СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 66, Номер 6, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений	
Синтез, структура и тепловое расширение тройных фосфатов калия-стронция-	
редкоземельных элементов В. И. Петьков, А. И. Боков, Е. А. Асабина, Е. Ю. Боровикова	707
Координационные соединения	
Моноядерный 3,5-дииодосалицилатный комплекс Zn(II) с 3-хлорпиридином: синтез и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле	71.5
М. А. Бондаренко, А. С. Новиков, С. А. Адонин	715
Комплексообразование H[AuCl ₄] с 2-метилимидазолом Д. Бахроми, С. М. Сафармамадзода, И. О. Фрицкий, Д. А. Мубораккадамов	721
Би- и тетраядерные бромидные комплексы сурьмы(III) с <i>бис</i> (3-пиридин)алкильными катионами	720
А. Н. Усольцев, М. Н. Соколов, В. П. Федин, С. А. Адонин	729
Координационные полимеры трифторацетатов цинка, никеля(11) и марганца(11) с 1,4-диоксаном	
М. А. Уварова, С. Е. Нефедов	737
Теоретическая неорганическая химия	
Влияние крутильных деформаций на зонную структуру углеродных нанотрубок	
по данным метода цилиндрических волн П. Н. Дьячков	750
Физические методы исследования	
Термодинамические функции гафната тербия	
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев	760
Термодинамические характеристики пивалата лития по данным высокотемпературной масс-спектрометрии	
Д. Б. Каюмова, И. П. Малкерова, М. А. Кискин, А. С. Алиханян	767
Бинарные аэрогели на основе SiO ₂ —TiO ₂ : анализ структуры методами малоуглового рассеяния	
А. Е. Баранчиков, Г. П. Копица, Х. Э. Ёров, Н. А. Сипягина, С. А. Лермонтов, А. А. Павлова, С. Ю. Котцов, В. М. Гарамус, В. Рюхтин, В. К. Иванов	774
Физико-химический анализ неорганических систем	
Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия—вода—диизопропиламин	
Д. Г. Черкасов, В. В. Данилина, К. К. Ильин	785
Фазовая диаграмма системы медь-палладий	
П. П. Федоров, Ю. В. Шубин, Е. В. Чернова	794
Использование 3D компьютерной модели <i>T</i> – <i>x</i> – <i>y</i> диаграммы ZrO ₂ –SiO ₂ –Al ₂ O ₃ для разрешения противоречий в исходных экспериментальных данных	_
В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая, В. И. Луцык	798

Физикохимия растворов

Растворимость компонентов в водной системе уксусная кислота—моноэтаноламин Ж. С. Шукуров, Э. С. Хусанов, М. Ш. Мухитдинова, А. С. Тогашаров	807
Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфоэтилированными аминополимерами	
Л. М. к. Алифханова, К. Я. Лопунова, А. А. Марчук, Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина	814
Неорганические материалы и наноматериалы	
Селективное радиосенсибилизирующее действие аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, по отношению к нормальным и малигнизированным клеткам	
Н. Р. Попова, Г. С. Таран, А. Л. Попов, Д. Д. Колманович, А. Е. Баранчиков, С. С. Сорокина, К. Ю. Жижин, В. К. Иванов	822
Исследование ИК-люминесценции CaNb ₂ O ₆ :Yb, Er, Ho	
Е. А. Москвитина, В. А. Воробьев	830
Получение и фотокаталитические свойства гетероструктур β-Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ SiO ₅ О. Д. Арефьева, М. С. Васильева, И. В. Лукиянчук, Е. С. Сединкина,	926
Л. А. Земнухова, А. И. Писарцева	836
Изменение электропроводности пленки оксида графена после обработки сверхкритическими флюидами (изо-C ₃ H ₇ OH; H ₂ O)	
Ю. В. Иони, Ю. А. Грошкова, Е. Ю. Буслаева, С. П. Губин	843

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТРОЙНЫХ ФОСФАТОВ КАЛИЯ-СТРОНЦИЯ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. В. И. Петьков^{а,} *, А. И. Боков^а, Е. А. Асабина^а, Е. Ю. Боровикова^b

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru Поступила в редакцию 06.12.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 26.01.2021 г.

Упариванием раствора солей с последующей термообработкой синтезированы поликристаллические фазы переменного состава $K_x Sr_{12-2x} R_{4+x} (PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd; $0 \le x \le 4$) со структурой минерала эвлитина (пр. гр. $I\overline{4}3d$) и проведено их рентгенографическое, ИК-спектроскопическое и электронно-зондовое исследование. Уточнение структуры $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$ показало, что нейтральный каркас формируют связанные ребрами металл-кислородные октаэдры (K,Sr,Eu)O₆, между которыми находятся тетраэдры PO₄, присоединенные к октаэдрам кислородными вершинами. При изменении температуры фосфаты равномерно расширяются по всем направлениям: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c =$ $= (9-12) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, не претерпевая полиморфных переходов.

Ключевые слова: калий, стронций, неодим, европий, гадолиний, структура эвлитина, фазообразование, тепловое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X21060155

введение

Силикаты, германаты, фосфаты и ванадаты со структурой минерала эвлитина Ві₄(SiO₄), используются в качестве основы перспективных LTCCустройств (Low Temperature Co-Fired Ceramic) для высокочастотных электронных приборов, оптических изоляторов - необходимых компонентов современных лазеров, матриц для твердотельных люминофоров, а также кристаллических материалов для локализации отходов ядерных технологий [1-12]. Прототип семейства обладает кубической сингонией (пр. гр. *I*43*d*, *a* = 10.300 Å, Z = 4) [13]. Его структура образована волнистыми цепями искаженных ВіО₆-октаэдров, соединенных ребрами, и SiO₄-тетраэдров, соединенных с октаэдрами через вершины. Среди фосфатов структурного типа эвлитина наиболее распространенными являются соли $M^{I}M^{II}Bi_{2}(PO_{4})_{3}$ ($M^{I} = Na$, K, Rb, Ag; $M^{II} = Cd$, Ca, Sr, Ba, Pb) [14], $M_{3}^{II}R^{III}(PO_{4})_{3}$ (R = Bi, Ln, Y, In, Sc) [14–16] и $M_7^{II} E^{IV} (PO_4)_6$ (E = Th, U, Sn, Zr, Hf) [17, 18]. Ykaзанные соединения характеризуются высокой химической, термической и радиационной устойчивостью.

