами ферромагнитных включений ~5 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-73-20220).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young S.M., Zaheer S., Theo J.C.Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 14. P. 140405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.140405>
2. Wang Z., Weng H., Wu Q. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. 125427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
3. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. 027603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>

4. Liu Z.K., Jiang J., Zhou B. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 677.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3990>
5. Shchelkachev N.M., Yarzhemsky V.G. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1093. [Шелкачев Н.М., Яржемский В.Г. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1157.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518110110>
6. Ali M.N., Gibson Q., Jeon S. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 4062.
<https://doi.org/10.1021/ic403163d>
7. Wu Y.F., Zhang L., Li C.Z. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. 1707547.
<https://doi.org/10.1002/adma.201707547>
8. Schumann T., Galletti L., Kealhofer D.A. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. № 1. Art. 016801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.016801>
9. Feng J., Pang Y., Wu D. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. Art. 081306(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>
10. Zhang K., Pan H., Zhang M. et al. // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 17689.
<https://doi.org/10.1039/C7RA02847D>
11. He L.P., Hong X.C., Don J.K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. Art. 246402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.246402>
12. Liu Z.K., Zhou B., Zhang Y. et al. // Science. 2014. V. 343. P. 864.
<https://doi.org/10.1126/science.1245085>
13. Liang T., Gibson Q., Ali M.N. et al. // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 280.
<https://doi.org/10.1038/nmat4143>
14. Wang Z., Sun Y., Chen X.-Q. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. 195320.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195320>
15. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Greenberg J.H., Sobolev V.V. Полупроводниковые соединения группы АІВV (ІІ–V Составные полупроводники). М.: Наука, 1978.
16. Crassee I., Sankar R., Lee W.-L. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. № 12. Art. 120302.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.120302>
17. Zdanowicz L., Poczowski G., Weclawicz C. et al. // Thin Solid Films. 1976. V. 34. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90158-9)
18. Kloc K., Zdanowicz W. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. P. 451.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90229-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90229-X)
19. Kochura A.V., Zakhvalinskii V.S., Aung Zaw Htetet et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 879.
<https://doi.org/10.1134/S002016851909005X>
20. Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Suslov A.V. et al. // Sci Rep. 2020. V. 1. № 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61376-6>
21. Zdanowicz W., Zdanowicz L. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1975. V. 5. P. 301.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.05.080175.001505>
22. Arushanov E.K. // Prog. Cryst. Growth Charact. 1980. V. 3. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90020-9)
23. He L., Jia Y., Zhang S. et al. // npj Quantum Mater. 2016. V. 1. Art. 16014.
<https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016.14>
24. Suslov V., Davydov A.B., Oveshnikov L.N. et al. // Phys. Rev. B. 99. 2019. Art. 094512.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094512>
25. Marenkin S.F., Aronov A.N., Fedorchenko I.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 863.
<https://doi.org/10.1134/S002016851809008X>
26. Mitsiuk V.I., Pankratov N.Yu., Govor G.A. et al. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 1988.
<https://doi.org/10.1134/S1063783412100241>
27. Friedland K.-J., Kastner M., Daweritz L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 113301.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.113301>
28. Takagaki Y., Friedland K.-J. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 1139161.
<https://doi.org/10.1063/1.2739213>
29. Marenkin S.F., Kochura A.V., Izotov A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1753.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>
30. Wada H., Tanabe Y. // Appl. Phys. 2001. V. 79. P. 3302.
<https://doi.org/10.1063/1.1419048>
31. Govor G.A. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 871.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415050121>
32. Nascimento F.C., Santos A.O., Campos A. et al. // Mater. Res. 2006. V. 9. P. 111.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100021>
33. Hara S., Sakita S., Yatago M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. Art. 11PE01.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.51.11PE01>
34. Kodaira R., Horiguchi R., Hara S. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 507. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.11.023>
35. Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Izotov A.D. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 865. [Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090061>
36. Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650 P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006>
37. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2923.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
38. Saypulaeva L.A., Gadzhialiev M.M., Alibekov A.G. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 873. [Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 927.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090152>
39. Ril A.I., Fedorchenko I.V., Marenkin S.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 976. [Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617070191>
40. Marenkin S.F., Chernavskii P.A., Ril A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1494. [Маренкин П.А., Чернавский П.А., Риль А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1258.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120088>

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.654:5+546.661:2+546.04

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} С ГИДРАЗОНАМИ
ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА В НЕЙТРАЛЬНОМ БУФЕРЕ ТРИС-НСІ

© 2021 г. Г. А. Гамов^а, *, М. Н. Завалишин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
пр-т Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: ggamov@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 09.06.2021 г.

Синтезированы гидразоны пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов 4-гидроксibenзойной, 3-гидрокси-синафталин-2-карбоновой кислот и L-тирозина. Исследовано комплексообразование ионов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с этими гидразонами в нейтральном водном растворе (0.05 М буфер ТРИС-НСІ, рН 7.2). Определен наиболее вероятный стехиометрический состав комплексов и условные константы их устойчивости при фиксированном значении рН. Рассмотрена возможность использования гидразонов пиридоксаль-5-фосфата для создания флуоресцентных сенсоров для биологических исследований или контрастных веществ для МРТ.

Ключевые слова: лантанид(III), гидразон, пиридоксаль-5-фосфат, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044457X21100056

ВВЕДЕНИЕ

Ионы лантанидов(III) благодаря своему электронному строению и люминесцентным свойствам находят широкое применение при создании биологических флуоресцентных проб и контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Выбор иона позволяет регулировать область испускания флуоресцентной пробы: так, соединения Eu^{3+} дают красный свет, Tb^{3+} – зеленый, Sm^{3+} – оранжевый [1], Ce^{3+} – от фиолетово-синего до голубовато-зеленого [2, 3], в то время как соединения Yb , Nd , Er эмитируют в ближней ИК-области [1]. Для МРТ-диагностики оптимальным является использование соединений Gd^{3+} из-за наибольшего числа неспаренных электронов (конфигурация f^7) [4]. Для синтеза комплексов лантанидов(III) обычно используются полидентатные хелатирующие либо макроциклические N,O-донорные лиганды [5, 6]. При этом необходимо учитывать, что молекулы воды, остающиеся в координационной сфере металла, ухудшают люминесцентные свойства комплекса, но необходимы для использования его в качестве контрастного агента в МРТ [5]. Образующиеся комплексы должны иметь высокую устойчивость во избежание токсического действия катионов лантанидов [7].

Представляет интерес исследовать устойчивость комплексов некоторых лантанидов, а имен-

но La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} , с таким классом хелатирующих N,O-донорных лигандов, как гидразоны, производные пиридоксаль-5-фосфата, в нейтральном водном растворе. Ранее было показано, что такие гидразоны способны связывать ионы d-металлов в прочные координационные соединения [8–11] даже в фосфатном буфере, причем они могут конкурировать за ион металла даже с некоторыми белками-металлошаперонами [8]. Однако хелатирование ионов f-металлов может оказаться не таким эффективным, и тогда гидразоны пиридоксаль-5-фосфата не следует использовать для создания новых флуоресцентных проб либо контрастирующих агентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразоны, образованные пиридоксаль-5-фосфатом (PLP) и гидразидами 4-гидроксibenзойной (4НВН), 3-гидрокси-синафталин-2-карбоновой (3ННН) кислот и L-тирозина (TYR) (рис. 1), синтезировали аналогично [11] из реагентов, приобретенных в Sigma.

Водный раствор 1 ммоль пиридоксаль-5-фосфата объемом 25 мл, нагретый до 90°C, приливали к 25 мл водно-этанольного (1 : 1 об. %) раствора гидразида соответствующей кислоты, нагретого также до 90°C. Наблюдали моментальное образование кристаллического продукта, который отстаивали при комнатной температуре в тече-

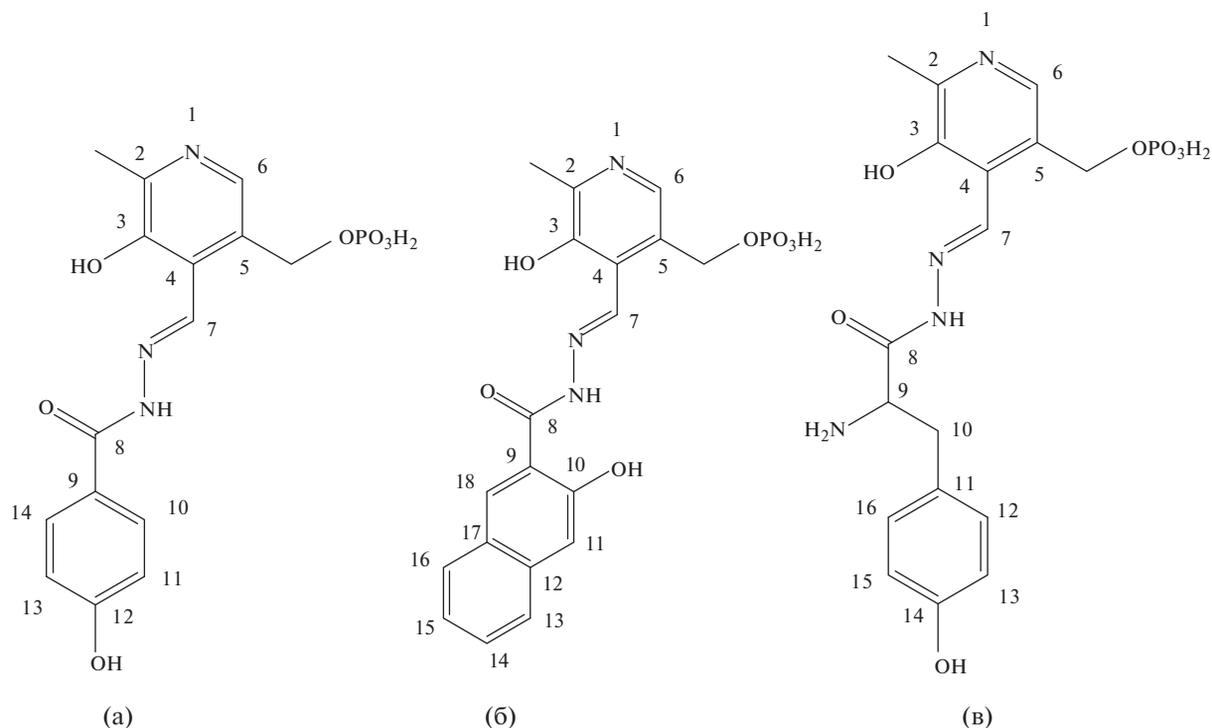


Рис. 1. Структурные формулы гидразонов PLP-4NHВН (а), PLP-3HNNH (б), PLP-TYR (в) с нумерацией атомов, использованной для отнесения сигналов в спектрах ЯМР.

ние 1 ч, фильтровали, промывали ледяной водой и ацетоном и высушивали на воздухе до постоянной массы. Выход продуктов составил 80–85%, их структура подтверждена методами ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии. Отнесение сигналов в спектре ЯМР выполнено на основании двумерных ^1H , ^{13}C HSQC-экспериментов. Использовали следующие обозначения мультиплетности: s – синглет, d – дублет, t – триплет, ddd – дублет дублетов дублетов. В ИК-спектрах применяли следующие обозначения: ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая.

Пиридоксаль-5-фосфат 4-гидроксибензокарбогидразон (PLP-4NHВН). Бледно-желтые кристаллы. ^1H ЯМР (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 8.32s (1H, H₇), 7.44s (1H, H₆), 7.28d ($^3J = 8.7$ Гц, 2H, H_{10,14}), 6.30d ($^3J = 8.7$ Гц, 2H, H_{11,13}), 4.60d ($^3J = 4.0$ Гц, 2H, H₅), 2.05s (3H, H₂). ^{13}C ЯМР (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 170.7 (C₈), 166.2 (C₃), 154.6 (C₂), 149.0 (C₁₂), 145.0 (C₇), 134.7 (C₆), 130.4 (C₅), 129.9 (C_{10,14}), 122.3 (C₉), 118.3 (C_{11,13}), 116.0 (C₄), 61.7 (C₅), 17.8 (C₂). ИК-спектр, cm^{-1} : 3552 ос, 3477 ос, 3415 ос, 3236 ср $\nu(\text{NH}, \text{OH})$, 2961 сл $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, 1637 с амид-I, 1616 с, 1558 сл, 1479 сл, 1382 ср, 1278 ср, 1176 с, 1091 ср, 1020 ср. М [гидразон + Н] 381.92 (расч. 382.07).

Пиридоксаль-5-фосфат 3-гидроксинафтоил-2-гидразон (PLP-3HNNH). Ярко-желтые кристаллы. ^1H ЯМР (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 8.05s (1H, H₇),

7.93s (1H, H₆), 7.27d ($^3J = 7.9$ Гц, 1H, H₁₆), 7.17s (1H, H₁₈), 7.05d ($^3J = 7.9$ Гц, 1H, H₁₃), 6.89t ($^3J = 7.3$ Гц, 1H, H₁₅), 6.71t ($^3J = 7.3$ Гц, 1H, H₁₄), 6.62s (1H, H₁₁), 4.59d ($^3J = 5.0$ Гц, 2H, H₅), 1.93s (3H, H₂). ^{13}C ЯМР (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 162.8 (C₈), 157.8 (C₁₀), 149.12 (C₃), 147.6 (C₇), 137.3 (C₂), 137.2 (C₁₈), 132.0 (C₁₂), 130.5 (C₁₃), 130.7 (C₁₇), 128.4 (C₁₆), 127.5 (C₁₅), 120.6 (C₁₄), 112.3 (C₁₁), 121.3 (C₉), 124.2 (C₄), 124.4 (C₅), 130.4 (C₆). ИК, cm^{-1} : 3550 ос, 3477 ос, 3411 ос $\nu(\text{NH}, \text{OH})$, 2924 сл $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, 1637 с амид-I, 1616 ос, 1530 сл, 1458 сл, 1383 ср, 1189 сл, 1093 сл, 1052 сл. М [гидразон-Н] 430.03 (расч. 430.09).

Пиридоксаль-5-фосфат L-тирозиноилгидразон (PLP-TYR). Бледно-желтые кристаллы. ^1H NMR (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 8.30s (1H, H₇), 7.50s (1H, H₆), 6.90d ($^3J = 8.5$ Гц, 2H, H_{12,16}), 6.53d ($^3J = 8.5$ Гц, 2H, H_{13,15}), 4.09t ($^3J = 7.1$ Гц, 1H, H₉), 2.75ddd ($^3J = 21.8$, $^4J = 13.9$, 7.1 Гц, 2H, H₁₀), 2.17s (3H, H₂). ^{13}C NMR (D_2O , pD ~ 13), δ , млн. д.: 172.9 (C₈), 163.4 (C₁₄), 160.5 (C₃), 159.9 (C₂), 149.1 (C₇), 151.3, 130.9 (C₆), 130.5 (C_{12,16}), 131.4 (C₁₁), 131.3 (C₄), 117.2 (C_{13,15}), 125.2 (C₅), 62.3 (C₅), 56.7 (C₉), 37.2 (C₁₀), 18.7 (C₂). ИК, cm^{-1} : 3550 ос, 3474 ос, 3412 ос $\nu(\text{NH}, \text{OH})$, 2929 сл $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$, 1638 с амид-I, 1515 ср, 1382 ср, 1263 ср, 1069 сл. М [гидразон + Н] 424.85 (расч. 425.11).

Кроме того, синтезирован комплекс Gd^{3+} с гидразоном PLP-4НВН. К этанольно-диметилсульфоксидному раствору (1 : 1 об.) гидразона PLP-4НВН (0.3 ммоль, 0.1144 г) объемом 25 мл добавляли 5 мл раствора $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в ДМСО (0.15 ммоль, 0.0558 г) при комнатной температуре. Полученный раствор перемешивали в течение 3 ч, затем реакционную массу выливали в стакан с холодной дистиллированной водой. Выпавший желто-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, этанолом, ацетоном и высушивали до постоянной массы при 50°C. Продукт исследовали методом ИК-спектроскопии, cm^{-1} : 3415 ос, 3236 ср $\nu(OH)$, 2919 с $\nu_{as}(CH)$, 2851 с $\nu_s(CH)$, 1616 с, 1510 сл, 1454 сл, 1384 ср, 1272 ср, 1177 сл, 1081 сл.

По сравнению со свободным лигандом заметно уменьшение числа полос поглощения, особенно в области валентных колебаний OH и NH и первой амидной полосы, а также смещение пиков, связанных с колебаниями связей C=C и C=N ароматических колец и мостикового фрагмента молекулы гидразона. Кроме того, уменьшается количество пиков, соответствующих валентным колебаниям связей P=O и P-O-C (P-O-N) при 1250–1280 и 1000–1100 cm^{-1} соответственно. В электронном спектре поглощения комплекса, растворенного в буфере 0.05 М ТРИС-НСI (рН 7.2), появляется новая полоса при 395 нм. Основное светопоглощение свободного лиганда приходится на область 300–310 нм, в которой происходят переходы в единой $\pi-\pi-p-\pi$ -электронной системе. В масс-спектре не обнаруживается пиков, соответствующих комплексу стехиометрии 1 : 1 либо 1 : 2, но присутствует набор пиков 719–725 ед., интенсивность которых пропорциональна природному содержанию стабильных изотопов гадолиния (^{154}Gd , ^{155}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{158}Gd и ^{160}Gd). Вероятно, это набор линий соответствует продукту частичного разрушения комплекса $Gd(PLP-4НВН)_2$.

Соединения $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ марки “х. ч.” (Редкийметалл.рф, Россия) использовали без предварительной очистки. Массовая доля кристаллогидрата лантанида варьировалась в пределах 99.0–99.4 мас. %. Буферные растворы с рН 7.2 были приготовлены на основе *трис*(гидрокси-метил)аминометана (ТРИС, Sigma-Aldrich, США). Буфер доводили до нужного значения кислотности среды, контролируемого потенциометрически, стандартизованной 1 М НСI.

Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде ($\kappa = 1.7$ мкСм/см, рН 6.6).

Отметим, что реакция между альдегидом и гидразидом обратима, хотя и смещена в сторону образования гидразона, а пиридоксаль-5-фосфат

образует устойчивые основания Шиффа и с буферным агентом (ТРИС) [12]. Спустя сутки в спектрах буферных растворов гидразонов наблюдались изменения, свидетельствующие об их распаде и образовании продуктов с ТРИС. По этой причине использовали только свежеприготовленные растворы.

Электронные спектры поглощения растворов гидразонов PLP-4НВН, PLP-3ННН и PLP-ТYR, а также смесей гидразонов и катионов металлов ($C_{hydr} = (4.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ln^{3+}} = (1-27) \times 10^{-6}$ моль/л) в буферных растворах ТРИС-НСI (рН 7.2) были зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV 1800 в диапазоне длин волн 210–500 нм и оптических плотностей 0–1. Использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Погрешность определения длины волны не превышала 0.5 нм, точность измерения оптической плотности была равна ± 0.003 ед. Температуру поддерживали на уровне 298.2 ± 0.1 К при помощи внешнего термостатирования.

Наиболее вероятный стехиометрический состав комплексов лантанидов(III) с гидразонами и условные константы устойчивости были рассчитаны по данным спектрофотометрического титрования при помощи программного обеспечения KEV [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При титровании растворов гидразонов PLP-4НВН, PLP-3ННН и PLP-ТYR растворами солей лантанидов(III) в среде ТРИС-НСI в электронных спектрах поглощения наблюдаются типичные изменения. Интенсивность коротковолновой полосы поглощения, обусловленной переходом в электронной $\pi-\pi-p-\pi$ -системе, объединяющей молекулу гидразона, ослабевает, а в длинноволновой части спектра появляется новая полоса (рис. 2). Поскольку перенос заряда как от металла к лиганду, так и от лиганда к металлу в случае *f*-элементов является высокоэнергетическим [14], едва ли возникающий длинноволновый максимум поглощения обусловлен им. Более вероятно, что наблюдаемые спектральные изменения связаны с принятием определенной конформации, в которой гидразоны способны к хелатированию, а также с появлением вблизи молекул лиганда иона с высоким зарядом.

Аналогичные спектральные изменения отмечены при комплексообразовании ионов *d*-металлов с гидразонами, производными пиридоксаль-5-фосфата [8–11].

Первой задачей является определение стехиометрического соотношения, в котором взаимодействуют катионы и лиганды. Для этого необхо-

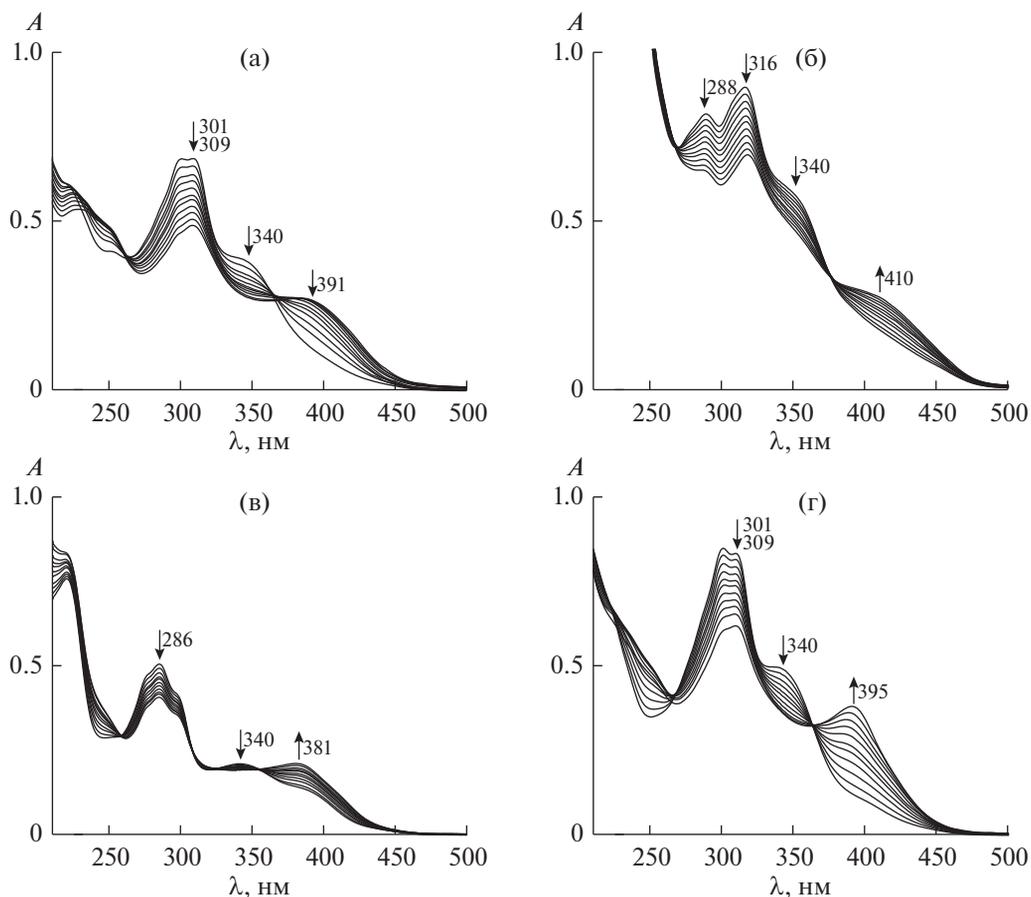


Рис. 2. Примеры спектрофотометрического титрования растворов: а – PLP-4НВН (3.39×10^{-5} моль/л)– La^{3+} ($(0-2.63) \times 10^{-5}$ моль/л); б – PLP-3ННН (4.02×10^{-5} моль/л)– Ce^{3+} ($(0-1.09) \times 10^{-5}$ моль/л); в – PLP-ТYR (3.77×10^{-5} моль/л)– Eu^{3+} ($(0-9.95) \times 10^{-6}$ моль/л); г – PLP-4НВН (3.93×10^{-5} моль/л)– Gd^{3+} ($(0-1.02) \times 10^{-5}$ моль/л) в 0.05 М буфере ТРИС-НСI (рН 7.2).

димо знать, как именно происходит координация металла.

Известно, что в гидратную оболочку ионов лантанидов(III) начала ряда входят девять молекул воды, в то время как для тяжелых представителей семейства характерно гидратное число 8 (ионы промежуточных элементов существуют в водном растворе в виде смеси нона- и октагидратов) [15]. В комплексах с ионами *d*-элементов исследуемые гидразоны являются тридентатными лигандами, как следует из результатов рентгеноструктурного анализа комплексов с аналогичными лигандами [16–18]. Они координируют катион переходного металла через атом кислорода в положении 3 остатка пиридоксаль-5-фосфата, иминный атом азота и атом кислорода карбонильной группы. Для комплексов лантанидов с гидразонами либо основаниями Шиффа аналогичной структуры также характерна координация металла через карбонильную (карбоксылную) группу [19–22], иминный атом азота [19–24] и боковую гидроксигруппу [19, 21–23] либо гетеро-

атом азота [23, 24]. Однако в исследуемых в настоящей работе лигандах, в отличие от описанных в литературе [19–24], есть еще и фосфатная группа, также способная к комплексообразованию с лантанидами. Об ее участии в образовании координационных соединений можно косвенно судить по изменениям в области $1000-1400 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра свободного лиганда и комплекса с Gd^{3+} (рис. 3).

Так, для свободного лиганда валентные колебания связи $\text{P}=\text{O}$ [25] проявляются в виде двух полос при 1251 и 1278 см^{-1} , в то время как для комплекса Gd^{3+} в спектре обнаруживается один пик при 1272 см^{-1} . Полосы при 1020 и 1091 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ($\text{P}-\text{O}-\text{H}$) свободного лиганда [25], при комплексообразовании также сливаются в один пик при 1081 см^{-1} . Кроме того, в спектрах ^{31}P ЯМР гидразона PLP-4НВН отмечено смещение резонанса в сильное поле при комплексообразовании с La^{3+} (от 3.35 до -2.54 млн. д.). Для сравне-

ния в цинковом комплексе PLP-4НВН сигнал фосфора смещен незначительно (3.17 млн. д.).

Следовательно, учитывая высокое координационное число катионов f -элементов и дентатность лигандов, теоретически можно допустить образование комплексов состава LnL' , LnL'_2 и LnL'_3 .

Вследствие сильного гидролиза ионов лантанидов(III) даже в нейтральной среде (за исключением La^{3+}) и образования малорастворимого соединения церия(III) с ТРИС, обнаруженного нами ранее [26], приходилось поддерживать трех-четырёхкратный избыток лиганда по сравнению с ионами металлов. Это означает, что графический метод неприменим для определения стехиометрии комплекса [27]. Кроме того, в ряде случаев [28, 29] такие способы могут давать неверные результаты. По этой причине для определения наиболее вероятного стехиометрического состава комплекса при помощи программного обеспечения KEV [13] экспериментальные спектральные данные описывали при помощи трех моделей, предполагающих образование частиц LnL' , LnL'_2 и LnL'_3 . Из этих моделей наиболее правдоподобной признана имеющая физический смысл и обеспечивающая удовлетворительные статистические критерии. Например, при описании данных эксперимента рис. 2а предположение об образовании комплекса состава LaL' приводило к $\lg\beta'_1 = 5.41$ со стандартной погрешностью 5.70 лог. ед., что явно неудовлетворительно. Предположение

об образовании комплекса LaL'_2 с $\lg\beta'_2 = 10.58 \pm 0.32$ дает намного лучший результат. Модель, согласно которой образуется LaL'_3 , возвращает еще меньшую величину стандартного отклонения ($\lg\beta'_3 = 13.39 \pm 0.15$), однако для обеспечения хорошего описания экспериментальных оптических плотностей расчетными молярными коэффициентами светопоглощения комплексной частицы в диапазонах длин волн 280–316 и 338–354 нм должны быть отрицательными, что не имеет физического смысла. Следовательно, наиболее адекватной является модель образования бис-лигандного комплекса лантанта(III). Аналогичные расчеты были проведены для всех сочетаний металл-лиганд. Отметим, что также были протестированы стехиометрические модели, предполагавшие одновременное образование комплексов состава ML и ML_2 , а также ML_2 и ML_3 . При этом расчет возвращал значение $\lg\beta'_2$, близкое к тому, что было рассчитано в модели, учитывающей образование только ML_2 , а выход другого комплекса был пренебрежимо мал ($\lg\beta'_1$ либо $\lg\beta'_3$ были также малы). Таким образом, предположение об

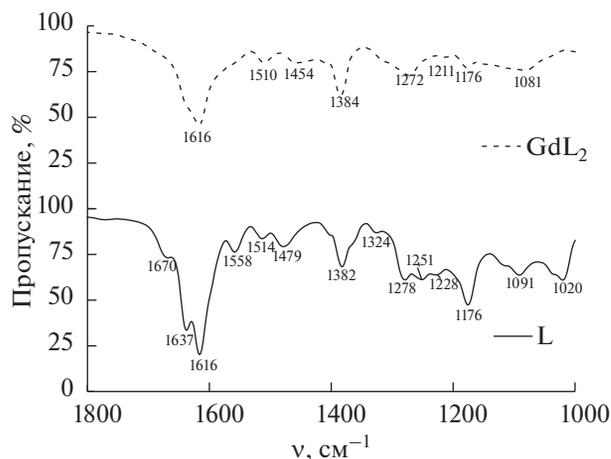


Рис. 3. ИК-спектр гидразона PLP-4НВН и его комплекса с Gd^{3+} в КВг.

образовании единственного комплекса состава LaL'_2 является оптимальным способом описания экспериментальных данных в выбранных концентрационных условиях. Оставшиеся места в координационной сфере катионов занимают молекулы воды, что негативно сказывается на флуоресцентных свойствах комплексов, однако положительно влияет на возможность использования комплекса Gd^{3+} в качестве контрастного вещества для МРТ [5]. Вероятно, образование комплекса с тремя молекулами гидразона затруднено из-за стерического фактора, связанного с необходимостью разместить вокруг центрального иона три объемные молекулы.

Как и в предыдущих работах [8–11], определяли условные константы устойчивости комплексов ионов f -металлов с гидразонами при постоянной величине рН, обеспечиваемой применением буферного раствора. При этом можно пренебречь протолитическими равновесиями лиганда и металлокомплекса. Помимо целевого процесса образования LnL'_2 (LnL' , LnL'_3 при тестировании иных моделей) в стехиометрическую схему закладывались процессы, представленные в табл. 1.

Константы гидролиза (K_h) второй и третьей ступени приведены в литературе только для La^{3+} , поэтому для Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} принимали $K_{h1} = K_{h2} = K_{h3}$ по аналогии с [26]. При этом в конце титрования выход гидролизованых форм катионов европия, наиболее подверженного гидролизу, составлял ~4% (в том числе 0.5% $\text{Eu}(\text{OH})_3$), а при попытках продолжить титрование лиганда раствором соли металла помутнение смеси становилось заметно невооруженным глазом через 1–2 добавки. Помутнение раствора ограничивало максимальную общую концентрацию металла и при титровании раствором церия(III), но уже по

Таблица 1. Побочные процессы, протекающие в системе, содержащей 0.05 М буфер ТРИС-НСl, ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и гидразоны PLP-4НВН, PLP-3ННН и PLP-ТYR

Процесс	$\lg K$	Литература
$\text{H}^+ + \text{ТРИС} \leftrightarrow \text{НТРИС}^+$	8.09	[26]
$\text{Ln}^{3+} + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ln}(\text{OH})_n^{3-n} + n\text{H}^+$	-9.06 (Ln = La, $n = 1$), -17.86 (Ln = La, $n = 2$), -27.23 (Ln = La, $n = 3$), -8.34 (Ln = Ce, $n = 1$), -7.79 (Ln = Eu, $n = 1$), -8.20 (Ln = Gd, $n = 1$)	[30 с. 257, 259, 262, 282, 286]
$\text{Ln}^{3+} + \text{ТРИС} \leftrightarrow \text{LnТРИС}^{3+}$	2.53 (Ln = La), 2.59 (Ln = Ce), 2.61 (Ln = Eu), 2.67 (Ln = Gd)	[26]

причине образования малорастворимого комплекса с ТРИС, выход которого не превышал 20%. Выход комплекса с ТРИС для Gd^{3+} , который наиболее сильно реагирует с компонентом буферного раствора, составлял ~26% в конце титрования. Выход металлокомплексов гидразонов составлял 40–70% от общей концентрации катиона в конце титрования.

Помимо процессов, указанных в табл. 1, принимали во внимание возможность образования хлоридных либо нитратных комплексов лантанидов(III). Однако константы устойчивости этих координационных соединений малы [31–33], выход в условиях эксперимента был исчезающе мал, поэтому процессы образования LnCl_2^+ и LnNO_3^{2+} были исключены из расчетной схемы.

Расчитанные условные константы устойчивости комплексов LnL'_2 приведены в табл. 2. Погрешности в табл. 2 представляют собой полуширину доверительного интервала при доверительной вероятности 0.95 и размере выборки в 3–4 эксперимента.

Как следует из данных табл. 2, природа лиганда практически не сказывается на устойчивости комплекса, за исключением соединения Eu^{3+} с

Таблица 2. Условные константы устойчивости комплексов $\lg \beta'_2$ La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами PLP-4НВН, PLP-3ННН и PLP-ТYR в водном растворе при $T = 298.2$ К и pH 7.2 (0.05 М ТРИС-НСl)

Катион	PLP-4НВН	PLP-3ННН	PLP-ТYR
La^{3+}	10.48 ± 0.13	10.55 ± 0.25	10.56 ± 0.14
Ce^{3+}	10.05 ± 0.04	9.88 ± 0.29	9.87 ± 0.06
Eu^{3+}	10.39 ± 0.05	10.29 ± 0.07	10.77 ± 0.21
Gd^{3+}	10.44 ± 0.11	10.37 ± 0.11	10.41 ± 0.09

PLP-ТYR, которое на ~0.5 лог. ед. более устойчиво, чем комплексы с другими гидразонами. Ион церия(III) образует наименее устойчивые комплексы со всеми хелатирующими гидразонами.

Из зависимости условных констант устойчивости от радиуса иона лантанида (рис. 4) видно, что комплексы Ln^{3+} с PLP-4НВН и PLP-3ННН подчиняются закономерности, обратной той, что была отмечена авторами [34] в ряду $\text{La}^{3+} - \text{Ce}^{3+} - \text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ при комплексообразовании с циклическим триамином в среде ДМСО. В этом случае комплекс церия наиболее устойчив, и при переходе к европию и гадолинию константа равновесия уменьшается.

Аномально высокое значение константы устойчивости комплекса $\text{Eu}^{3+} - \text{PLP-ТYR}$ нарушает данную закономерность.

Значения условных констант устойчивости относительно невысоки, что существенно ограничивает возможности применения комплексов лантанидов(III) с гидразонами в живых тканях в качестве флуоресцентных сенсоров или контрастирующих агентов для МРТ. Причина заключается в содержащихся в плазме крови фосфат-ионах (при физиологическом значении pH 7.4 они находятся преимущественно в виде HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , общая концентрация у здорового человека составляет 0.8–1.4 ммоль/л [35]). Лантаниды образуют не только комплексы с гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионами [36], но и малорастворимое соединение состава LnPO_4 с ПР порядка $10^{-25} - 10^{-26}$ [36]. На этом, в частности, основано медицинское применение карбоната лантана(III) для понижения уровня фосфатов в крови при нарушении деятельности почек [4].

Расчеты показывают, что при физиологической концентрации фосфат-ионов 1 ммоль/л и pH 7.4 неизбежно разрушение исследованных

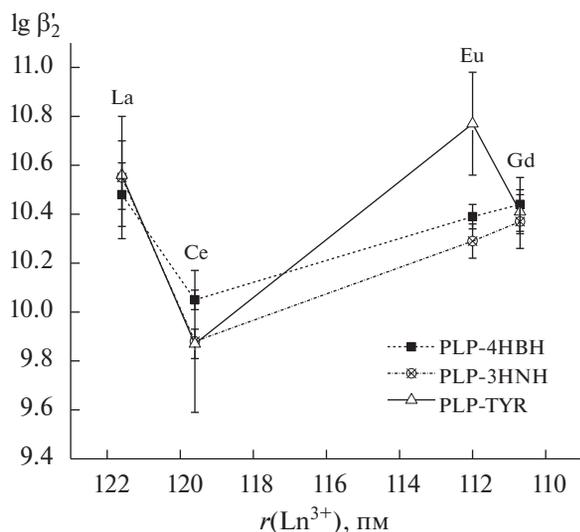


Рис. 4. Зависимость условной константы устойчивости бис-комплексов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами PLP-4NBH, PLP-3HNNH, PLP-TYR от радиуса катиона.

комплексов лантанидов с гидразонами с концентрацией 0.05 ммоль/л и образование LnPO_4 . Для сохранения хотя бы 10%-ного выхода комплексной частицы необходима константа устойчивости порядка $\lg \beta_2' \sim 24.5$, величина $\lg \beta_2' \sim 26$ гарантирует сохранение половины комплексных частиц, а $\lg \beta_2' \sim 28.5$ соответствует связыванию 90% ионов лантанидов(III) в комплекс. Таким образом, можно заключить, что гидразоны пиридоксаль-5-фосфата являются неудачными лигандами для ионов Ln^{3+} с точки зрения применения в биологии или медицине.

Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными. Добавление к раствору комплекса Gd(III)-PLP-4NBH в 0.05 М ТРИС-НСI (рН 7.2) небольшого количества фосфатного буфера (0.09 М, рН 7.4) приводит к немедленному выпадению желтовато-белого осадка, а спектр отфильтрованного раствора совпадает со спектром свободного лиганда, записанным в среде 0.05 М ТРИС-НСI (рН 7.2) (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано комплексообразование ионов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами, производными пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов 4-гидроксибензойной, 3-гидрокси-нафталин-2-карбоновой кислот и L-тирозина, в водном растворе при рН 7.2 (0.05 М ТРИС-НСI) и $T = 298.2$ К. Установлено, что все координационные соединения имеют стехиометрию 1 : 2. По данным спектрофотометрического титрования определены условные констан-

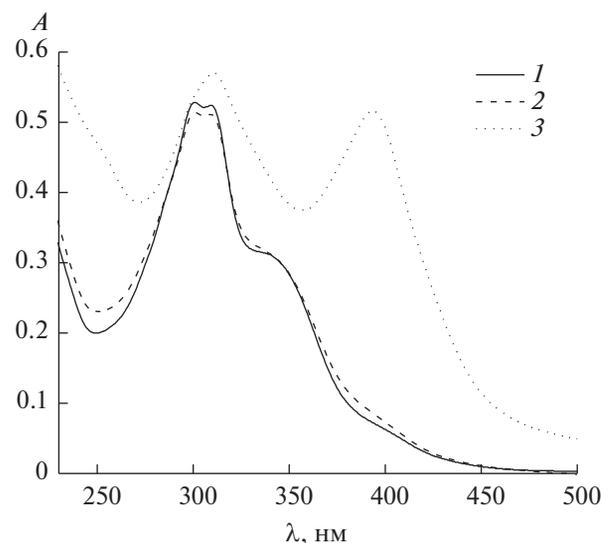


Рис. 5. Электронные спектры поглощения: 1 – гидразона PLP-4NBH в 0.05 М буфере ТРИС-НСI (рН 7.2); 2 – раствора комплекса Gd^{3+} -PLP-4NBH, отфильтрованного после добавления фосфат-ионов; 3 – комплекса Gd^{3+} -PLP-4NBH в 0.05 М буфере ТРИС-НСI (рН 7.2).

ты устойчивости комплексов при фиксированном значении рН среды. Природа гидразона не оказывает существенного влияния на устойчивость комплексов, за исключением соединения Eu^{3+} -PLP-TYR, устойчивость которого выше, чем комплексов европия(III) с другими лигандами, на 0.5 лог. ед. Среди исследованных катионов наименее устойчивые комплексы образует Ce^{3+} . Координационные соединения лантанидов(III) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата непригодны для использования в качестве флуоресцентных сенсоров для исследования живых тканей, так как содержат в своем составе молекулы воды, что ухудшает люминесцентные свойства. Кроме того, относительно низкая устойчивость комплексов приводит к их разрушению в присутствии фосфат-ионов в физиологической концентрации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета. Синтез лигандов осуществлен в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009). Измерения ЯМР- и ИК-спектров проведены при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.20.2026-МК) на оборудовании, входящем в состав ЦКП ИГХТУ и ИХР РАН. Константы устойчивости определены при поддержке РФФИ (проект № 19-33-90160).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abbas Z., Singh P., Dasari S. et al.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 15685. <https://doi.org/10.1039/d0nj03261a>
2. *Harada T., Takamoku K., Nishiyama K.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 226. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.072>
3. *Iimori T., Sugawa H., Uchida N.* // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. P. 8317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04958>
4. *Bucker P., Richter H., Radbruch A. et al.* // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2021. V. 63. Art. 126665. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126665>
5. *Heffern M.C., Matosziuk L.M., Meade T.J.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 4496. <https://doi.org/10.1021/cr400477t>
6. *Aulsebrook M.L., Graham B., Grace M.R. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 375. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.018>
7. *Rogosnitzky M., Branch S.* // *BioMetals.* 2016. V. 29. P. 365. <https://doi.org/10.1007/s10534-016-9931-7>
8. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Y. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2018. V. 20. P. 3304. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1512708>
9. *Zavalishin M.N., Gamov G.A., Khokhlova A.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 1. P. 119. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010209> [*Завалишин М.Н., Гамов Г.А., Хохлова А.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 1. С. 117. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010201>]
10. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Yu. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 7. P. 1436. [*Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Хохлова А.Ю. и др.* // *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1144. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18070144> <https://doi.org/10.1134/S1070363218070149>]
11. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Aleksandriyskii V.V. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem. A.* 2019. V. 89. № 2. P. 230. [*Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Александрыйский В.В. и др.* // *Журн. общей химии.* 2019. Т. 89. № 2. С. 230. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19020100> <https://doi.org/10.1134/S1070363219020105>]
12. *Davis M.D., Edmondson D.E., McCormick D.B.* // *Monatsh. Chem.* 1982. V. 113. P. 999. <https://doi.org/10.1007/BF00799241>
13. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
14. *Bunzli J.G., Eliseeva S.V.* // *Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects.* Heidelberg: Springer, 2011. P. 15. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3
15. *Rudolph W.W., Irmer G.* // *J. Solut. Chem.* 2020. V. 49. P. 316. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00960-w>
16. *Muraskova V., Szabo N., Pizla M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 461. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.02.014>
17. *Back F., Oliveira G., Roman D. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 412. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.008>
18. *Murphy T.B., Johnson D.K., Rose N.J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 66. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85778-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85778-3)
19. *Puntus L., Zhuravlev K., Lyssenko K. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 4079. <https://doi.org/10.1039/b706020c>
20. *Di Y., Cui X., Liu Y. et al.* // *Polyhedron.* 2019. V. 171. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.036>
21. *Madanhire T., Davids H., Pereira M.C. et al.* // *Polyhedron.* 2020. V. 184. Art. 114560. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114560>
22. *Ayers K.M., Schley N.D., Ung G.* // *Chem Commun.* 2019. V. 55. P. 8446. <https://doi.org/10.1039/c9cc03934a>
23. *Huang W., Zheng Z., Wu D.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 84. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.07.011>
24. *Xie J., Shen S., Chen R. et al.* // *Oncol. Lett.* 2017. V. 13. P. 4413. <https://doi.org/10.3892/ol.2017.6018>
25. *Jin Y., Ma Y., Weng Y. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 3446. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.033>
26. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Pimenov O.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. Iss. 23. P. 17783. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03082>
27. *Filipsky T., Riha M., Hrdina R. et al.* // *Bioorg. Chem.* 2013. V. 49. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2013.06.002>
28. *Ulatowski F., Dabrowa K., Balakier T. et al.* // *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. P. 1746. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02909>
29. *Hibbert D.B., Thordarson P.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 12792. <https://doi.org/10.1039/C6CC03888C>
30. *Brown P.L., Ekberg C.* *Hydrolysis of Metal Ions.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016. P. 952.
31. *Arisaka M., Takuwa N., Saganuma H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. № 10. P. 2235. <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2235>
32. *Hasegawa Y., Takashima K., Watanabe F.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. V. 70. № 5. P. 1047. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.1047>
33. *Andersson S., Eberhardt K., Ekberg C. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2006. V. 94. P. 469. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.8.469>
34. *Zanonato P.L., Di Bernardo P., Melchior A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 503. Art. 119392. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119392>
35. *Cundy T., Reid I.R., Grey A.* // *Clinical Biochemistry: Metabolic and Clinical Aspects.* 2014. P. 604. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-5140-1.00031-6>
36. *Liu X., Byrne R.H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 8. P. 1625. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00037-9)

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С ОРНИТИНОМ И ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ¹

© 2021 г. М. Г. Никитина^а, Д. Ф. Пырэу^{а, *}

^аИвановский государственный университет, ул. Ермака, 39, Иваново, 153025 Россия

*e-mail: pyreu@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 07.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Методами рН-метрии, калориметрии и спектрофотометрии изучено образование смешаннолигандных комплексов различного состава в системе Ni(II)–L-гистидин (His)–L-орнитин (Orn). Определены термодинамические параметры ($\lg K$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) реакций их образования при 298.15 К и ионной силе $I = 0.5$ (KNO₃). На основании сравнительного анализа термодинамических параметров предложен наиболее вероятный способ координации аминокислотных остатков в составе смешанных комплексов.

Ключевые слова: смешаннолигандное комплексообразование, гистидин, орнитин, калориметрия, денатность

DOI: 10.31857/S0044457X21100123

ВВЕДЕНИЕ

Тройные системы, включающие катион $3d$ -металла и аминокислоты с дополнительными донорными группами, такие как гистидин, лизин, орнитин, аргинин или аспарагиновая кислота, являются модельными объектами при объяснении связывания ионов металлов в ферментах. Не менее важным вопросом является характер межлигандного взаимодействия, часто способствующий росту устойчивости таких комплексов [1]. Внимание к смешанному комплексообразованию $3d$ -металлов с биологически активными молекулами постоянно растет. В частности, в работах [2, 3] показана биохимическая значимость образования устойчивых смешанных комплексов Cu(II) и Ni с L-гистидином и нуклеозидмонофосфатами. Смешанные комплексы в тройных системах M–His–производные имидазола служат моделями связывания катиона металла с олигогистидиновыми фрагментами, активно используемыми при модификации белковых молекул с целью их разделения посредством аффинной (immobilized metal ion-affinity chromatography, IMAC) хроматографии, а также таргетирования [4, 5]. Смешанное комплексообразование платины(IV) с аминокислотами и азотистыми основаниями, изученное в работах [6, 7], способствует лучшему

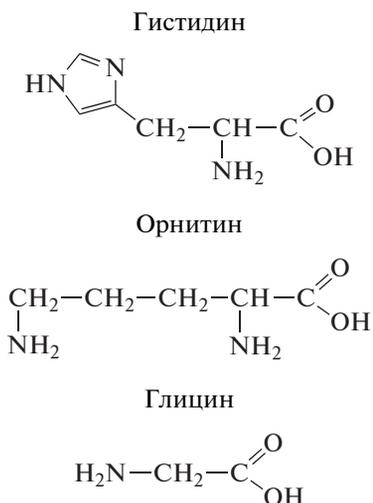
пониманию противоопухолевой активности соединений платины.

Выявление состава смешанных комплексов и способов координации в них аминокислотных остатков является трудоемкой задачей, поскольку, с одной стороны, одному составу могут отвечать комплексы (изомеры) с различным типом связывания лиганда, а с другой – доля накопления той или иной ионной формы может быть недостаточной для надежного определения ее физико-химических характеристик. Более того, информативность данных того или иного метода в зависимости от объекта исследования может быть совершенно различной. В отличие от различных видов спектроскопии и специфики их использования, анализ термодинамических характеристик равновесий комплексообразования является универсальным. При этом предпочтение отдается калориметрии как наиболее надежному способу определения энтальпийной характеристики процесса. Изучение систем, включающих наряду с катионом металла два остатка аминокислот основного типа (His, Lys, Orn) или с полярными боковыми группами (Ser, Thr, Cys), сталкивается с проблемой определения типа координации аминокислотного остатка в составе цвиттер-ионной формы. Результаты только рН-потенциометрии здесь не дают нужной информации, поэтому необходимо привлечение данных других методов, чаще всего спектральных.

¹ Дополнительная информация по этой статье доступна по doi 10.31857/S0044457X21100123.

Поскольку ранее тройную систему Ni(II)–His–Orn изучали в основном с помощью потенциометрического метода [8] и структурный аспект в этой работе ограничивался только анализом констант равновесия, представляло интерес уточнить ионный состав растворов и выявить особенности координации лигандов в смешанных комплексах на основе сравнительного анализа термодинамических данных.

В настоящей работе исследованы лиганды гистидин, орнитин и глицин, структурные формулы которых приведены ниже:

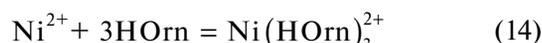
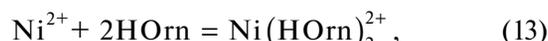
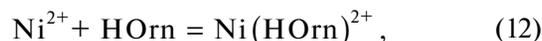
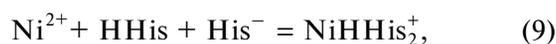
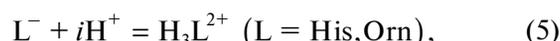
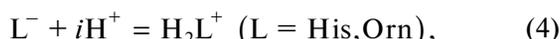
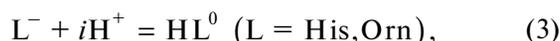


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Концентрацию рабочего раствора нитрата никеля(II) марки “ч. д. а.” устанавливали комплексно-нометрически. Солянокислые L-гистидин (Reanal), L-орнитин (Acros) марки “ч. д. а.” использовали без дополнительной очистки. Бескарбонатный раствор гидроксида натрия готовили по обычной методике на дистиллированной воде, свободной от CO₂. Используемый для создания ионной силы нитрат калия марки “ч. д. а.” дважды перекристаллизовывали из водного раствора.

В ходе работы была проведена серия рН-потенциометрических титрований растворов (Ni(NO₃)₂ + HHis · HCl + HOrn · HCl + KNO₃) 0.2 М раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0.5 (KNO₃) при соотношениях Ni : His : Orn = 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2. В ячейку для титрования помещали 20 мл титруемого раствора и добавляли титрант (3–5 мл). При этом величина рН менялась в диапазонах 4–10.5 (Ni : His : Orn = 1 : 1 : 1) и 4–11.5 (Ni : His : Orn = 1 : 2 : 1, 1 : 1 : 2). Концентрация ионов никеля во всех опытах составляла 0.01 моль/л. Для каждого соотношения было проведено три титрования. Каждая кривая насчитывала в среднем 50–60 точек (порций титранта). ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный

и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Соответствие экспериментально найденного наклона водородной функции стеклянного электрода (η) теоретическому проверяли по трем стандартным буферным растворам в области рН 2–9. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR [9], основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \sum (p_c H_{\text{эксп}} - p_c H_{\text{расч}})^2$, где $p_c H = -\lg[H^+]$ – экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно, с учетом протекания реакций:



В случае соотношения Ni : His : Orn = 1 : 1 : 1 согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигнуто при учете образования смешанных комплексов состава Ni(Orn)(His), Ni(HOrn)(His)⁺, NiH₂(Orn)(His)²⁺, Ni(Orn)(His₋₁)⁻. Результаты титрования при соотношении Ni : His : Orn = 1 : 1 : 2 были обработаны с помощью модели комплексообразования, которая учитывала смешанный комплекс состава Ni(His)(Orn)₂⁻. Образование протонированных комплексов состава NiH_i(His)(Orn)₂ (i = 1, 2) не было выявлено по данным потенциометрии. При этом учитывалось образование указанных выше смешанных комплексов, а значения констант их образования фиксировали по данным титрования при соотношении Ni : His : Orn = 1 : 1 : 1. В случае соотношения Ni : His : Orn = 1 : 2 : 1 лучшее соответствие

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций образования смешаннолигандных комплексов в системе $\text{Ni}^{2+}-\text{His}^{-}-\text{Orn}^{-}-\text{H}^{+}$ при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3)