При разработке минералоподобных матриц для долговременной изоляции радиоактивных отходов от биосферы важна монолитность структуры, включающей в себя (независимо от степени окисления и размера атомов) продукты деления, актиниды и технологические элементы. В литературе практически полностью отсутствуют сведения о твердых растворах с различными элементами отходов, принадлежащих к семейству эвлитина. На степень надежности матрицы влияет и теплота, генерируемая отходами в результате радиоактивного распада. Известно, что температура в хранилище радиоактивных отходов составляет 90-250°С [19], поэтому иммобилизующая матрица, в том числе на базе минерала эвлитина. должна быть термостойкой и не подверженной разрушению и растрескиванию. Знание теплового расширения матрицы позволяет контролировать распределение силы химических связей в структуре при эксплуатации в условиях переменных температур (низких и высоких). Исследований теплового расширения фосфатов со структу-



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок фосфата $Sr_3Eu(PO_4)_3$.

рой эвлитина мало [20, 21]. Эти вещества расширяются изотропно.

В настоящей работе представлены новые данные о синтезе, фазообразовании, структуре и тепловом расширении фосфатов $K_x Sr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd; $0 \le x \le 4$), изоморфно аккумулирующих стронций и лантаниды как продукты деления, элемент-поглотитель нейтронов — гадолиний, технологический элемент — калий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические фосфаты $K_x Sr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd) с x = 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации "х. ч.": KCl, Sr(NO₃)₂, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ и NH₄H₂PO₄. Оксиды предварительно растворяли в азотной кислоте, соли – в дистиллированной воде, затем смешивали в стехиометрических количествах водные растворы реагентов. Далее реакционные смеси сушили при 90-130°С и подвергали ступенчатой термообработке на воздухе при 600-1200°С не менее 20 ч на каждой стадии. После каждого этапа изотермического обжига образцы диспергировали для обеспечения гомогенизации смесей и проводили рентгенофазовый анализ. Синтезированные образцы $K_x Sr_{12-2x} Nd_{4+x} (PO_4)_{12}$ представляли собой порошки фиолетового цвета, $K_x Sr_{12-2x} Eu_{4+x} (PO_4)_{12} H K_x Sr_{12-2x} Gd_{4+x} (PO_4)_{12} - 6e^{-2x} Gd_{4+x$ лого цвета.

Рентгенографическую съемку образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (фильтрованное Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.54178$ Å) в диапазоне углов $2\theta = 10^{\circ} - 60^{\circ}$ с шагом сканирования 0.02°. Индицирование дифрактограмм про-

водили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Для структурных исследований дифрактограмму образца записывали в интервале углов 20 10°-100° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 16 с. Обработку дифрактограммы и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [22] с использованием программы RIETAN-97 [23]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [24]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры использовали $Pb_4(PO_4)_2SO_4$ (пр. гр. $I\overline{4}3d$).

Контроль химического состава и однородности полученных фосфатов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа — энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium). Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

ИК-спектроскопические исследования проводили для подтверждения функционального состава образцов. ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел 400–1400 см⁻¹.

Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 25 до 250°С с шагом 50°С. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции 20 10° - 50° , в качестве внешнего стандарта использовали Si. Для построения трехмерных фигур теплового расширения использовали программное обеспечение Maplesoft 16 [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фосфаты $K_xSr_{12 - 2x}R_{4 + x}(PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd) представляют собой поликристаллические порошки. Температура синтеза фосфатов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ с x = 0 и 1.0 составляет 900°С, с x = 2.0-4.0 - 1200°С. Согласно результатам РФА, в области значений $0 \le x \le 4$ образуются ограниченные твердые растворы структурного типа эвлитина. Результаты растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой зерна различной формы (рис. 1), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода. Для образцов $K_xSr_{12 - 2x}R_{4 + x}P_{12}O_{48}$ (x > 4) при 1200°С методом рентгенофазового анализа фиксируется смесь доминирующих фаз: R_2O_3 , RPO₄, $Sr_3(PO_4)_2$.



Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов $K_x Sr_{12-2x} Eu_{4+x} (PO_4)_{12}$: n = 1 (x = 0), n = 2 (x = 1), n = 3 (x = 2), n = 4 (x = 3), n = 5 (x = 4).

Рентгенограммы образцов твердых растворов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов с ростом *x* (рис. 2). Согласно правилу Вегарда, концентрационные зависимости параметра *a* элементарных ячеек образцов имеют отрицательные отклонения от линейности (табл. 1). Можно с большой вероятностью считать, что ионы K, Sr и редкоземельного элемента R формируют неравноценные связи с кислородом в октаэдрах структурного типа эвлитина и, как следствие, имеют высокую степень сближения (притяжения) в твердом растворе, проявляющем изоморфную вариативность.

ИК-спектры индивидуальных фосфатов и твердых растворов подобны по форме и положению полос поглощения и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей (рис. 3). В приведенных на рис. З образцах четыре-пять полос поглощения в диапазоне волновых чисел 1200-850 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям фосфатных ионов. Колебания в диапазоне 660-470 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями иона РО₄. В ИК-спектрах веществ с фактор-группой $\overline{4}3m$ разрешены только колебания типа F₂. Теоретико-групповой анализ внутренних колебаний фосфатного тетраэдра с симметрией $S_4(\overline{4})$ допускает по три полосы колебаний в областях валентных асимметричных (v_{as}) и деформационных асимметричных (δ_{as}) колебаний, а также одну полосу деформационных симметричных (б_s) колебаний. ИК-спектры свидетельствуют о возможном понижении симметрии структуры или позиционной симметрии тетраэдра PO_4 в пр. гр. $I\overline{4}$ 3*d*. Так, например, авторы работы [26] обнаружили понижение симметрии тетраэдра PO_4 до $C_1(1)$, объяснив это различием радиусов катионов в составе соединений структурного типа эвлитина.

Структуру образца $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$ (x = 1) уточняли при комнатной температуре методом Ритвельда. Из рис. 4 видна согласованность экспериментальной и вычисленной дифрактограмм фосфата. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2, координаты и изотропные тепловые параметры (*B*) атомов – в табл. 3.

При уточнении полагали, что катионы K⁺, Sr²⁺ и Eu³⁺ заселяют совместно октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16*c* с

Таблица 1. Концентрационные зависимости параметра *а* элементарной ячейки фосфатов $K_x Sr_{12 - 2x}R_{4 + x}(PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd; $0 \le x \le 4$)

Система	<i>a</i> , Å
$K_x Sr_{12-2x} Nd_{4+x} (PO_4)_{12}$	$\begin{array}{c} 10.129 + 0.0056x^2 - 0.0215x \\ (\pm 0.003 \text{ \AA}) \end{array}$
$K_x Sr_{12-2x} Eu_{4+x} (PO_4)_{12}$	$\begin{array}{c} 10.125 \pm 0.0055x^2 - 0.0218x\\ (\pm 0.003 \text{ Å}) \end{array}$
$K_x Sr_{12-2x} Gd_{4+x} (PO_4)_{12}$	$\begin{array}{c} 10.121 + 0.0048x^2 - 0.0195x\\ (\pm 0.003 \text{ \AA}) \end{array}$

ПЕТЬКОВ и др.



Рис. 3. ИК-спектры фосфатов $K_x Sr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$: R = Nd, x = 0 (1); R = Eu, x = 0 (2); R = Gd, x = 0 (3), 1.0 (4), 2.0 (5), 3.0 (6), 4.0 (7).



Рис. 4. Экспериментальная (*1*, синяя линия), вычисленная (*2*, красная линия), разностная (*3*, зеленая линия) рентгенограммы и штрих-диаграмма (*4*) KSr₁₀Eu₅(PO₄)₁₂.



Рис. 5. Фрагмент структуры KSr₁₀Eu₅(PO₄)₁₂.

большой изоморфной емкостью. Атомы фосфора заселяют тетраэдрически координированную позицию 12*a*. Атомы кислорода занимают един-

Таблица 2	. Условия	съемки и	результаты	уточнения
кристалли	ческой стр	уктуры фо	сфата KSr ₁₀ l	$Eu_5(PO_4)_{12}$

Параметр	Значение
Вещество	KSr ₁₀ Eu ₅ (PO ₄) ₁₂
Пр. гр., <i>Z</i>	$I\overline{4}3d, 1$
<i>a</i> , Å; <i>V</i> , Å ³	10.1080(3); 1032.87(6)
Интервал углов 20, град	10.00-100.00
Шаг сканирования	0.02
Число отражений	55
Число уточняемых параметров	14
Факторы достоверности, %:	
$R_{\rm wp}, R_{\rm p}$	3.12, 2.22

ственную позицию 48*e*. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов со структурой эвлитина (табл. 4).

Нейтральный каркас структуры $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$ (рис. 5) образован сочленением сильно искаженных координационных полиэдров (K,Sr,Eu)O₆, образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой. Длины связей катион–кислород в октаэдрах смешанного типа неравноценны, лежат в интервале 2.352–2.680 Å. Октаэдры обрамлены PO₄-тетраэдрами, которые присоединяются к октаэдрам вершинами, при этом каждый тетраэдр принадлежит четырем октаэдрам.

Практически важной характеристикой материалов является их тепловое расширение [27]. Оно влияет на средние расстояния между узлами кристаллической решетки, благодаря чему межатомные расстояния в условиях переменной температуры изменяются, меняется и объем тела [28]. Методом терморентгенографии в интервале

Таблица 3. Координаты, изотропные тепловые параметры и заселенности базисных атомов в структуре фосфата KSr₁₀Eu₅(PO₄)₁₂

Атом*	Позиция	x	У	Z.	<i>В</i> _{изо}
K/Sr/Eu	16 <i>c</i>	0.06006(13)	0.06006(13)	0.06006(13)	1.26(9)
Р	12 <i>a</i>	0.375	0.0	0.25	1.22(6)
0	48 <i>e</i>	0.1416(6)	0.2735(6)	0.0161(7)	1.07(8)

* Заселенности позиций: g(K) = 0.0625, g(Sr) = 0.6250, g(Eu) = 0.3125, g(P) = g(O) = 1.