Равновесие	$\lg K$	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль К
$\text{Ni}^{2+} + \text{His}^{-} + \text{Orn}^{-} = \text{NiHisOrn}$	14.49 ± 0.10	82.71 ± 0.57	-63.37 ± 0.42	64.9 ± 2.4
$\text{Ni}^{2+} + \text{Orn}^{-} + \text{His}^{-} + \text{H}^{+} \leftrightarrow \text{NiHOrnHis}^{+}$	23.45 ± 0.08	133.85 ± 0.56	-107.90 ± 0.59	87.04 ± 2.7
$\text{Ni}^{2+} + \text{Orn}^{-} + \text{His}^{-} + 2\text{H}^{+} = \text{NiHHisHOrn}^{2+}$	29.82 ± 0.13	170.21 ± 0.74	-142.49 ± 1.44	92.97 ± 5.4
$\text{Ni}^{2+} + \text{His}^{-} + 2\text{Orn}^{-} = \text{NiHisOrn}_2^{-}$	16.77 ± 0.12	95.72 ± 0.68	-67.26 ± 1.81	95.46 ± 6.5
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{His}^{-} + \text{Orn}^{-} = \text{NiHis}_2\text{Orn}^{-}$	18.86 ± 0.05	107.65 ± 0.29	-72.78 ± 1.03	116.9 ± 3.9
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{His}^{-} + \text{Orn}^{-} + \text{H}^{+} \leftrightarrow \text{NiHHis}_2\text{Orn}$	28.73 ± 0.05	163.99 ± 0.29	-126.61 ± 1.12	125.4 ± 3.9
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{His}^{-} + \text{Orn}^{-} + 2\text{H}^{+} \leftrightarrow \text{NiHHis}_2\text{HOrn}^{+}$	37.14 ± 0.06	211.99 ± 0.34	-165.30 ± 1.57	156.6 ± 5.4
$\text{NiHis}^{+} + \text{Orn}^{-} = \text{NiHisOrn}$	5.91 ± 0.10	33.73 ± 0.57	-29.97 ± 0.42	12.6 ± 2.4
$\text{NiHis}^{+} + \text{HOrn} = \text{NiHisHOrn}^{+}$	$4.35 \pm 0.08^*$	24.83 ± 0.46	$-22.58 \pm 0.59^*$	7.5 ± 2.6
	$6.04 \pm 0.08^{**}$	34.48 ± 0.46	$-27.42 \pm 0.59^{**}$	23.7 ± 2.6
$\text{Ni}^{2+} + \text{HOrn} + \text{HHis} = \text{NiHHisHOrn}^{2+}$	$10.10 \pm 0.13^*$	57.65 ± 0.74	$-45.42 \pm 1.44^*$	41.0 ± 5.4
	$13.03 \pm 0.13^{**}$	74.37 ± 0.74	$-60.07 \pm 1.44^{**}$	47.9 ± 5.4
$\text{NiHisOrn} + \text{Orn}^{-} = \text{NiOrn}_2\text{His}^{-}$	2.28 ± 0.15	13.01 ± 0.86	-3.89 ± 1.86	30.6 ± 6.9
$\text{NiHisOrn} + \text{His}^{-} = \text{NiHis}_2\text{Orn}^{-}$	4.37 ± 0.12	24.94 ± 0.68	-9.41 ± 1.12	52.1 ± 4.4
$\text{NiHis}_2 + \text{Orn}^{-} = \text{NiHis}_2\text{Orn}^{-}$	3.38 ± 0.10	19.29 ± 0.68	-2.68 ± 1.03	55.7 ± 4.1
$\text{NiHis}_2 + \text{HOrn} = \text{NiHHis}_2\text{Orn}$	$2.73 \pm 0.05^*$	15.58 ± 0.28	$-4.51 \pm 1.12^*$	37.1 ± 3.9
	$4.42 \pm 0.05^{**}$	25.23 ± 0.28	$-9.43 \pm 1.12^{**}$	53.1 ± 3.9
$\text{NiHis}^{+} + \text{HHis} + \text{HOrn} = \text{NiHOrnHHis}_2^{+}$	$8.84 \pm 0.06^*$	50.46 ± 0.34	$-34.83 \pm 1.12^*$	52.4 ± 3.9
	$11.77 \pm 0.06^{**}$	67.18 ± 0.34	$-49.48 \pm 1.12^{**}$	68.5 ± 3.9
	$10.53 \pm 0.06^{***}$	60.10 ± 0.34	$-39.67 \pm 1.12^{***}$	68.5 ± 3.9
$\text{Ni}^{2+} + \text{His}^{-} + \text{HHis} + \text{HOrn} = \text{NiHOrnHHis}_2^{+}$	$20.35 \pm 0.06^{**}$	116.16 ± 0.34	$-82.88 \pm 1.12^{**}$	111.6 ± 3.9
$\text{NiHisOrn} + \text{HHis} = \text{NiHHis}_2\text{Orn}$	5.0^*	28.8	-18.1^*	35.8
	8.0^{**}	45.5	-32.7^{**}	42.8

* Данные рассчитаны с учетом протонирования α -аминогруппы гистидина и ϵ -аминогруппы орнитина.

** Данные рассчитаны с учетом протонирования имидазольного фрагмента гистидина и ϵ -аминогруппы орнитина.

*** Данные рассчитаны с учетом протонирования α -аминогрупп гистидина и орнитина.

расчетных и экспериментальных кривых титрования достигалось при учете комплексов состава $\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Orn})^{-}$, $\text{NiH}(\text{His})_2(\text{Orn})$, $\text{NiH}_2(\text{His})_2(\text{Orn})^{+}$ и $\text{Ni}(\text{His})_2(\text{Orn})\text{H}_{-1}^{2-}$. Образование указанных *трис*-комплексов оказалось довольно неожиданным, поскольку комплекс NiHis_2 координационно насыщенный и координация остатка орнитина возможна только за счет понижения дентатности остатков гистидина.

Значения $\lg K$ реакций (3)–(5) для гистидина (9.02 и 15.07 соответственно) и орнитина (10.52 и 19.35 соответственно) были взяты из критических обзоров [10] и [11]. Рекомендованные значения констант устойчивости однороднолигандных комплексов Ni с гистидином также были взяты из

обзора [10], а значения констант устойчивости однороднолигандных комплексов Ni с орнитином — из работы [12]. Рассчитанные константы устойчивости смешанных комплексов приведены в табл. 1. Диаграммы долевого распределения в изучаемой системе при разных соотношениях $\text{Ni} : \text{His} : \text{Orn}$ представлены на рис. 1.

Тепловые эффекты определяли на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. Надежность работы калориметра проверяли по теплоте растворения KCl в воде при 298.15 К. Были измерены тепловые эффекты смешения $\Delta_{\text{mix}} H$ раствора нитрата $\text{Ni}(\text{II})$ с щелочными растворами аминокислот, содержащими фоновый электролит (KNO_3). Концентрация никеля(II) после смешения

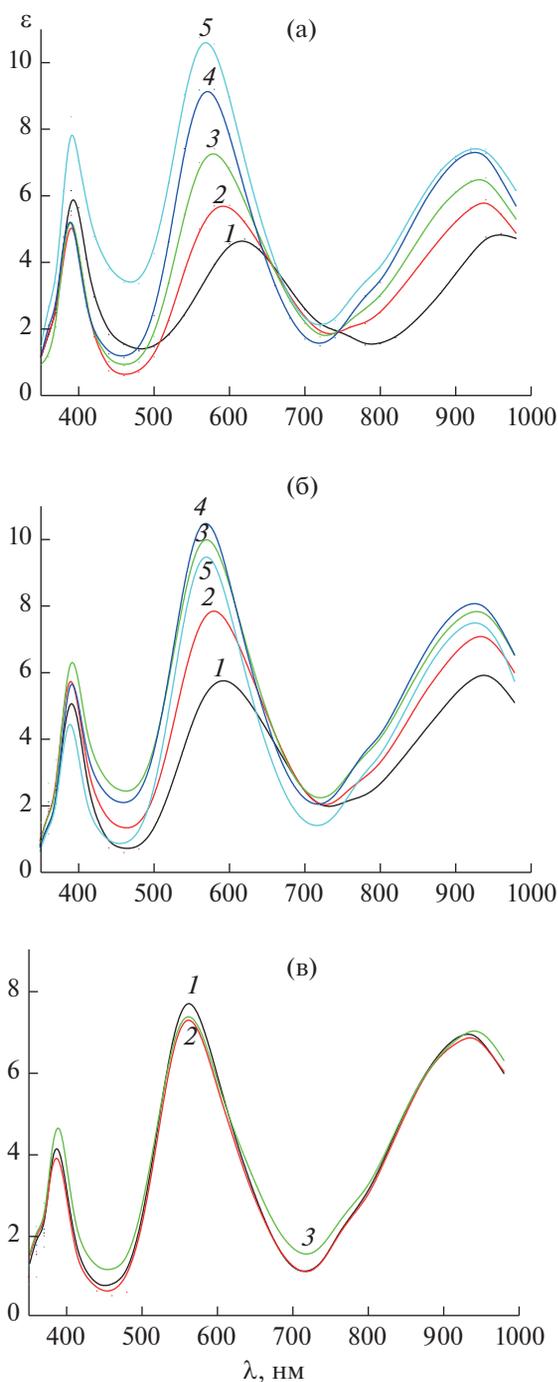


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов в системе Ni–His–Orn при соотношениях: 1 : 1 : 1 и pH 5.72 (1), 8.35 (2), 9.27 (3), 10.42 (4), 11.71 (5) (а); 1 : 1 : 2 и pH 7.56 (1), 8.99 (2), 9.93 (3), 10.80 (4), 11.02 (5) (б); 1 : 2 : 1 и pH 10.61 (1), 9.53 (2), 7.25 (3) (в); $C_{Ni} = 0.01$ моль/л; $l = 5$ см, 200°C , $I = 0.5$ (KNO_3).

аминокислотных остатков основан лишь на анализе величин констант устойчивости комплексов. Тем не менее значения констант устойчивости комплексов состава $\text{NiH}_i(\text{His})(\text{Orn})$, где $i = 0$,

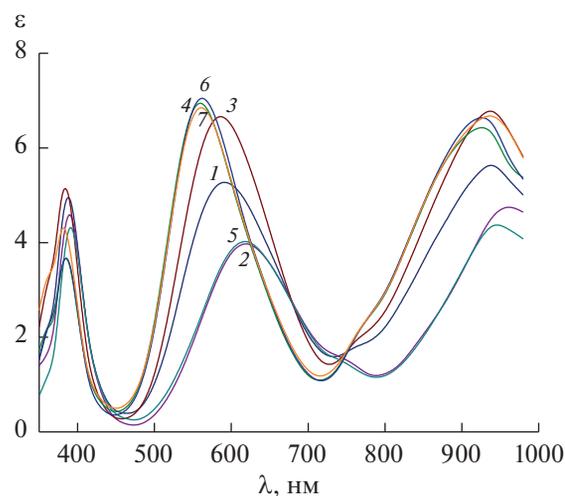


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов в системе Ni–Gly–His при соотношениях 1 : 0 : 1 и pH 7.21 (5); 1 : 0 : 2 и pH 7.90 (4); 1 : 1 : 1 и pH 9.11 (1) и 6.01 (2); 1 : 2 : 1 и pH 10.27 (3); д) 1 : 2 : 2 и pH 9.80 (6) и 7.44 (7); $C_{Ni} = 0.005$ моль/л; $l = 5$ см, 200°C , $I = 0.5$ (KNO_3) по данным [19].

1, 2 (заряд опущен), полученные в настоящей работе и в работе [8], достаточно хорошо согласуются с учетом разницы в условиях эксперимента. Представляло интерес не только уточнить ионный состав растворов в системе Ni–His–Orn в широком интервале концентрационных соотношений и pH, но и использовать термодинамический подход к оценке строения образующихся смешанных комплексов.

Рассчитанные термодинамические параметры изученных реакций приведены в табл. 1, из которой видно, что суммарные процессы присоединения аминокислотных остатков к катиону никеля сопровождаются большими отрицательными изменениями энтальпии и положительными изменениями энтропии. Это обусловлено прежде всего вытеснением значительного числа или даже всех молекул воды из внутренней координационной сферы. Экзотермичность этих реакций указывает на то, что образование связей между катионом никеля и донорными атомами азота является энтальпийно выгодным процессом: затраты тепла, связанные с дегидратацией центрального иона и лигандов, в значительной мере компенсируются теплотой образования связей $\text{N} \rightarrow \text{Ni}$. Поскольку суммарные процессы (табл. 1) оказываются малоинформативными при оценке возможного типа координации лигандов, были рассчитаны термодинамические параметры присоединения анионной или цвиттер-ионной формы орнитина к моно- и бис-комплексам Ni(II) с гистидином. В этих процессах величина и знак изменения как энтальпии, так и энтропии в большей мере служат указанием на возможный тип

координации лиганда. В качестве модельных процессов нами рассматривались процессы смешаннолигандного комплексообразования Ni(II) с гистидином и глицином [19], поскольку анионная и особенно цвиттер-ионная формы орнитина часто координируются по глицинатному типу.

Прежде всего реакции присоединения анионной и цвиттер-ионной форм орнитина к NiHis⁺ имеют сильно различающиеся значения констант равновесия и тепловых эффектов. При этом параметры присоединения HOrn[±] к NiHis⁺ близки к параметрам как аналогичной реакции с участием глицина, так и второй ступени образования глицинатных комплексов Ni(II). На основании этого можно с уверенностью говорить о преобладании тридентатного (N, N, O) типа координации орнитина в составе комплекса Ni(His)(Orn). Оправданным является предположение о том, что равновесие между формами смешанного комплекса с би- и тридентатным типом координации орнитина смещено в сторону последнего. На это указывают также изменения, происходящие в спектрах растворов (рис. 2) при pH > 8. Дальнейшее усиление интенсивности и коротковолновый сдвиг полосы поглощения при 600 нм вызваны вовлечением в координацию ε-аминогруппы орнитина. Ее протонирование приводит к образованию комплекса Ni(His)(HOrn)⁺, в котором цвиттер-ионная форма орнитина координирована по глицинатному N,O-типу. Термодинамические параметры присоединения HOrn[±] к NiHis⁺, рассчитанные с учетом протонирования α-аминогруппы и предполагающие, таким образом, координацию цвиттер-ионной формы орнитина посредством ε-аминогруппы и ее монодентатный характер, оказываются явно завышенными.

В комплексе состава Ni(HHis)(HOrn)²⁺ протонированными оказываются оба аминокислотных остатка. Термодинамические параметры присоединения цвиттер-ионных форм орнитина и гистидина к катиону никеля рассчитаны нами с учетом протонирования остатка гистидина как по α-аминогруппе, так и по имидазольному кольцу. Использование в расчетах pK₂ (протонирование остатка гистидина по имидазольному фрагменту) дает явно завышенные значения lgK и экзоэффекта рассматриваемой реакции, хотя это предполагает участие в координации именно глицинатного фрагмента. В то же время учет протонирования остатка гистидина по α-аминогруппе (pK₁) и тем самым координации HHis[±] посредством гетероатома азота пиридинового типа дает значения lgK и ΔH, близкие к таковым для процесса образования комплекса NiGly₂. Это предполагает глицинатный тип координации цвиттер-ионных форм орнитина и гистидина в комплексе состава Ni(HHis)(HOrn)²⁺ (рис. 4). Очевидно, поведение глицинатного и имидазольного фрагментов гисти-

дина при их протонировании и последующей координации нельзя полностью рассматривать как независимое. На глицинатный тип координации цвиттер-ионных форм орнитина и гистидина в комплексе Ni(HHis)(HOrn)²⁺ указывают спектральные данные (рис. 3). Спектры растворов, в которых доминируют комплексные частицы Ni(HHis)(HOrn)²⁺ и Ni(HHis)(Gly)⁺, имеют близкие параметры.

Термодинамические параметры образования смешанных комплексов, включающих три аминокислотных остатка, свидетельствуют о конкуренции между донорными атомами лигандов в условиях образования координационно-насыщенных комплексов. Так, реакции присоединения анионных форм His⁻ или Orn⁻ к комплексу Ni(His)(Orn) характеризуются совершенно другими значениями констант равновесия и тепловых эффектов. В этом случае присоединение остатка гистидина или орнитина возможно только за счет понижения дентатности уже координированных остатков аминокислот. Эти процессы, как и присоединение Orn⁻ к NiHis₂, характеризуются слабым экзоэффектом. Очевидно, присоединение третьего аминокислотного остатка приводит к перестройке комплекса, не сопровождаемой увеличением числа координированных атомов азота аминного типа. Среди рассматриваемых реакций присоединение His⁻ к комплексу Ni(His)(Orn) характеризуется существенно большими экзоэффектом и константой равновесия. Это может быть следствием того, что устранение от координации ε-аминогруппы орнитина и координация третьего остатка гистидина посредством глицинатного фрагмента оказываются термодинамически более выгодными. Термодинамические параметры присоединения цвиттер-ионной формы орнитина к NiHis₂ с образованием NiH(His)₂(Orn), рассчитанные при учете протонирования остатка орнитина по ε-аминогруппе, очень близки к таковым для процесса образования комплекса Ni(Orn)₂(His)⁻. Это косвенно подтверждает координацию остатка орнитина по глицинатному типу. Учет протонирования остатка орнитина по α-аминогруппе, предполагающий монодентатный характер HOrn[±], приводит к более высоким значениям константы равновесия и экзоэффекта, что кажется маловероятным. Однако такой способ координации вполне возможен, и исключать его полностью из рассмотрения только по данным термодинамики нельзя. Вероятность того, что в структуре NiH(His)₂(Orn) протонированным оказывается один из остатков гистидина, существенно меньше: основные свойства ε-аминогруппы орнитина значительно выше, чем у имидазольного фрагмента остатка гистидина, координированного по глицинатному типу (рис. 4).