Связь	$d, \mathrm{\AA}$
(K,Sr, Eu)–O (×3)	2.352(7)
(K,Sr, Eu)–O (×3)	2.680(6)
P–O (×4)	1.510(7)

Таблица 4. Межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$

Таблица 5. Коэффициенты теплового линейного расширения α_a фосфатов со структурой эвлитина

Фосфат	$\alpha_a \times 10^6$, K ⁻¹
Sr ₃ Eu(PO ₄) ₃	9.8
K _{0.25} Sr _{2.5} Eu _{1.25} (PO ₄) ₃	9.1
$Sr_3Gd(PO_4)_3$	12.1
$K_{0.25}Sr_{2.5}Gd_{1.25}(PO_4)_3$	11.5
$Sr_3Nd(PO_4)_3$	11.8
$K_{0.25}Sr_{2.5}Nd_{1.25}(PO_4)_3$	11.4

температур от 25 до 250°С определены параметры элементарной ячейки *а* и *V* и коэффициенты теплового расширения фосфатов $K_x Sr_{12 - 2x} R_{4 + x} (PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd) с x = 0 и 1. Температурные зависимости параметров *а* кубической ячейки фосфатов с ростом температуры линейно увеличиваются (рис. 6). Имея кубическую симметрию, материалы при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям (рис. 7) и имеют положительные коэффициенты теплового расширения (табл. 5). Коэффициенты теплового

расширения исследованных фосфатов не зависят ни от температуры, ни от направления расширения: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (9-12) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что согласуется с работами [19–21]. Поскольку фосфаты со структурой эвлитина расширяются изотропно, коэффициенты их объемного теплового расширения (α_v) равны утроенному коэффициенту линейного теплового расширения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены поликристаллические фосфаты состава $K_x Sr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ (R = Nd, Eu, Gd), уточнена структура и определено тепловое расширение фосфатов. Показано, что в изученных системах образуются ограниченные твердые растворы $(0 \le x \le 4.0)$ структурного типа эвлитина. Твердые растворы способны включать в себя продукты деления, лантаниды и технологические элементы. Основой структуры является нейтральный каркас, образованный из связанных ребрами металлкислородных октаэдров, между которыми находятся тетраэдры PO₄, присоединенные к октаэдрам вершинами. Материалы со структурой эвлитина в переменных температурных условиях равномерно расширяются по всем направлениям, что не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность растрескивания материала.

Приведенные нами характеристики и известные данные свидетельствуют о том, что кристаллические материалы со структурой минерала эвлитина обладают повышенной устойчивостью к изменению химического состава, химической,



Рис. 6. Температурная зависимость параметра ячейки *a* фосфатов $K_x Sr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$: R = Gd (1, 4), Eu (2, 5), Nd (3, 6).



Рис. 7. Фигура теплового расширения $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$.

термической и радиационной устойчивостью, что делает их пригодными для иммобилизации и хранения отходов ядерных технологий сложного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-12063.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Abhilash P., Sebastian M.T., Surendran K.P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 8. P. 1939. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.019
- Chen X., Gong Z., Wan Q. et al. // Opt. Mater. 2015. V. 44. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.029
- 3. *Ishii M., Harada K., Hirose Y. et al.* // Opt. Mater. 2002. V. 19. № 1. P. 201. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00220-8
- Znamierowska T., Szuskiewicz W., Hanuza J. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. № 1–2. P. 371. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00040-3

- Sahoo P.P., Gaudin E., Darriet J., Guru Row T.N. // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 4. P. 812. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.022
- Guo N., Huang Y., Jia Y. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 4. P. 941. https://doi.org/10.1039/C2DT31657A
- Zhang X., Zhou C., Song J. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 592. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.018
- Ji H., Huang Z., Xia Z. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 7679. https://doi.org/10.1039/C4DT03887H
- Yang B., Yang Z., Liu Y. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4895. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.080
- Guo N., Zheng Y., Jia Y. et al. // New J. Chem. 2012.
 V. 36. P. 168. https://doi.org/10.1039/C1NJ20532C
- Fan B., Zhao W., Han L. // Applied Physics A. 2020.
 V. 126. Art. 260. https://doi.org/10.1007/s00339-020-3444-5
- 12. Sugantha M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V. // Waste Manag. 1998. V. 18. № 4. P. 275. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00026-9
- Segal D.J., Santoro R.P., Newham R.E. // Z. Kristallogr. 1966. V. 123. № 1–6. S. 73. https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.73
- Perret R., Damak M. // J. Less-Common Met. 1985.
 V. 108. № 1. P. 23. https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90428-X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- Barbier J. // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. № 2. P. 249. https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90181-T
- 16. *Blasse G.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. № 1. P. 27. https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90028-9
- 17. *Perret R., Pinson S., Damak M.* // J. Less-Common Met. 1986. V. 116. № 2. P. L5. https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90674-0
- Vats B.G., Phatak R., Krishnan K. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 690. P. 561. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.122
- 19. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
- 20. Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Bokov A.I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 1. P. 199. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6676-7
- Pet'kov V.I., Bokov A.I., Asabina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. Р. 1354. [Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1166.] https://doi.org/10.1134/S0036023619110159

- 22. Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. Pt. 1. P. 151. https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234
- 23. Kim Y.I., Izumi F. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401. https://doi.org/10.2109/jcersj.102.401
- Izumi F. // The Rietveld Method. N.Y.: Oxford University Press, 1993. Ch. 13. P. 236. https://doi.org/10.1002/crat.2170300412
- 25. *Кпуагеv A.V., Komshina M.E., Zhidkov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. Р. 1172. [*Князев А.В., Комшина М.Е., Жидков А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1311.] https://doi.org/10.7868/S0044457X13100140
- 26. Shpanchenko R.V., Panin R.V., Hadermann J. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 3715. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.045
- 27. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. 1: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных. СПб.: С.-Петерб. гос. ун-т, 2011.
- Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 2. P. 1097. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09370-y

714

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ ____

УДК 546.47

МОНОЯДЕРНЫЙ 3,5-ДИИОДОСАЛИЦИЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС Zn(II) С 3-ХЛОРПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 2021 г. М. А. Бондаренко^{*a*}, А. С. Новиков^{*b*}, С. А. Адонин^{*a*}, *c*, *

^а Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия ^cЮжно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия *e-mail: adonin@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 13.01.2021 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 26.01.2021 г.