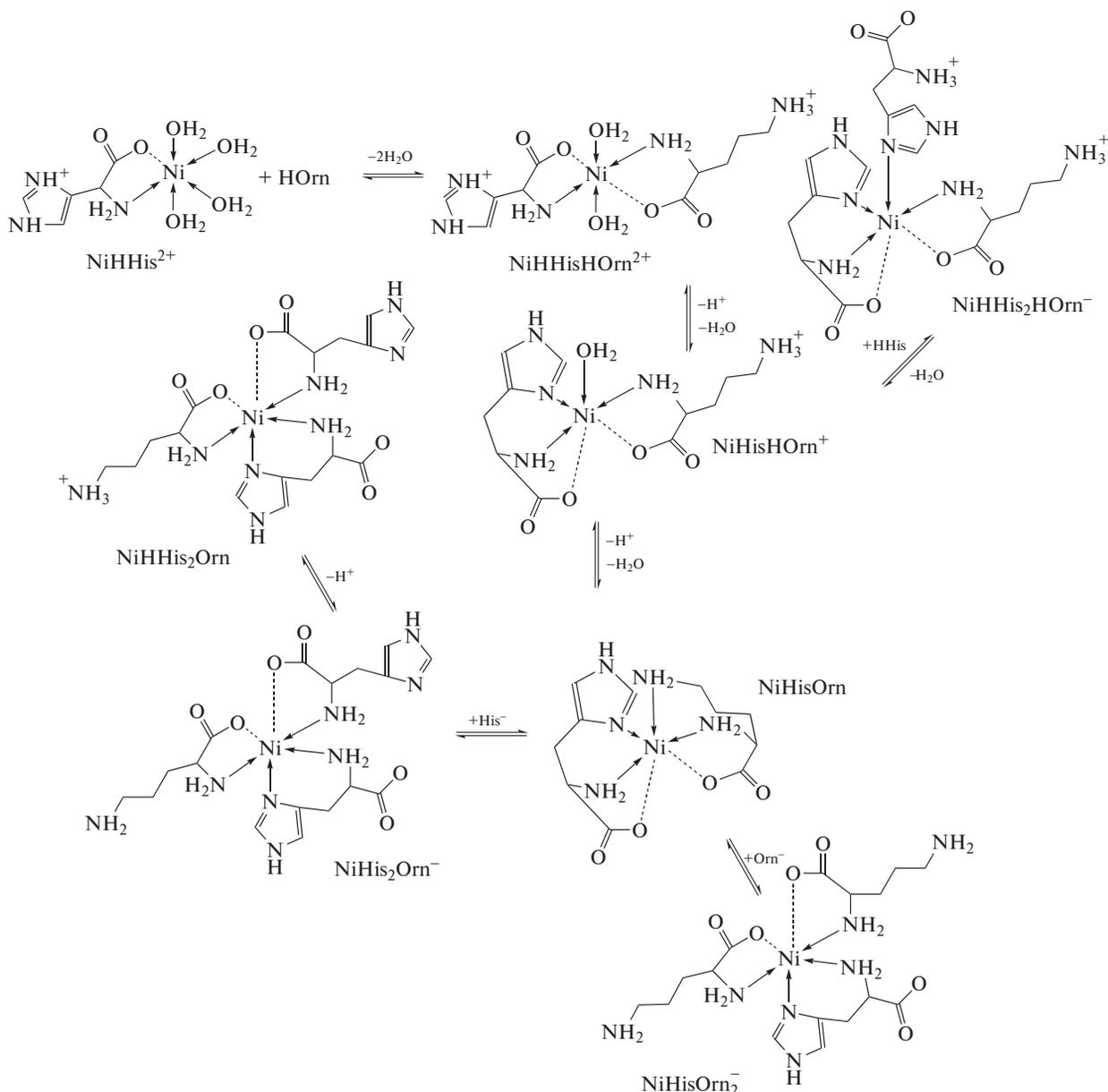
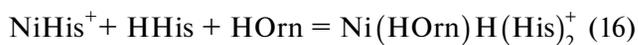


Рис. 4. Вероятная схема координации остатков гистидина и орнитина катионом никеля.

Наибольшие трудности возникают при оценке вероятного строения смешанного комплекса состава $\text{Ni}(\text{HOorn})\text{H}(\text{His})_2^+$. Термодинамические характеристики присоединения HHis^\pm и HOorn^\pm к комплексу NiHis^+ рассчитаны нами исходя из трех возможных способов протонирования остатков гистидина и орнитина одновременно: 1) по α -аминогруппе гистидина и ϵ -аминогруппе орнитина, 2) по имидазольному кольцу гистидина и ϵ -аминогруппе орнитина и 3) α -аминогруппам гистидина и орнитина. Это позволило указать на наиболее вероятный тип координации цвиттер-ионных форм аминокислот. Наиболее

правдоподобные значения $\lg K$ и $\Delta_r H$ для реакции вида



получены при учете протонирования α -аминогруппы гистидина и ϵ -аминогруппы орнитина. Это предполагает координацию остатка гистидина посредством имидазольного фрагмента, а орнитина — посредством глицинатного фрагмента. В остальных случаях завышенными оказываются как значения $\lg K$, так и величины экзоэффектов процесса (16). Здесь складывается картина, во многом схожая с процессом образования комплекса $\text{Ni}(\text{Gly})\text{H}(\text{His})_2$ (табл. 2). Это подтверждает

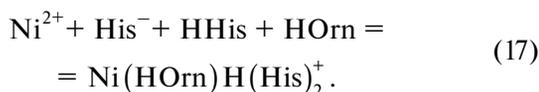
Таблица 2. Термодинамические параметры реакций образования смешаннолигандных комплексов в системе $Ni^{2+}-His^{-}-Gly^{-}-H^{+}$ при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3) по данным [13]

Равновесие	$\lg K$	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль К
$NiHis^{+} + Gly^{-} = NiHisGly$	5.47 ± 0.12	31.22 ± 0.68	-15.28 ± 0.42	53.5 ± 2.7
$NiHis^{+} + 2Gly^{-} \leftrightarrow NiGly_2His^{-}$	8.21 ± 0.12	46.86 ± 0.68	-38.86 ± 0.85	26.8 ± 3.7
$NiHis_2 + Gly^{-} = NiHis_2Gly^{-}$	2.84 ± 0.03	16.21 ± 0.17	0.72 ± 1.14	56.8 ± 3.9
$NiHis^{+} + Gly^{-} + HHis \leftrightarrow NiGlyHHis_2$	$9.74 \pm 0.03^*$	55.59 ± 0.17	$-33.54 \pm 0.68^*$	74.0 ± 2.4
	$12.67 \pm 0.03^{**}$	72.32 ± 0.17	$-48.19 \pm 0.68^{**}$	80.9 ± 2.4
$NiGlyHis + HHis \leftrightarrow NiGlyHHis_2$	4.3^*	24.4	-18.3^*	20.6
	7.2^{**}	41.1	-32.9^{**}	27.5

* Данные рассчитаны с учетом протонирования α -аминогруппы гистидина.

** Данные рассчитаны с учетом протонирования имидазольного фрагмента гистидина.

выводы о неравноценном способе координации остатков гистидина в смешанном комплексе $Ni(HOrn)H(His)_2^{+}$. Необходимо учитывать тот факт, что координация цвиттер-ионных форм $HHis^{\pm}$ и $HOrn^{\pm}$ осуществляется комплексом $NiHis^{+}$, в котором остаток гистидина тридентатно связан. Глицинатный способ координации цвиттер-ионных форм привел бы к снижению дентатности уже координированного остатка гистидина или к его переходу также к глицинатному способу координации. Поэтому нами рассмотрена возможность глицинатного способа координации все трех аминокислотных остатков по реакции:



Однако значения $\lg K$ и $\Delta_r H$ для реакции (17) значительно выше аналогичных величин для реакции образования $NiGly_3^{-}$ (13.90 и -61.8 кДж/моль соответственно). Это не позволяет всерьез рассматривать указанную модель строения комплекса, тем более как доминирующую.

Как уже отмечалось выше, из спектральных данных, представленных на рис. 2, хорошо заметны рост и коротковолновое смещение полосы при 600 нм, обусловленные увеличением числа координированных атомов азота. Особенно хорошо это прослеживается в спектрах растворов при соотношении $Ni : His : Orn = 1 : 1 : 1$ и депротонировании комплекса $Ni(HHis)(HOrn)^{2+}$ с образованием комплекса $Ni(His)(Orn)$. При этом в координацию оказываются вовлеченными все донорные атомы азота двух аминокислотных остатков. В спектрах растворов при соотношении $Ni : His : Orn = 1 : 2 : 1$ в диапазоне pH от 7.3 до 10.6 (рис. 2) изменения оказываются минимальными. Аналогичная картина отмечается и в спектрах растворов с соотношением $Ni : His : Gly = 1 : 2 : 1$ (рис. 3). Это со-

гласуется с данными термодинамики, свидетельствующими о насыщении координационной сферы никеля и координации третьего аминокислотного остатка, приводящей не к увеличению числа координированных атомов азота, а лишь к перераспределению дентатности лигандов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический подход позволяет сделать обоснованные выводы относительно строения смешанных комплексов никеля в растворе и рассмотреть вероятную схему координации аминокислотных остатков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (заявка № FZZM-2021-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Данные калориметрических экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamauchi O., Odani A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 3411. <https://doi.org/10.1039/B202385G>
2. *Jeżowska-Bojczuk M., Kaczmarek P., Bal W. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2004. V. 98. P. 1770. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.08.002>

3. *Bregier-Jarzebowska R., Gasowska A., Lomożik L.* // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. P. 45.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2013.878457>
4. *Valenti L.E., De Pauli C.P., Giacomelli C.E.* // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.11.003>
5. *Mehlenbacher M.R., Bou-Abdallah F., Liu X.X., Melman A.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 437. P. 152.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.08.009>
6. *Molodkin A.K., Esina N.Ya., Andreeva O.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1741.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110120>
7. *Molodkin A.K., Esina N.Ya., Andreeva O.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1203.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608080093>
8. *Nair M.S., Arasu P.T., Sutha S.G. et al.* // J. Indian Chem. Soc. 1998. V. 37A. P. 1084. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/40379>
9. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
10. *Pettit L.D.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 247.
<https://doi.org/10.1351/pac198456020247>
11. *Yamauchi O., Odani A.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 469.
<https://doi.org/10.1351/pac199668020469>
12. *Farkas E., Gergely A., Kas E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 1591.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80343-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80343-0)
13. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 201 с.
14. *Гаравин В.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1983. 124 с.
15. *Gergely A., Farkas E., Nagypál I. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 1709.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(78\)80366-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(78)80366-2)
16. *Amico P., Arena G., Daniele P. et al.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 772.
<https://doi.org/10.1021/ic50217a027>
17. *Kiseleva I., Pyreu D., Krivonogikh T. et al.* // Polyhedron. 2013. V. 51. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.12.010>
18. *Pyreu D.F., Bazanova M.A., Gridchin S.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 909.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616070159>
19. *Pyreu D., Gridchin S.* // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 239.
<https://doi.org/10.1007/s10953-020-00957-5>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ОПТИЧЕСКАЯ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА
ВО ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2021 г. С. Х. Батыгов^а, М. Н. Бреховских^{б, *}, Л. В. Моисеева^а, В. В. Глушкова^б, В. Н. Махов^с,
Н. Ю. Кирикова^с, В. А. Кондратюк^с, Б. Л. Туманский^д

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

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

^сФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^дИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 20.05.2021 г.

Изучены ЭПР-спектры и люминесценция фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных разными соединениями марганца, для определения степени окисления и структуры распределения ионов марганца. Обнаружено, что и во фторидных, и во фторидхлоридных стеклах наблюдаются спектры люминесценции только ионов Mn^{2+} , обусловленные переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$, независимо от степени окисления ионов марганца в исходном легирующем соединении. Во фторидном стекле ионы Mn^{2+} проявляют зеленую полосу излучения в районе 550 нм, которая при замещении части фтора хлором в составе стекла смещается в длинноволновую область до 615 нм. Изучено отношение содержания свободных ионов марганца к ионам в кластерах в синтезированных стеклах. Установлено, что ионы марганца находятся в основном в кластерах, при этом увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов. Различия в спектрах люминесценции и ЭПР фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол объясняются изменением структуры локального окружения ионов марганца.

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ионы марганца, люминесценция, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044457X21100020

ВВЕДЕНИЕ

Ионы переходных металлов имеют ряд оптических свойств, например, уширение линий в спектрах поглощения и излучения, наличие низколежащих возбужденных уровней с большим временем жизни и других, что делает их перспективными активаторами для люминофоров и лазерных материалов. Немаловажной задачей является поиск матрицы, в которую нужно поместить эти ионы, чтобы добиться необходимого взаимного расположения возбужденных уровней и вероятного их расщепления под действием кристаллического поля. Множество работ посвящено изучению спектров ионов переходных металлов в различных упорядоченных и разупорядоченных структурах в ходе поиска материалов для различных областей оптоэлектроники. Например, кристаллические матрицы, легированные ионами четырехвалентного марганца, являются перспективным материалом для использования в приборах с оптической записью информации, а также для создания голографических объектов [1, 2]. В на-

стоящее время источники света на основе белых светодиодов привлекают большое внимание благодаря высокой эффективности, надежности, большому сроку службы и экологичности по сравнению с другими традиционными источниками света, такими как лампы накаливания, галогенные лампы, ксеноновые и люминесцентные лампы. Для достижения оптимального баланса между высоким индексом цветопередачи и световой эффективностью светодиодных источников теплого белого света необходимо использовать красный люминофор, излучающий узкополосный спектр в диапазоне 610–650 нм [3, 4]. Наиболее перспективными считаются фторидные люминофоры, активированные ионами Mn^{4+} , которые испускают узкополосный спектр в красной области и имеют достаточно сильное поглощение в синей области [5–9].

Изменение валентного состояния примесных ионов переходных металлов приводит к значительным изменениям спектральных свойств кристаллических и стеклообразных материалов. По-

этому определение всех возможных валентных состояний ионов активатора и их стабильности имеет принципиальное значение для спектроскопии активированных кристаллов и стекол. Хорошо известно, что примесные ионы марганца встраиваются в кристаллы в валентных состояниях Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} в зависимости от условий синтеза, концентрации активаторов и соактиваторов и других факторов [10–12]. Проблемы изомерфизма примесных ионов марганца тесно связаны с возможностью управления их валентным состоянием путем внешнего воздействия (ионизирующее облучение, термообработка и др.). При исследовании спинового и валентного состояния ионов марганца в легированных MnO_2 кристаллах $YAlO_3$ в [13] показано, что относительные интенсивности запрещенных и разрешенных электронных переходов ионов марганца зависят от температуры и концентрации парамагнитных ионов. При этом линии ЭПР в слабом магнитном поле наблюдались для зарядовых состояний марганца Mn^{2+} и Mn^{4+} . Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ ($GaAs$, $InAs$), легированные марганцем, проявляющие магнитные свойства, представляют значительный интерес для применения в устройствах спинтроники [14, 15]. В [16] методом ЭПР-спектроскопии исследованы легированные марганцем халькопириты $CuGaSe_2$. Соответствующая картина тонкого расщепления и величина параметра сверхтонкого расщепления свидетельствуют о двухвалентном состоянии марганца в решетке халькопирита.

В настоящей работе исследована люминесценция ионов марганца в цирконатных фторидных и фторидхлоридных стеклах (система $ZrF_4-BaF_2(BaCl_2)-LaF_3-AlF_3-NaF$), а также спектры ЭПР синтезированных стекол с целью получения информации о степени окисления и структуре распределения ионов марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ получали сплавлением исходных фторидов при температуре 850–900°C, фторидхлоридные стекла – полным замещением BaF_2 на $BaCl_2$. Предварительно для обезвоживания дигидрата $BaCl_2$ проводили его термообработку при 100–110°C в токе аргона. Для синтеза стекол использовали следующие исходные вещества: ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%), BaF_2 (Lanhit Ltd., 99.998%), LaF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%), AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), NaF (Merck, 99.99%), $BaCl_2$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), MnO_2 (Lanhit Ltd., 99.9%), MnF_2 (Lanhit Ltd., 99.99%), $MnCl_2$ (Lanhit Ltd., 99.9%), $KMnO_4$ (Lanhit Ltd., 99.9%). Синтез соединения K_2MnF_6 ,

в котором ионы марганца находятся в степени окисления $4+$, проводили по методике, описанной в [17]. Ионы марганца разной степени окисления вводили в виде $MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$ в концентрации от 0.1 до 1 мол. %. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе в тигли из стеклоуглерода, затем тигли помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при 150°C для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при 500°C для спекания исходной смеси, далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали 30–40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол, активированных различными соединениями марганца, отжигали при 260–270°C (3–5 ч) во избежание растрескивания. Для регистрации спектров ЭПР полученные стекла измельчали в агатовой ступке. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 5 мм и толщиной 3 мм.

Были синтезированы серии образцов фторидных и фторидхлоридных стекол с различными активаторами (табл. 1).

Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). В качестве источника возбуждения использовали светодиод LCS-0385-02-11 (максимум полосы при 385 нм) фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 и излучающий квазимонохроматический свет с шириной полосы (на полувысоте) 11 нм. Люминесценцию регистрировали фотумножителем ФЭУ-100. Спектры возбуждения люминесценции измеряли в интервале 330–550 нм, используя стандартную галогенную лампу накаливания в качестве источника возбуждения и монохроматор МДР-12. Измеренные спектры возбуждения нормировали на спектр возбуждения желтого люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в рассматриваемой спектральной области.