Взаимодействием нитрата цинка(II) с 3,5-дииодосалициловой кислотой в присутствии 3-хлорпиридина получен гетеролигандный комплекс [(3-ClPy)₂ZnDISA₂] (1), строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллической структуре 1 присутствуют нековалентные взаимодействия I···O (галогенные связи), энергии которых оценены с использованием квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: комплексы цинка, N-донорные лиганды, галогенная связь, кристаллическая структура, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X21060064

введение

Карбоксилатные комплексы составляют обширный класс координационных соединений [1–9], который интенсивно изучается на протяжении многих десятилетий. С точки зрения структурной химии он отличается большим разнообразием структурных типов [10–13]: в зависимости от условий синтеза, природы металла и карбоксилатного лиганда могут образовываться дискретные комплексы различной ядерности, а также координационные полимеры [14–16] различной топологии.

Анализ литературных данных показал, что, хотя к настоящему времени известны десятки примеров комплексов с анионами галогензамещенных ароматических карбоновых кислот [17–20], эти соединения сравнительно редко рассматривались с точки зрения их способности к образованию галогенной связи (ГС) [21]. Вместе с тем работы последних лет демонстрируют [22], что они могут рассматриваться как перспективные строительные блоки, способные образовывать супрамолекулярные ассоциаты посредством ГС. Ранее нами было показано [23], что в присутствии различных пиридинов Zn(II) образует нейтральные моноядерные карбоксилатные комплексы с анионом 3,5-дииодсалициловой кислоты (**DISA**) состава [ZnPy₂DISA₂]; при этом во всех кристаллических структурах наблюдалось образование ГС I···O, характеризующихся энергией до 4.2 ккал/моль. В продолжение этих исследований нами получен новый гетеролептический комплекс [Zn(3-ClPy)₂DISA₂] (1), строение которого определено методом рентгеноструктурного анализа (**PCA**). Энергии ГС, присутствующих в структуре 1, оценены с помощью квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников; этанол подвергали очистке согласно стандартной процедуре.

[Zn(3-ClPy)₂DISA₂] (1). Навеску 70 мг (0.18 ммоль) DISA растворяли в 3.5 мл этанола и добавляли 34 мкл (0.36 ммоль) 3-хлорпиридина. Смесь добавляли к раствору $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (27 мг, 0.09 ммоль) в 4 мл этанола. Постепенное упаривание растворителя приводило к образова-

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{24}H_{14}Cl_2I_4N_2O_6Zn$
М, г/моль	1070.24
Сингония, пр. гр.	Триклинная, Р1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9.4725 (3), 12.6521 (3), 13.2893 (3)
α, β, γ, град	78.708 (2), 88.896 (2), 69.534 (3)
V, Å ³	1461.17 (7)
Z	2
$ρ_{\rm выч}$, г/см ³	2.433
μ, мм ⁻¹	5.29
F(000)	992
Размер кристалла, мм	$0.21\times0.17\times0.10$
Область сканирования по θ, град	2.3–28.3
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$h = -10 \rightarrow 11, k = -15 \rightarrow 15, l = -12 \rightarrow 16$
<i>N_{hkl}</i> измеренных/независимых	10798/5569
R _{int}	0.029
N_{hkl} c $I > 2\sigma(I)$	4706
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.035, 0.079, 1.06
Остаточная электронная плотность (max/min), <i>e</i> /Å ³	1.37/-1.03

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурного эксперимента для комплекса 1

нию бесцветных кристаллов **1**, пригодных для PCA. Выход 84%.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	26.91;	1.34;	2.67.
Для C ₂₄ H ₁₄ Cl ₂ I ₄ N ₂	O_6Zn		
вычислено, %:	26.98;	1.32;	2.62.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для монокристалла соединения 1 получены при 150 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073$ Å, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [24]. Позиции атомов водорода органических лигандов 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 2055467; https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Координационное окружение Zn(II) в структуре 1 (рис. 1) представляет собой практически неискаженный тетраэдр (углы L–Zn–L варьируются в диапазоне $103.0^{\circ}-106.5^{\circ}$). Как и в описанных ранее родственных комплексах [23], анионы DISA координируются к Zn по монодентатному типу. Длины связей Zn–N и Zn–O (2.041–2.045 и 1.947–1.968 Å соответственно) схожи с таковыми в других комплексах [ZnPy₂DISA₂] (2.007–2.052 и 1.920–2.017 Å соответственно [23]).

Анализ межатомных расстояний в кристалле 1 и их сравнение с суммами соответствующих вандер-ваальсовых радиусов (3.50 Å для I и O, 3.73 Å для I и Cl [25, 26]) позволяют предположить наличие ряда нековалентных взаимодействий. К ним относятся, в частности, контакты I…Cl (3.636 Å) с участием 3-I DISA, связывающие нейтральные комплексные фрагменты 1 в одномерные цепочки (рис. 2). Величины углов C-I-Cl (158.2°) и С-СІ-І (119.9°) позволяют отнести данные контакты скорее к типу II [27] ("истинная галогенная связь"). Атомы кислорода карбоксилатных групп, не участвующие в координации, взаимодействуют с 5-I (3.155 Å (рис. 3), C-I-O 164.0°, C-O-I 155.1°); кроме того, в структуре присут-



Рис. 1. Строение [Zn(3-ClPy)DISA₂]. Атомы водорода не показаны.



Рис. 2. Контакты І…СІ в структуре 1. Здесь и далее нековалентные взаимодействия показаны пунктиром.