Спектры ЭПР регистрировали на цифровом спектрометре ЭПР Bruker EMX-10/12 X-диапазона ($\nu = 9.3$ ГГц) при мощности микроволн 20 мВт и модуляции магнитного поля 100 кГц с амплитудой 3 Гс. Разрешение цифрового поля составляло 2048 точек на спектр. Значения g-фактора определяли с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида в качестве эталона ($g = 2.0058$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции стекол, легированных разными соединениями марганца. Во фторидных стеклах, легированных

Таблица 1. Составы фторидных и фторидхлоридных стекол, легированных различными соединениями марганца

№ образца	Концентрация активатора, мол. %				
	K ₂ MnF ₆	MnCl ₂	KMnO ₄	MnF ₂	MnO ₂
Фторидхлоридное стекло 55.8ZrF ₄ · 14.4BaCl ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF					
1	0.1				
2	0.3				
3	0.3				
4	1				
5		1			
6		0.5			
7			0.3		
8				1	
9					0.5
Фторидное стекло 55.8ZrF ₄ · 14.4BaF ₂ · 6LaF ₃ · 3.8AlF ₃ · 20NaF					
10	1				
11					0.5

марганцем (рис. 1, кривые 10, 11), наблюдается широкополосная люминесценция в зеленой области с максимумом в районе 550 нм, связанная с переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} [18, 19]. Замещение части фтора хлором в составе стекла ведет к смещению полосы люминесценции в красную область к 610–615 нм (рис. 1, кривые 1–9) независимо от степени окисления иона марганца в легирующей добавке аналогично спектрам, полученным ранее для фторидхлоридных стекол, легированных MnF_2 или MnO_2 [20]. Это смещение обусловлено понижением энергии уровня 4T_1 при замещении фтора хлором в ближайшем окружении иона Mn^{2+} [19]. Как и во фторидных стеклах, во фторидхлоридных стеклах видна только люминесценция Mn^{2+} . Легирование соединениями, содержащими ионы марганца в высоких степенях окисления (4+ в MnO_2 и K_2MnF_6 , 7+ в $KMnO_4$), не привело, как ожидалось, к появлению характерной узкополосной люминесценции ионов Mn^{4+} в красной области спектра [21, 22].

На рис. 2 представлены спектры возбуждения люминесценции стекол, легированных K_2MnF_6 . Спектры возбуждения люминесценции фторидных стекол имеют форму, характерную для спектров возбуждения люминесценции ионов Mn^{2+} с узкой полосой в районе 400 нм, обусловленной ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ${}^4E(G)$ -переходом в ионах Mn^{2+} . Как и в случае стекол, легированных MnF_2 или MnO_2 [23], данная полоса имеет красное смещение во фторидхлоридных стеклах по сравнению с фторидными стеклами. Энергия перехода, ответственного за эту полосу, как и энергия излучательного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в Mn^{2+} , уменьшается

во фторидхлоридных матрицах по сравнению с фторидными благодаря нефелоксетическому эффекту, вызванному замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора. Таким образом, люминесцентные данные показывают, что марганец входит во фторцирконатные стекла в основном в двухвалентном состоянии независимо от его валентного состояния в исходном легирующем соединении. Это значит, что в результате окислительно-восстановительных процессов при синтезе стекла происходит восстановление до Mn^{2+} ионов марганца в более высоких степенях окисления.

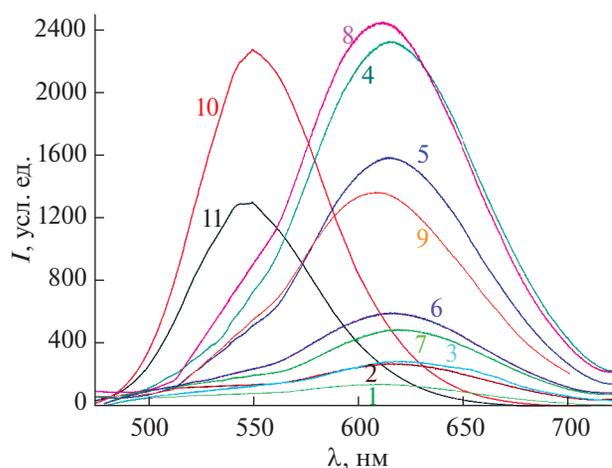


Рис. 1. Спектры люминесценции фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных различными соединениями марганца (нумерация кривых соответствует номеру образца в табл. 1).

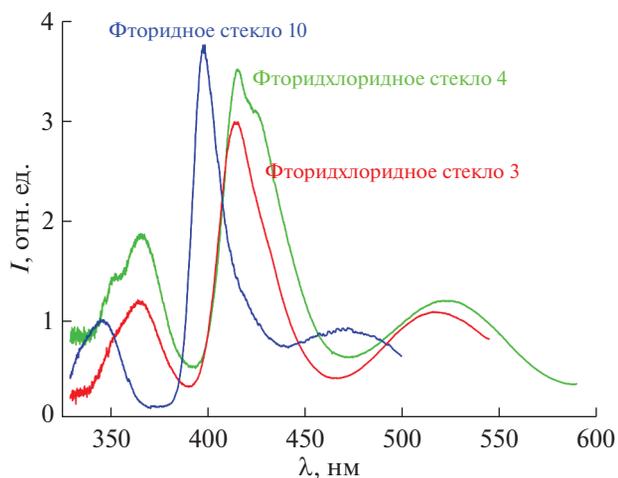


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции фторидных и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных K_2MnF_6 .

На рис. 3 и 4 приведены спектры ЭПР фторидных $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaF_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ и фторидхлоридных $55.8ZrF_4 \cdot 14.4BaCl_2 \cdot 6LaF_3 \cdot 3.8AlF_3 \cdot 20NaF$ стекол, легированных различными соединениями марганца $MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$ (табл. 1).

Поскольку g -факторы Mn^{2+} и Mn^{4+} мало отличаются и могут меняться в зависимости от природы лигандов и матрицы, однозначно определить степень окисления ионов марганца сложно. Для Mn^{2+} присущи несколько большие значения констант сверхтонкого расщепления по сравнению с Mn^{4+} . Константа сверхтонкого расщепления также может зависеть от электроотрицательности анионов при марганце [24, 25].

Спектры ЭПР образцов 2, 3, 5, 7, 8, 9 характеризуются наложением спектров двух типов частиц марганца: агрегированных (кластерные образования), которым соответствует широкая неразрешенная линия (~ 400 – 500 Гс), и изолированных ионов, которые характеризуются константой сверхтонкой структуры (СТС) 87.5 Гс (спин ядра марганца равен $5/2$, и наблюдается 6 линий), g -фактором 2.008 и шириной линии ~ 40 – 70 Гс. Диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами близлежащих ионов, находящихся в кластерах, приводят к расширению линии и “смазыванию” сверхтонкой структуры. Концентрация изолированных ионов в этих образцах составляет малую часть ($<1\%$). Содержание изолированных ионов в образце 1 оценили в $\sim 6\%$, в образце 6 изолированные ионы составляют $\sim 4\%$. Исключение составляет образец 4, в котором изолированные ионы

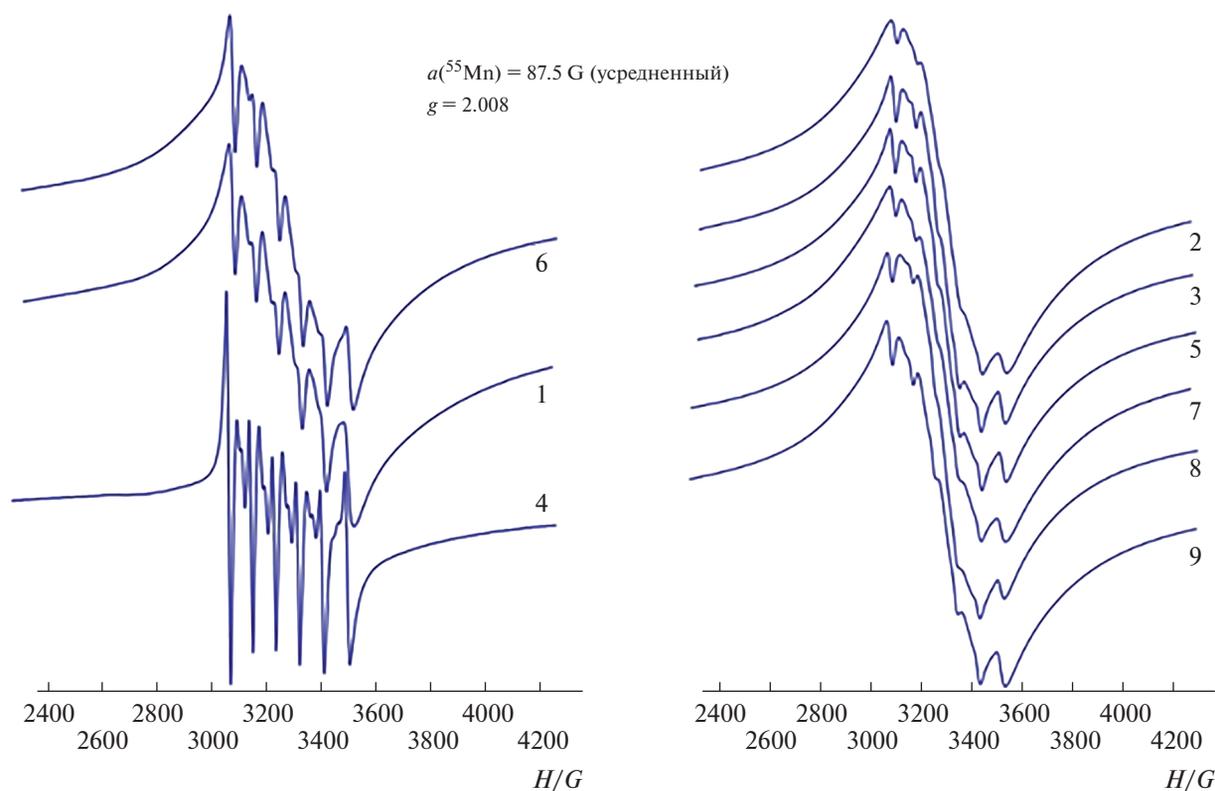


Рис. 3. Спектры ЭПР фторидхлоридных ZBLAN(Cl) стекол, легированных различными соединениями марганца (табл. 1, образцы 1–9).

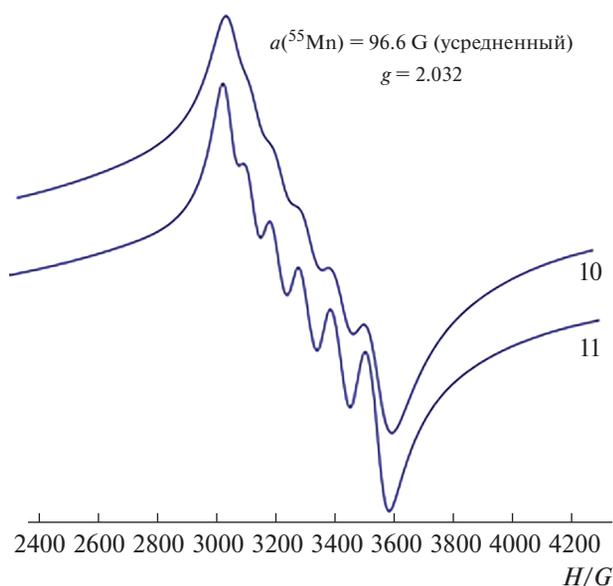


Рис. 4. Спектры ЭПР фторидных ZBLAN стекол, легированных различными соединениями марганца (табл. 1, образцы 10 и 11).

доминируют. Для определения относительных концентраций агрегированных и изолированных ионов марганца мы использовали формулу для приближенной оценки интеграла поглощения: $C = U^2 I$, где U – ширина линии, I – амплитуда линии. В случае изолированных ионов полученную величину умножали на 6. Несмотря на различное содержание изолированных ионов в изученных образцах, никакой корреляции с данными люминесценции не наблюдалось.

Для фторидного стекла ZBLAN-0.5% MnO_2 константа СТС составляет 96.6 Гс ($g = 2.032$) (образец 11, табл. 1), и в образце ~12% изолированных ионов, тогда как концентрация изолированных ионов в образце 10, где марганец присутствует в более высокой концентрации, составляет ~4%. Отличия в константах СТС и g -факторов в спектрах ЭПР стекол ZBLAN и ZBLAN(Cl) обусловлены отличиями в структуре локального окружения ионов марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах люминесценции и фторидных, и фторидхлоридных цирконатных стекол, легированных соединениями, содержащими ионы марганца в различных степенях окисления ($MnCl_2$, MnF_2 , MnO_2 , K_2MnF_6 , $KMnO_4$), обнаруживаются только ионы Mn^{2+} . Во фторидном стекле ионы Mn^{2+} проявляют полосу излучения в зеленой области (550 нм), обусловленную электронным переходом ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$. При замещении BaF_2 на $BaCl_2$ в составе стекла эта полоса сдвигается в

красную область (до 615 нм). Красное смещение люминесценции обусловлено нефелоксетическим эффектом, вызванным замещением ионов фтора в ближайшем окружении ионов марганца на ионы хлора.

Методом ЭПР установлено, что в исследованных стеклах ионы марганца в основном агрегируются в кластеры. Увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению доли свободных ионов. Из-за малых спектральных различий Mn^{2+} и Mn^{4+} затруднительно определить методом ЭПР разницу между состояниями окисления ионов, которые, по данным люминесценции, находятся в состоянии Mn^{2+} . Отсутствие люминесценции Mn^{4+} не обязательно означает отсутствие этих ионов в стеклах. В процессе синтеза равновесие между ионами разной валентности может сильно смещаться в сторону Mn^{2+} , при этом небольшая часть марганца может сохраняться в виде четырехвалентных ионов. Это может быть обусловлено как условиями синтеза, так и особенностями структуры стекла.

Полученные стекла обладают достаточно яркой люминесценцией, причем в случае фторидхлоридных стекол основная люминесценция наблюдается в красной области спектра, близкой к оптимальной для красного люминофора, предназначенного для использования в светодиодных лампах теплого белого света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН, ФИАН и ИНЭОС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Noginov M.A., Loutts G.D.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1999. V. 16. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.16.000003>
2. *Loutts G.B., Warren M., Taylor L. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1998. V. 57. № 7. P. 3706. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3706>
3. *Zhou Z., Zhou N., Xia M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 9143. <https://doi.org/10.1039/C6TC02496C>
4. *Lin Y.-C., Karlsson M., Bettinelli M.* // Top. Curr. Chem. (Z). 2016. V. 374. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0023-5>
5. *Adachi S.* // J. Lumin. 2018. V. 197. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.016>

6. *Hoshino R., Nakamura T., Adachi S.* // J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 3. R37. <https://doi.org/10.1149/2.0151603jss>
7. *Chen D., Zhou Y., Zhong J.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P.86285. <https://doi.org/10.1039/C6RA19584A>
8. *Paulusz A.G.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 942. <https://doi.org/10.1149/1.2403605>
9. *Xu Y.K., Adachi S.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013525. <https://doi.org/10.1063/1.3056375>
10. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
11. *Nosenko A.E., Leshchuk R.Ye., Padlyak B.V.* // Radiat Eff. Defects Solids. 1995. V. 135. P. 55. <https://doi.org/10.1080/10420159508229805>
12. *Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 2652. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>
13. *Rakhimov R.R., Wilkerson A.L., Loutts G.B. et al.* // Solid State Commun. 1998. V. 108. № 8. P. 549. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00403-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00403-7)
14. *Ohno H.* // Phys. B. Condens. Matter. 2006. V. 376–377. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007>
15. *Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 3. P. 195. <https://doi.org/10.1038/nmat1325>
16. *Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [*Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V., Efimov N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>]
17. *Verstraete R., Sijbom H.F., Korthout K. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 10761. <https://doi.org/10.1039/C7TC02992F>
18. *Tanabe Y., Sugano S.J.* // Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
19. *Viñuel M.A., Alcalá R., Cases R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9343. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/41/016>
20. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Махов В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254. [*Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1185. <https://doi.org/10.1134/S0020168519110025>]
21. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 016001. <https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
22. *Li J., Yan J., Wen D. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8611. <https://doi.org/10.1039/C6TC02695H>
23. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Makhov V.N. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. № 8. P. 1900457. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900457>
24. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии / Пер. с англ. Марова И.Н. М.: Мир, 1970. С. 341.
25. *Абдрашитова Э.И., Петровский Г.Т.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 166.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.055;616.71

БИОАКТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ЛЕГИРОВАННАЯ Ta_2O_5 :
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2021 г. Д. Н. Грищенко^а, * А. В. Голуб^а, В. Г. Курявый^а, Д. Х. Шлык^а, М. А. Медков^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159д, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 06.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Показана возможность улучшить свойства циркониевой керамики за счет комбинации с кальций-фосфатными соединениями для придания биоинертному материалу биоактивных свойств. Изучено влияние Ta_2O_5 на некоторые свойства керамики. Установлено, что легирование оксидом тантала повышает рентгеноконтрастность кальций-фосфатной циркониевой керамики, но снижает механические и биоактивные свойства. Керамика может быть предложена в качестве материала для замещения дефектов костной ткани. Доказано, что она обладает достаточной прочностью, рентгеноконтрастностью, развитым микрорельефом и наличием биоактивной фазы. Полученные материалы удовлетворяют необходимым для заместительной терапии характеристикам. Метод позволяет получать материал с заданными параметрами для изготовления индивидуальных имплантов.

Ключевые слова: рентгеноконтрастная керамика, замещение кости, биоактивные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21100068

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование новых материалов, используемых в медицине для восстановления утраченной костной ткани, — одно из важных направлений в материаловедении. Керамические материалы, созданные для тканевой инженерии, представляют большой интерес благодаря биоинертности, высоким прочностным характеристикам и коррозионной стойкости [1, 2].

Керамика из диоксида циркония обладает всеми перечисленными характеристиками. Материал способен заменить металлические конструкции: известно его применение в медицине для замещения коленных и бедренных суставов. В ряде случаев в качестве имплантов предпочтительнее использовать именно керамические материалы, поскольку модуль упругости керамических волокон существенно выше, чем у металлов. Для изменения свойств циркониевой керамики используют различные функциональные добавки [3, 4].