ствуют более слабые (3.474 Å) контакты между 2-ОН и 3-I заместителями DISA (рис. 4).

Для оценки значений энергии нековалентных взаимодействий нами был использован метод, ранее применявшийся при изучении супрамолекулярных ассоциатов в твердом теле, в том числе для комплексных соединений [28–35]: полученные посредством PCA атомные координаты были использованы в квантово-химических расчетах (ω B97XD/DZP-DKH, Gaussian-09) [36–38] без оптимизации структуры. Топологический анализ распределения электронной плотности по методу QTAIM (квантовая теория атомов в молекулах [39]) проводился в программе Multiwfn [38, 40]. Результаты отражены в табл. 2, диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям I···O и I···Cl в кристаллической структуре 1, представлены на рис. 5.

Значения электронной плотности, лапласиана электронной плотности, суммарной плотности энергии, плотности потенциальной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I····O и I····Cl в кристаллической структуре 1, типичны для подобных контактов с участием атомов галогенов. Значения энергии данных взаимодействий в зависимости от метода оценки варьируются в диапазоне 1.3– 4.2 ккал/моль. Соотношение плотности потенци-



Рис. 3. Взаимодействия І…О с участием карбоксилатных групп в структуре 1.



Рис. 4. Взаимодействия І…О с участием 2-гидроксогрупп DISA в структуре 1.

альной энергии и лагранжиана кинетической энергии в критических точках связей (3, -1), отвечающих контактам I···O и I···Cl в **1**, говорит об отсутствии значимой доли ковалентной компоненты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70010 "Стабильность").

Таблица 2. Значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, суммарной плотности энергии H_b , плотности потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ и лагранжиана кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ (атомные единицы) в критических точках связей (3, -1), соответствующих нековалентным взаимодействиям I····O и I····Cl в кристаллической структуре **1**, длины данных контактов (*l*, Å) и их энергии (*E*, ккал/моль), оцененные с помощью предложенных в литературе корреляций

Супрамоле- кулярный контакт*	ρ(r)	$ abla^2 ho(\mathbf{r})$	H_b	V(r)	$G(\mathbf{r})$	E^{a}	E^6	<i>l</i> **
I…O	0.011	0.048	0.002	-0.008	0.010	3.4	4.2	3.155
Ι…Ο	0.006	0.025	0.001	-0.003	0.005	1.3	2.1	3.474
I…Cl	0.008	0.028	0.001	-0.004	0.006	1.7	2.5	3.636

^{*} Классификация супрамолекулярных контактов с участием атомов галогенов по типам подробно рассмотрена в [27]. Нековалентные взаимодействия I····O и I····Cl в кристаллической структуре 1 являются типичными галогенными связями (контакты типа II). ${}^{a}E = 0.68(-V(\mathbf{r}))$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [41]. ${}^{6}E = 0.67G(\mathbf{r})$ (корреляция разработана специально для оценки энергии нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [41].

** Наименьшие ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов иода, кислорода и хлора равны 1.98, 1.52 и 1.75 Å соответственно [26].



Рис. 5. Диаграммы контурных линий распределения лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, связевые пути и поверхности нулевого потока, соответствующие нековалентным взаимодействиям I···O и I···Cl (галогенным связям) в кристаллической структуре 1. Критические точки связей (3, -1) показаны синим цветом, критические точки ядер (3, -3) – коричневым цветом. Единицы измерения длины даны в Å.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fomina I.G., Mishakov G.V., Krotova L.I. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 154. P. 104611. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104611
- Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Pavlov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 91.
- Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 557.
- Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 559.
- Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 273.
- Gol'dberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 777.
- Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2812.
- Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61.
- 9. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 14261.

- Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 17921.
- Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621.
- 12. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 249.
- Utochnikova V.V., Abramovich M.S., Latipov E.V. et al. // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 429.
- Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Sapianik A.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 144. P. 219.
- Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
- Sapianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
- Kalaj M., Carter K.P., Savchenkov A.V. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9156.
- Aydın Ö., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online. 2012. V. 68. P. 409.
- Carter K.P., Kalaj M., Kerridge A. et al. // CrystEng-Comm. 2018. V. 20. P. 4916.
- 20. *Kumar S., Sharma R.P., Saini A. et al.* // J. Mol. Struct. 2015. V. 1083. P. 398.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- 21. *Metrangolo P., Meyer F., Pilati T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 6114.
- 22. Chernysheva M.V., Bulatova M., Ding X. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 7197.
- Bondarenko M.A., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E. et al. // Polyhedron. 2020. Art. 114895. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114895
- 24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
- 25. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5806.
- 26. Bondi A.// J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3006.
- 27. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2478.
- 28. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785.
- Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N. et al. // Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. 2017. V. 232. P. 299.
- Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 13671.

- Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 838.
- 32. Novikov A.S., Ivanov D.M., Bikbaeva Z.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 7641.
- 33. Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13562.
- 34. Kolari K., Sahamies J., Kalenius E. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 60. P. 92.
- 35. Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 8693.
- Da Chai J., Head-Gordon M. // Phys. Chem. 2008. V. 10. P. 6615.
- Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. Art. 064108.
- 38. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E. et al. // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 1965.
- 39. Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893.
- 40. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
- 41. Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 1181.

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ___ СОЕДИНЕНИЯ ___

УДК 546.593

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Н[AuCl₄] С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ

© 2021 г. Д. Бахроми^{*a*}, С. М. Сафармамадзода^{*a*, *}, И. О. Фрицкий^{*b*}, Д. А. Мубораккадамов^{*a*}

^а Таджикский национальный университет, пр-т Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан ^b Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев, 01601 Украина

> *e-mail: sash65@mail.ru Поступила в редакцию 28.10.2020 г. После доработки 26.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом при 288–318 К. Установлено, что даже при избытке 2-метилимидазола в растворе происходит замещение трех хлоридных ионов из состава H[AuCl₄]. Рассчитаны общие константы устойчивости образующихся комплексов в широком интервале температур (при 298 K: $lg\beta_1 = 8.04 \pm 0.04$; $lg\beta_2 = 13.53 \pm \pm 0.03$; $lg\beta_3 = 19.23 \pm 0.09$). С увеличением температуры и ионной силы раствора общие константы устойчивости комплексов увеличиваются. Вычислены термодинамические константы образования комплексов. Показано, что разница в величинах концентрационных и термодинамических констант зависит от величины Δvz^2 ($\Delta vz^2 = \Delta vz_{np,p}^2 - \Delta vz_{ucx,B}^2$). Установлено, что образование всех комплексных форм протекает с поглощением энергии. Величина ΔS на всех стадиях комплексообразования положительна. Для равновесия [AuCl₄]⁻ + L \leftrightarrow [AuLCl₁]³⁻ⁱ + (4-i)Cl⁻ число молей реагирующих веществ и продуктов реакции остается неизменным. Возрастание энтропии при комплексообразовании, скорее всего, является следствием появления в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтропийной составляющей.

Ключевые слова: золото, 2-метилимидазол, константы устойчивости **DOI:** 10.31857/S0044457X21060040

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения *d*-переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами характеризуются значительным фармакологическим эффектом и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности. Среди комплексных соединений Au(I) детально изучено золотосодержащее производное тиоглюкозы и триэтилфосфина, которое под названием Ауранофин было введено в клиническую практику еще в 1985 г. для лечения ревматоидного артрита. Показано [1], что терапевтический эффект ауранофина обусловлен его противовоспалительным и иммуносупрессивным действием. В работе [2] приведены данные о противоопухолевых свойствах комплексных соединений золота. Комплексные соединения золота (КСЗ) проявляют противоопухолевую активность in vivo на моделях ксенографтов опухолей человека и перевиваемых опухолей животных, а также обладают цитотоксическим эффектом *in vitro*, установленным на широкой панели клеточных линий опухолей человека. КСЗ проявляют цитотоксичность в отношении злокачественных опухолей, резистентных по отношению к соединениям платины. Процессы действия КСЗ и производных *цис*-платины имеют существенные различия. Основными мишенями для действия КСЗ, в отличие от соединений платины, являются белки, в том числе митохондриальная тиоредоксин-редуктаза и протеасома 26s, ингибирование которых соединениями золота ведет к индукции апоптоза.

Имидазолы наряду с химической активностью проявляют также высокую биологическую активность. Имидазольный цикл входит в состав незаменимой аминокислоты гистидина и является структурным фрагментом гистамина, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств [3, 4]. Производные имидазола широко применяются в медицине. 2-Метилимидазол используется в качестве исходного сырья для получения противоинфекционных веществ. Широкое применение 2-метилимидазол нашел в производстве ионных жидкостей [5, 6]. Кроме того, он является распространенным отвердителем эпоксидных смол, причем используется как при обычных условиях, так и в процессах горячего отверждения, т.е. вызывает гелеобразование за разумные сроки только при повышенной температуре (от 80–100 до 200–250°C) [7].

На основе производных имидазола готовят препараты, применяемые для лечения гипертонии, сердечной недостаточности, ишемических нарушений, проходимости периферических сосудов, миокардиальной ишемии, диабетической нефропатии, глаукомы, заболеваний желудочнокишечного тракта и мочевого пузыря [8, 9].

Бензимидазол и его производные известны как ингибиторы селективной коррозии латуней в водных растворах и привлекают постоянное внимание [10, 11]. При использовании 2-меркаптобензимидазола для защиты латуни в 0.1 М NH₄Cl при рН 9.2 на ее поверхности каждый атом меди связывается с двумя лигандами, при этом образуется полимерная пленка, которая вызывает замедление электродных реакций [10].

В работе [12] определены составы соединений [MIm(MtIm)_x]L, полученных при взаимодействии сукцинитов, фумаратов кобальта(II) и меди(II) состава ML \cdot *n*H₂O с имидазолом и 2-метилимидазолом. Проведен анализ процесса термического разложения солей с помошью ЭСП и ИК-спектроскопии. Доказано участие в комплексообразовании пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных анионов. Спектрофотометрическим методом определены состав и устойчивость имидазолатсукцинатных комплексов кобальта(II) и меди(II) в водном растворе, показана их более высокая устойчивость по сравнению с монолигандными комплексами.

Авторами работ [13, 14] установлено, что кадмий(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном и водно-спиртовых растворах переменного состава образует четыре комплексные формы. При повышении температуры устойчивость комплексов уменьшается, а при добавлении неводного компонента увеличивается.

В работе [15] исследовано комплексообразование имидазола, 2-метилимидазола, бензимидазола, пиразола, 1,2,4-триазола и изучена их донорная способность по отношению к солям ряда ионов металлов (Cu⁺, Ag⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺, Cu²⁺). В этих комплексах лиганды ведут себя как монодентатные с координацией атома азота. Авторы работы [16] показали, что при взаимодействии хлорида меди с имидазолом местом локализации координационной связи является пиридиновый атом азота, и имидазол ведет себя как монодентатный лиганд. Это подтверждено квантово-химическим расчетом электронного строения, согласно которому наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота N_3 (-0.1704), тогда как у остальных атомов N_1 , C_2 , C_4 , C_5 заряды равны 0.0465, 0.0833, 0.0128 и 0.0715 соответственно.