Оценка мутагенных и канцерогенных свойств показала возможность использования циркониевых материалов для костной инженерии [5]. Создание композиционной циркониевой керамики, содержащей в качестве резорбируемой фазы кальций-фосфатные соединения, позволит решить проблему биоактивности материала. Известно, что кальций-фосфатные соединения способны инициировать регенерацию собственной костной ткани и постепенно замещаться ею [6–8].

Тесты на цитотоксичность материалов на основе диоксида циркония с различными функциональными добавками (гидроксиапатита, оксида алюминия, силиката натрия) выявили отсутствие токсического воздействия на организм [9–12].

Для усиления рентгеноконтрастности керамических материалов, используемых в медицине, в них добавляют элементы с большой атомной массой. Предпочтение отдают оксидам металлов: вольтфрама, тантала, висмута, стронция и др. [13–16]. В ряде работ показано, что допирование некоторых материалов рентгеноконтрастными веществами снижает их биоактивность и механические свойства [17, 18]. Кроме того, некоторые из предлагаемых оксидов обладают высокой цитотоксичностью по отношению к тканям организма [19, 20]. Усилия исследователей направлены на поиск новых композиционных рентгеноконтрастных керамических материалов, поскольку появляется возможность контролировать процесс восстановления кости рентгенологическими методами. Данные рентгенологических исследований в совокупности с другими методами способствуют постановке точного клинического диагноза. Оксид тантала как один из компонентов в составе медицинских материалов используют в качестве рентгеноконтрастного вещества, а также для придания материалам электрических свойств, влияющих на процессы репаративного остеосинтеза [21].

Цель настоящей работы — получение биоактивной циркониевой керамики, легированной

Таблица 1. Состав образцов

Состав	Состав, мас. %					Прочность при сжатии, МПа
	КФС	стекло	ZrO ₂	MgO	Ta ₂ O ₅	
1	10	18	63.9	3.6	4.5	259 ± 16
2	15	17	60.95	2.55	4.5	268 ± 25
3	20	16	57.2	2.3	4.5	283 ± 20
4	10	8.5	72.25	4.25	5	188 ± 15
5	20	17	60.5	2.5	0	420 ± 21

оксидом тантала, и изучение свойств полученных композиционных керамических материалов. Исследования направлены на расширение списка материалов, используемых для замещения поврежденной костной ткани пациента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная шихта включала следующие компоненты: оксид циркония (ч. д. а.), оксид магния (х. ч.), измельченное стекло (х.с.-2 № 29), оксид тантала (х. ч.), смесь аммония фосфорнокислого двузамещенного (ч.) с карбонатом кальция (х. ч.). Соотношение компонентов в смеси, образующей кальций-фосфатные соединения (КФС), было выбрано таким образом, чтобы отношение Са/Р составляло 1.667. MgO использовали для частичной стабилизации ZrO₂. Стекло позволяет формироваться материалу по типу жидкофазного спекания, преимущество которого – снижение температуры. Включенные в состав материала компоненты позволяют улучшить свойства циркониевой керамики: стекло и MgO – механические, КФС – биоактивные, Ta₂O₅ – рентгеноконтрастные. Состав полученной для изучения керамики представлен в табл. 1.

Составы истирали на вибрационной микромельнице Fritsch Pulverisette-0. Ситовой анализ, проведенный ручным сухим способом (ситом № 005), показал, что 90% измельченных частиц имеют размер не более 50 мкм. Образцы прессовали при 50 МПа с помощью пресс-формы из закаленной стали RC 62 на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus методом одноосного холодного прессования со скоростью 0.5 мм/с и выдержкой 120 с. Формованный образец прокаливали в муфельной печи до 1300°C, скорость нагрева составляла 8 град/мин. Размер полученных образцов: диаметр 1.26 см, толщина 0.4 см.

Открытую пористость определяли экспериментально-расчетным методом. За основу был взят ГОСТ 2409-2014 “Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения”. Использовали следующие приборы: OHAUS Corporation Adventurer™ для взвешивания, в том числе гидростатического, и Stage Vacuum Pomp VP 125 для вакуумирования образцов. Насыщающей жидкостью выступала дистиллированная вода. Расчет проводили по

формуле: $P_a = (m_3 - m_1)/(m_3 - m_2) \times 100 (\%)$, где m_1 – масса высушенного образца, г; m_2 – масса насыщенного образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного образца на воздухе, г.

Дифрактограммы образцов снимали на дифрактометре D8 Advance в CuK_α-излучении с графитовым монохроматором. Для получения информации о составе материалов использовали метод рентгенофазового анализа, программу поиска EVA, банк порошковых данных PDF-2. Для исследования качественного и количественного элементарного составов, а также морфологии образцов применяли метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Использовали электронный сканирующий микроскоп Hitachi S5500 с приставкой Thermo Scientific. Подложка – проводящий углеродный скотч. Параметры кристаллической решетки были рассчитаны с помощью программы JANA 2006.

Предел прочности образцов при сжатии определяли на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograp AG-X plus. Выполнено по три измерения для каждого состава. Компьютерный томограф General Electric Discovery NM/CT 670 CZT использовали для исследования рентгеноконтрастности образцов.

Влияние легирования на биоактивные свойства материалов исследовали *in vitro* с помощью модельной биологической среды, известной как SBF-раствор. Процедура приготовления раствора и состав предложены в работе [22]. Величина pH используемого модельного раствора составляла 7.4. Образцы выдерживали в приготовленной среде в течение 20 сут при температуре 37°C. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат Binder BD 115. Раствор обновляли каждые 48 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для придания биоинертной циркониевой керамике биоактивных свойств чаще всего используют покрытия из фосфатов кальция. В работе [23] предложен способ получения на керамике из ZrO₂ биоактивного покрытия путем нанесения смеси гидроксипатита и боросиликатного стекла с последующим обжигом.

Биоактивную циркониевую керамику можно получить, минуя дополнительную стадию покры-

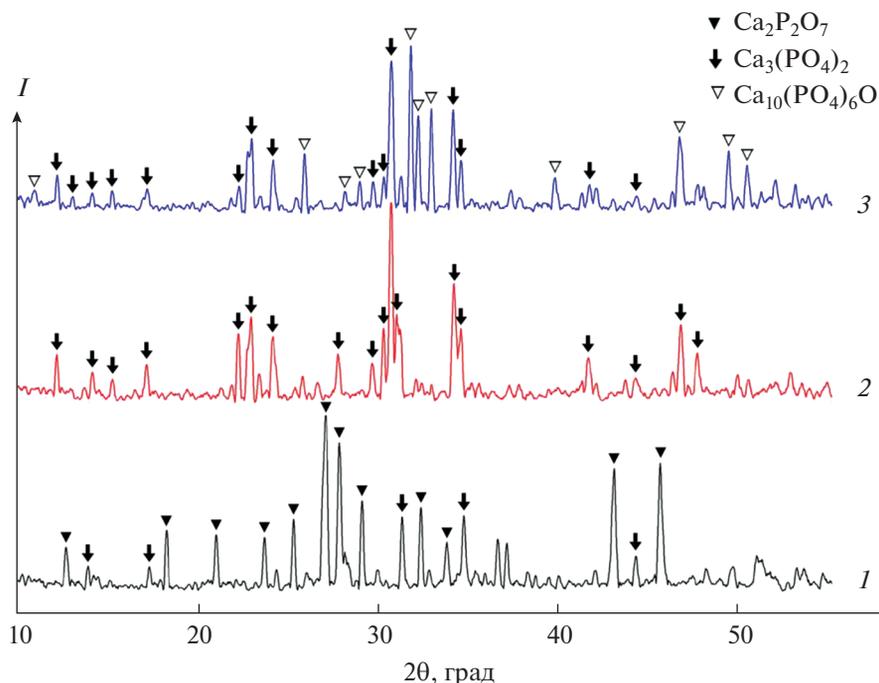


Рис. 1. Дифрактограммы смеси аммония фосфорнокислого двузамещенного с карбонатом кальция после обжига при 1300°C: Ca/P = 1 (1), Ca/P = 1.33 (2), Ca/P = 1.667 (3).

тия образца. При этом биоактивная фаза формируется в процессе керамического обжига и равномерно распределяется по всему объему образца. В зависимости от соотношения компонентов смеси, образующей резорбируемую фазу, можно получать фосфаты кальция различного состава. Наличие в такой керамике одновременно нескольких кальций-фосфатных соединений позволяет регулировать скорость резорбции биоактивной фазы.

Рентгенофазовый анализ показал, что при выгорании смеси аммония фосфорнокислого двузамещенного с карбонатом кальция образуются кальций-фосфатные соединения следующего состава (рис. 1): Ca₂P₂O₇ и Ca₃(PO₄)₂ при отношении Ca/P = 1, Ca₃(PO₄)₂ при Ca/P = 1.33, Ca₃(PO₄)₂ и Ca₁₀(PO₄)₆O при Ca/P = 1.667. Оксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆O в среде организма гидролизует, образуется гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, который является основной минеральной составляющей кости [24] и активно участвует в восстановлении костной ткани пациента. Поэтому отношение Ca/P = 1.667, при котором образуется оксиапатит, выбрано нами для дальнейших исследований.

На дифрактограммах образцов керамики после их обжига при 1300°C в зависимости от содержания стекла появляются две или три фазы (рис. 2). При содержании стекла в образце 8.5% на дифрактограмме имеются две фазы: моноклинная бадделита ZrO₂ (уточненные параметры элементарной ячейки: $a = 5.3164(4)$, $b = 5.1982(4)$,

$c = 5.1443(4)$ Å, $\beta = 99.170^\circ$ ($P2_1/a$)) и кубическая Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}. При увеличении содержания стекла появляется третья, тетрагональная, фаза цирконя ZrSiO₄. Последние две фазы являются продуктами взаимодействия исходной моноклинной модификации оксида циркония со стеклом. На дифрактограммах отсутствуют рефлексы оксида тантала, что может быть следствием перехода Ta₂O₅ в твердый раствор замещения с оксидом циркония. В частности, ранее в [25] сообщалось о появлении в системе Ta₂O₅–ZrO₂ моноклинной фазы с параметрами решетки $a = 5.160(1)$, $b = 5.208(1)$, $c = 5.3259(3)$ Å, $\beta = 98.792^\circ$ ($P2_1/c$), близкими к параметрам бадделита.

Как следует из карт элементов, представленных на рис. 3, распределение тантала, кальция, фосфора и кремния симбатно распределению циркония, что говорит об однородности микроструктуры полученной керамики. Поскольку моноклинная модификация оксида циркония в образце является доминирующей, это является дополнительным аргументом в пользу заключения о переходе Ta₂O₅ в твердый раствор замещения с оксидом циркония. Характер распределения кремния, по-видимому, свидетельствует о том, что все частицы керамики равномерно распределены в матрице стекла. В то же время, как будет показано ниже, внутри пор наблюдается повышенное содержание кальция и фосфора.

Текстура и свойства поверхности импланта могут обеспечить его стабильную фиксацию в костной ткани пациента на длительный срок.

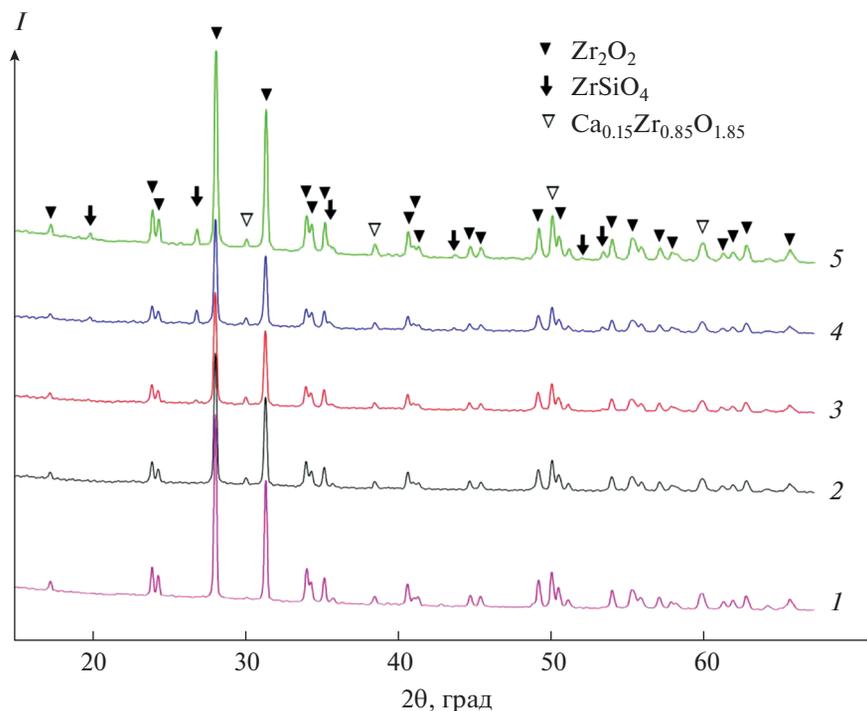


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов: состав 5 (1), состав 4 (2), состав 1 (3), состав 3 (4), состав 2 (5).

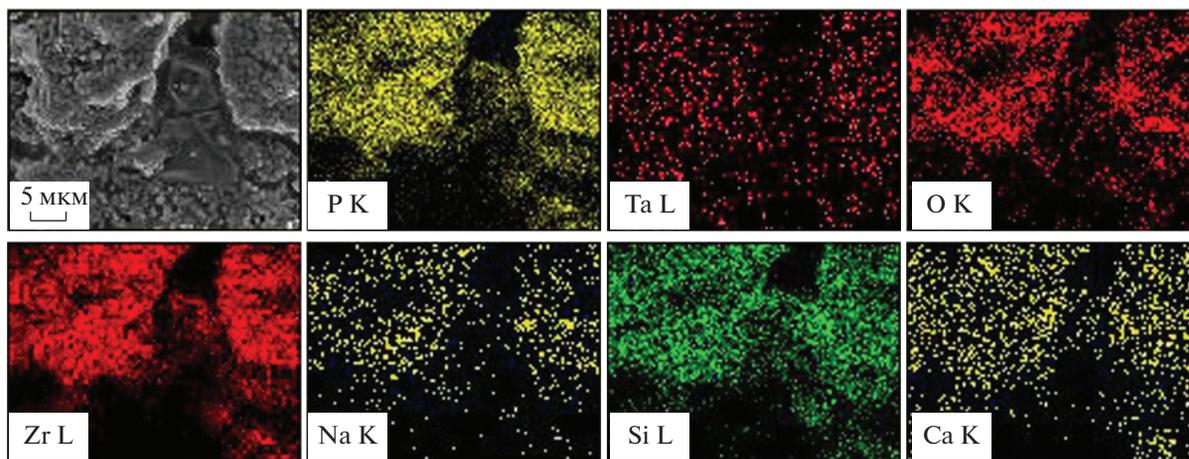


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности образца. Состав 3.

Значения открытой пористости и величина пор имплантируемого материала – важные показатели для прогнозирования биохимических процессов, происходящих на границе имплант–живая ткань. Для успешной имплантации искусственного материала необходимо наличие развитой системы макро- (100–300 мкм) и микропор (5–30 мкм). Макропоры отвечают за прорастание сосудов, микропоры – за фиксацию остеогенных клеток. Согласно исследованиям [26], максимальную степень сцепления между вновь образовавшейся костью и поверхностью импланта обеспечивают

материалы с развитым микрорельефом и размером открытых пор 1–10 мкм. Микрогеометрия поверхности излома одного из полученных образцов показана на рис. 4. Наличие пор, средние размеры которых составляют 10–20 мкм, гарантирует хорошую механическую фиксацию импланта из исследуемого материала. Значения открытой пористости исследуемых образцов находятся в диапазоне 10–15%, средняя плотность составляет 3.6–3.9 кг/м³. Следует отметить, что образцы у поверхности более плотные и менее пористые, чем внутри, что объясняется процес-

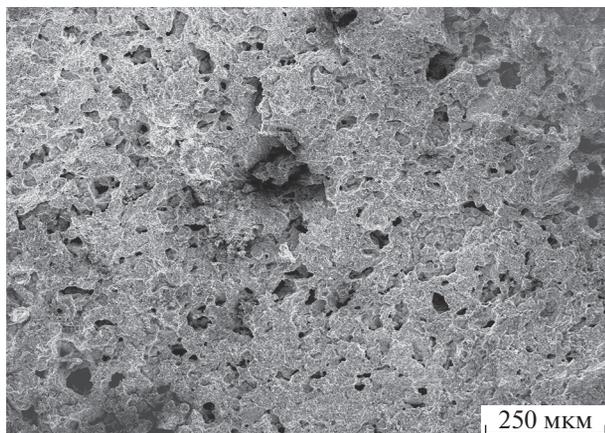


Рис. 4. Морфология поверхности излома образца. Состав 3.

сом их прессования. Толщина более плотного поверхностного слоя составляет ~1 мм. Рассмотренные ниже снимки, характеризующие рентгеноконтрастность образцов, подтверждают это.

Полученные образцы керамики состоят из частиц ZrO_2 округлой, слегка удлиненной формы и стеклофазы в пространстве между ними. Средние размеры частиц ZrO_2 составляют 0.5–3 мкм (рис. 5). Энергодисперсионный спектр (ЭДС) образца в отдельных точках (рис. 5б) приведен на рис. 6. Спектр, соответствующий округлым частицам, содержит линии преимущественно циркония и относится к ZrO_2 (рис. 6а). Фаза, соединяющая частицы ZrO_2 , содержит фосфаты кальция, кремний, тантал (рис. 6б). Наличие циркония в спектре этой фазы можно объяснить как процессом формирования последней, так и рассеянием от соседних областей фазы ZrO_2 . На внутренней поверхности пор микроскопия выявила бесформенные области, образующие слои (рис. 7). Результаты ЭДС показывают, что в составе слоев преобла-

дают фосфор и кальций, а содержание кремния незначительно. В области упакованных частиц диоксида циркония, где отсутствуют подобные образования, содержание кальция и фосфора минимально. Видимых различий между образцами разных составов на микрофотографиях и энергодисперсионных спектрах не обнаружено.

Изучение механических характеристик образцов показало, что прочность материала зависит как от состава, так и от качества предварительного измельчения. Результаты испытаний материалов на прочность представлены в табл. 1. Сравнение механических характеристик составов 1 и 4 позволяет судить об увеличении прочности материала с увеличением содержания стеклофазы в образце. Одинаковое количество порообразователя в указанных образцах исключает его влияние на результат исследования. Сравнение механических характеристик составов 1–3 свидетельствует об увеличении прочности материала с увеличением количества порообразователя. Причина заключается в следующем: во время спекания жидкая стеклофаза частично заполняет образовавшиеся закрытые поры, что упрочняет материал. Изолированные поры импланта не принимают участия в биохимических процессах, происходящих в организме, следовательно, уменьшение закрытых пор не влечет ухудшения биологических характеристик поверхности материала.

Существенная разница механических характеристик импланта и костной ткани пациента является одним из факторов, способствующих резорбции кости вокруг импланта и утрате последнего. Возраст пациента, индивидуальные особенности организма, расположение участка поврежденной ткани, требующей замены, определяют свойства костной ткани. Характеристики ткани пациента должны быть учтены при подборе материала для замены. Согласно исследованиям [27], компактная костная ткань имеет прочность при сжатии 100–230 МПа. Требованиям прочности удовлетворяют все образцы керамики, полученные в данной ра-

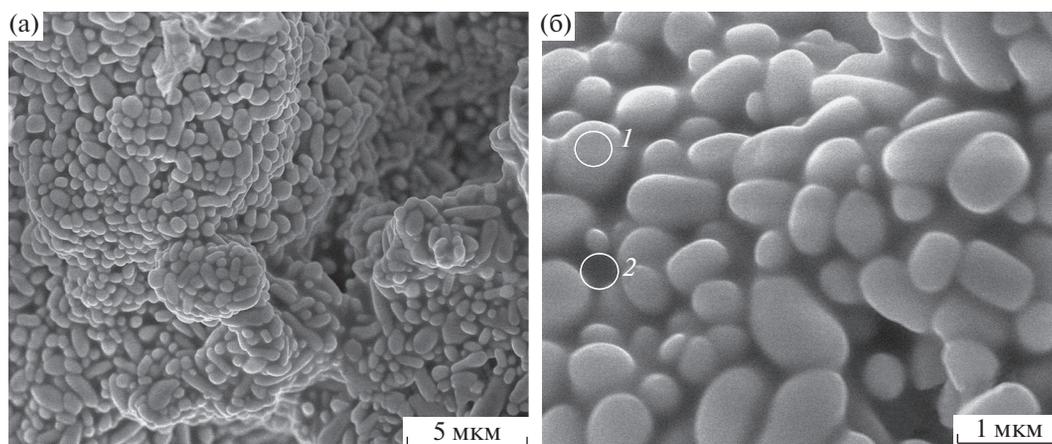


Рис. 5. РЭМ-изображение образца керамики из ZrO_2 .

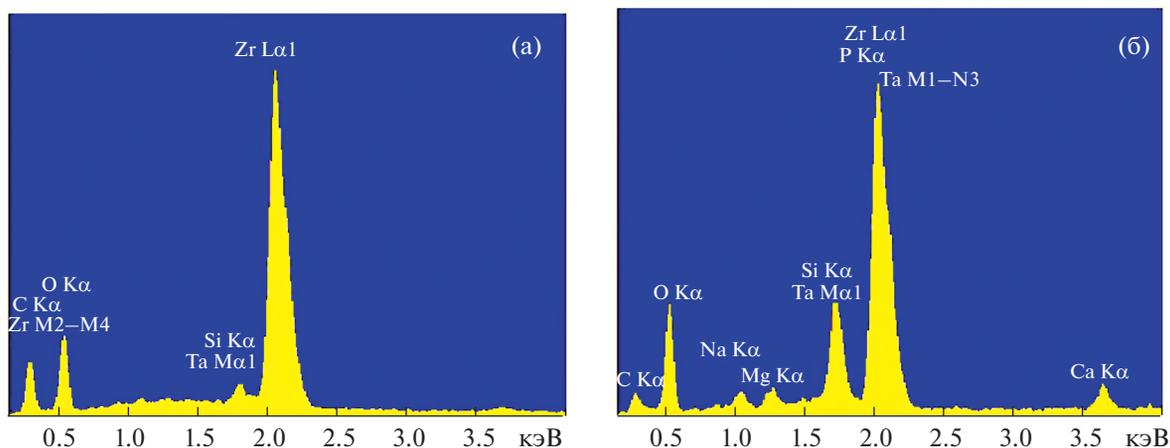


Рис. 6. ЭДС образца в областях сканирования 1 (а) и 2 (б), отмеченных на рис. 5б.

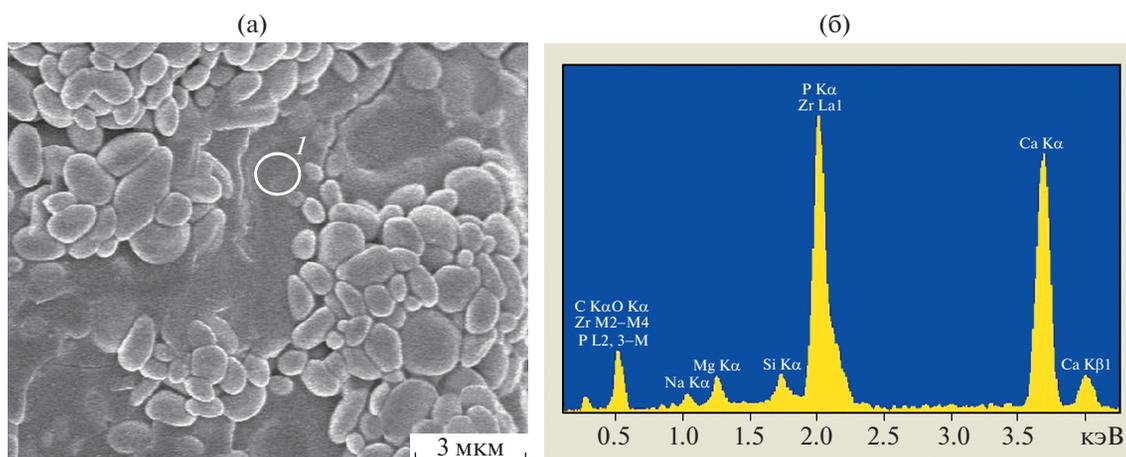


Рис. 7. РЭМ-изображение образца (а) и его ЭДС в области сканирования 1 (б).

боте. А возможность подобрать прочность материала конкретному пациенту открывает перспективы для изготовления индивидуальных имплантов с заданными характеристиками.

Способность костных имплантатов поддерживать регенерацию тканей определяется их способностью привлекать остеогенные клетки и стимулировать процесс восстановления кости за счет резорбции биоактивной фазы. В процессе участвует поверхность искусственного материала, на которой формируется биологически активный слой нанокристаллического гидроксиапатита [28, 29]. Известно, что включение Ta_2O_5 в состав материалов снижает их биоактивность. Например, его содержание в образце стеклокерамики 3 мол. % (или 18 мас. %) лишает материал биоактивных свойств [18]. Исследованы причины их подавления [30]. Содержание Ta_2O_5 в наших образцах не превышало 5 мас. %.

Исследование влияния легирования на биоактивные свойства материала заключалось в уста-

новлении факта осаждения гидроксиапатита на поверхности образцов после их погружения в SBF-раствор на 20 сут и визуальной оценке образовавшегося покрытия. Для изучения был выбран состав 3, образцом сравнения служил состав 5. Одинаковое количество КФС в образцах исключает влияние указанных соединений на результат исследования. Образец керамики с танталом до помещения в SBF-раствор представлен на рис. 5, после – на рис. 8а. Он имеет тонкое неоднородное покрытие в виде полос из нанокристаллического гидроксиапатита. Образец, не содержащий Ta_2O_5 в своем составе, имеет покрытие из гидроксиапатита в виде плотной растрескавшейся корки (рис. 8б). Из этого следует, что легирование керамики оксидом тантала снижает биологическую активность материала.

Отсутствие токсического действия на организм соединений, используемых в составе керамики, подтверждено многочисленными исследо-

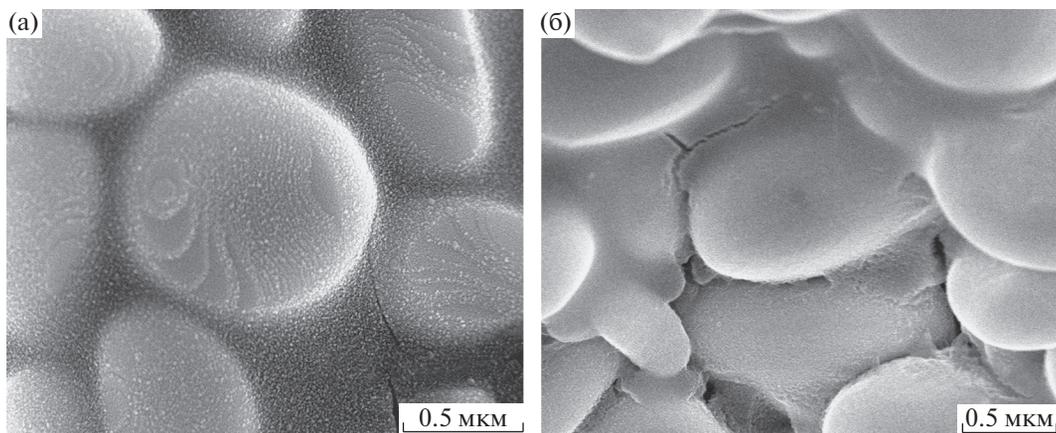


Рис. 8. РЭМ-изображение образцов керамики после SBF-раствора: составы 3 (а) и 5 (б).

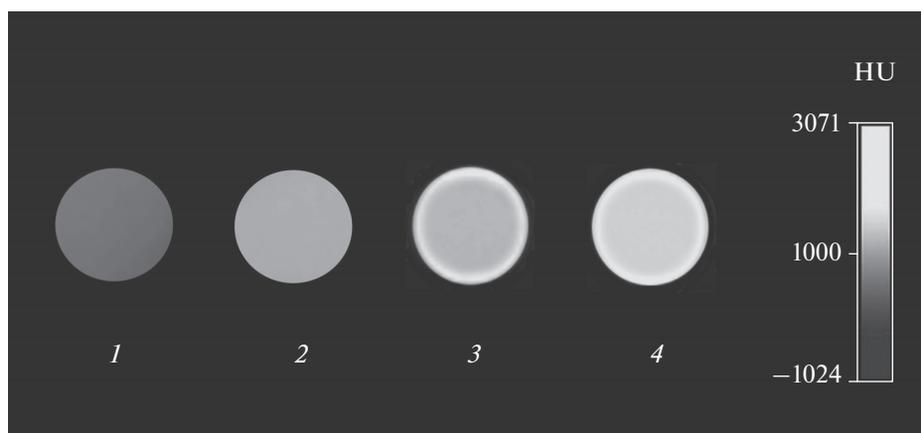


Рис. 9. Рентгеноконтрастность по шкале Хаунсфилда, HU: губчатая костная ткань (1); компактная костная ткань (2); образец керамики, состав 5 (3); образец керамики, состав 4 (4).

ваниями [9–12, 31–33]. Это позволяет считать материал, полученный в ходе работ, нетоксичным.

Идеальный материал для замещения костной ткани должен обладать достаточной рентгеноконтрастностью, чтобы отличить его от окружающих анатомических структур. Компактная костная ткань человека имеет рентгеноконтрастность по шкале Хаунсфилда 1250–1900 HU, губчатая кость – 350–850 HU. Образцы полученной танталсодержащей циркониевой керамики имеют рентгеноконтрастность 3071 HU (рис. 9). Таким образом, рентгеноконтрастность импланта из предложенного материала позволит упростить послеоперационное обследование пациента рентгеновским методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена биоактивная, пористая, рентгеноконтрастная керамика на основе диоксида циркония. Биоактивная фаза формируется в процессе керамического обжига из смеси аммония фос-

форнокислого двузамещенного с карбонатом кальция, которые одновременно играют роль порообразователя в материале. Величину и количество пор можно регулировать, изменяя процентное отношение кальций-фосфатной смеси к общей массе образца и качество измельчения его компонентов. Скорость резорбции биоактивной фазы в организме можно варьировать за счет соотношения Ca/P в порообразующей смеси. Прочность материала можно регулировать на этапе его прессования. Такой метод получения керамики позволяет изготавливать индивидуальные импланты с заданными характеристиками. Установлено, что легирование оксидом тантала незначительно снижает механические и биоактивные свойства кальций-фосфатной циркониевой керамики, но повышает ее рентгеноконтрастность. Проведенные исследования помогут создать доступный, конкурентоспособный продукт для использования в медицине.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т. и др. // Хирургия позвоночника. 2013. № 4. С. 52. <https://doi.org/10.14531/ss2013.4.52-62>
2. Afzal A. // Materials Express. 2014. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1166/mex.2014.1148>
3. Smirnov V.V., Krylov A.I., Smirnov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 9. P. 980. [Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 1001.] <https://doi.org/10.1134/S0020168517090151>
4. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. T. 56. № 2. С. 182. [Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов В.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 192.] <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020153>
5. Covacci V., Bruzzese N., Maccauro G. et al. // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 371. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00182-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00182-3)
6. Talashova I.A., Silantjeva T.A., Kononovich N.A., Luneva S.N. // Bull. Siberian Medic. 2012. V. 11. № 3. P. 62. <https://doi.org/> [Талашова И.А., Силантьева Т.А., Кононович Н.А., Лулева С.Н. // Бюллетень сибирской медицины. 2012. Т. 11. № 3. С. 62.] <https://doi.org/10.20538/1682-0363-2012-3-62-68>
7. Stevens M.M. // Mater. Today. 2008. V. 11. № 5. P. 18. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70086-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70086-5)
8. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V. // Glass Ceram. 2007. V. 64. № 3. P. 102. [Сафронова Т.В., Пуляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 31.] <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0027-2>
9. Silva V.V., Lameiras F.S., Lobato Z.I. // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 63. P. 583. <https://doi.org/10.1002/jbm.10308>
10. Goldberg M.A., Obolkina T., Smirnov S. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 12. С. 2789. <https://doi.org/> <https://doi.org/10.3390/ma13122789>
11. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov S.V. et al. // Dokl. Chem. 2020. V. 493. № 1. С. 99. [Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов С.В. и др. // Докл. РАН Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492. С. 42.] <https://doi.org/10.1134/S0012500820070010>
12. Kong Y.M., Bae C.J., Lee S.H. et al. // Biomaterials. 2005. V. 26. № 5. P. 509. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.061>
13. Webster T.J., Massa-Schlueter E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. // Biomaterials. 2004. V. 25. № 11. P. 2111. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.001>
14. Deb S., Abdulghani S., Behiri J.C. // Biomaterials. 2002. V. 23. № 16. P. 3387. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00039-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00039-x)
15. Wang X., Ye J., Wang Y. // Acta Biomaterialia. 2007. V. 3. № 5. P. 757. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.01.004>
16. Aberg J., Henriksson H.B., Engqvist H. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2012. V. 100. № 5. P. 1269. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34065>
17. Coomaraswamy K.S., Lumley P.J., Hofmann M.P. // J. Endod. 2007. V. 33. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2006.11.018>
18. Riaz M., Zia R., Saleemi F. et al. // Mater. Sci. Poland. 2016. V. 34. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0013>
19. Min K.S., Chang H.S., Bae J.M. et al. // J. Endod. 2007. V. 33. P. 1342. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2007.07.012>
20. Chen C., Hsieh S.C., Teng N.C. et al. // J. Endod. 2014. V. 40. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2013.07.006>
21. Александрова С.А., Александрова О.И., Хомутов В.П. и др. // Цитология. 2018. Т. 60. № 12. С. 987. <https://doi.org/10.1134/S0041377118120052>
22. Kokubo T., Takadama H. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 15. P. 2907. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
23. Miao X., Hu Y., Liu J., Huang X. // Mater. Sci. Eng., C. 2007. V. 27. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.03.009>
24. Sponchia G., Moshtaghion M., Benedetti A. et al. // Scripta Materialia. 2017. V. 130. № 15. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.021>
25. Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A., Gorbunov V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. С. 993. [Солоненко А.П., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Горбунов В.А. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 953.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080211>
26. Hansson S., Norton M. // J. Biomech. 1999. V. 8. № 32. С. 829. [https://doi.org/10.1016/s0021-9290\(99\)00058-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9290(99)00058-5)
27. Баринов С.М. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n01ABEH004098>
28. Chen Q.Z., Thompson I.D., Voccaccini A.R. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 11. P. 2414. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.025>
29. El-Rashidy A.A., Roether J.A., Harhaus L. et al. // Acta Biomater. 2017. V. 62. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.08.030>
30. Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyi V.G., Medkov M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1606. [Грищенко Д.Н., Слбодюк А.Б., Курявый В.Г., Медков М.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1408.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620100083>
31. Stepanov A.G., Arutyunov S.D., Shekhter A.B., Rudenko T.G. // Modern Probl. Sci. Educat. 2018. № 2. [Степанов А.Г., Арутюнов С.Д., Шехтер А.Б., Руденко Т.Г. // Современные проблемы науки и образования. 2018. № 2.] <https://doi.org/10.17513/spno.27506>
32. Fakhardo A.F., Anastasova E.I., Gabdullina S.R. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 4427. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00615>
33. Textor M., Sittig C., Frauchiger V. et al. // Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. 2001. P. 171.