В обзорной статье [17] приведены данные по химии соединений золота в растворах. Авторы работы на основании литературных и собственных данных пришли к выводу что $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$. можно принять равным 1.0 \pm 0.003 В. В этой же работе рас-

смотрена возможность акватации и гидролиз AuCl₄ в зависимости от pH и концентрации хлорид-ионов. Показано, что в солянокислых, но

разбавленных по AuCl₄ растворах наряду с диспропорционированием возможен процесс акватации:

$$AuCl_4^- + H_2O \leftrightarrow AuCl_3 + H_2O + Cl^-.$$

При повышении рН протекает также и гидролиз по реакции:

$$AuCl_3 + H_2O \leftrightarrow AuCl_3OH^- + H^+$$

Авторы [18] для определения устойчивости димеркаптидных комплексов золота(III) использовали систему Au/AuCl₄⁻. В интервале концентраций AuCl₄⁻ 5 × 10⁻⁶–5 × 10⁻⁵ моль/л и Cl⁻ 0.05–1.0 г-ион/л экспериментально определены величины $E^{\circ}_{Au^{3+}/Au}$. При этом установлено, что величина E° изменяется в пределах 1.013–1.041 В. Среднее значение E° составило 1.03 ± 0.009 В.

Авторами работы [19] с помощью pH-метрического титрования изучено замещение ионов Cl⁻ на OH⁻ в комплексном анионе [AuCl₄]⁻. Константы равновесия ступенчатого замещения Cl⁻ на OH⁻ в водном растворе при 25°C равны: $lg\beta_1 =$ = 7.87, $lg\beta_2 = 14.79$, $lg\beta_3 = 20.92$, $lg\beta_4 = 25.98$. Исследована зависимость стандартного потенциала

 $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$. от pH в растворе с [Cl⁻] = 1 моль/л и общей концентрацией золота(III) 1 моль/л. Из зависимости *E* от pH установлено, что потенциал системы Au/AuCl⁻₄ до pH 5 остается неизменным. Возрастание pH > 5 приводит к резкому уменьшению величины потенциала золотого электрода. Авторы работы считают, что во всей области pH > 4 растворы золота(III) являются термодинамически неустойчивыми, т.е. должны распадаться с выделением металлического золота, а при pH > 11 возможен также переход золото(III) \rightarrow золото(I).

Спектрофотометрическим методом в работе [20] при 298 К, I = 1 моль/л в кислом водном растворе изучены равновесия замещения хлоридионов в составе AuCl₄⁻ на пиридин (**ру**), 2,2дипиридил (**bipy**), 1,10-фенантролин (**рhen**). С учетом констант протонирования аминов для равновесия

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + \mathrm{L} = \operatorname{AuLCl}_{i}^{3i} + (4 - i)\operatorname{Cl}^{-}$$

константы равновесия составляют: $\lg \beta_1 = 3.3$ (ру), 8.2 (bipy), 9.5 (phen). В работе [21] спектрофотометрическим и потенциометрическим методами изучены равновесия замещения Cl⁻ на аммиак, этилендиамин (**en**), диэтиламин (**dien**) при 298 К. Показано, что для равновесия

$$AuCl_4 + NH_3 = AuCl_3(NH_3) + Cl_3$$

величина константы равновесия составляет $\lg\beta_1 = 6.73 \pm 0.09$, а стандартный потенциал системы (Au(NH₃)₄³⁺/Au⁰) = 0.52 В. Константы равновесия замещения

 $AuCl_{4}^{-} + ien = Auen_{i}Cl_{4-2i} + 2Cl^{-} + 2iH^{+}$ составляют $\lg \beta_{1} = 16.2$, $\lg \beta_{2} = 27.7$. Для равновесия

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + i\operatorname{dien} = \operatorname{AudienCl}^{2+} + 3\operatorname{Cl}^{-}$$

константа составляет $\lg \beta_3 = 22.7$.

В работах [22, 23] с использованием потенциометрического метода изучено комплексообразование золота(III) с триазолом и бензотриазолом. Показано, что оба органических лиганда образуют с золотом(III) четыре комплексные частицы. Установлено, что устойчивость комплексов с увеличением температуры уменьшается. Введение 1,2-бензенного радикала в молекулу триазола оказывает сушественное влияние на устойчивость образующихся комплексов. В работе [22] методом потенциометрии изучено комплексообразование золота(III) с 1-фурфурлиденамино-1,3,4-триазолом. Методом температурного коэффицента определены изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов. Показано, что самопроизвольное протекание реакций комплексообразования определяется энтальпийной составляющей.

Анализ литературных источников показал, что экспериментальные данные о комплексообразовании золота с имидазолами немногочисленны. В работе [24] проведено исследование кинетики замещения гетероциклического лиганда на хлорид-ионы в составе плоскоквадратных комплексов состава AuCl₃(nu), где nu — ряд пятичленных N-донорных гетероциклических лигандов, в частности, имидазол и 2-метилимидазол. В настоящей работе также сообщается о синтезе моноядерных комплексов состава [Au(И)Cl₃] и $[Au(2-MM)Cl_3]$, причем идентичность синтезированных соединений подтверждена методами элементного анализа и ЯМР [24]. Установлено, что гетероциклические лиганды входят в состав координационных соединений в нейтральной форме. В то же время в упомянутой работе не проводилось исследование процессов комплексообразования в растворах, приводящих к формированию указанных комплексов, не определялись соответствующие константы устойчивости. Учитывая высокую биологическую активность золота(III), 2-метилимидазола, с научной и практической точки зрения актуальным является исследование комплексообразования в системе H[AuCl₄]–2метилимидазол–H₂O.

Цель настоящей работы — определение состава, устойчивости и термодинамических характеристик разнолигандных комплексов состава $[\operatorname{Au} L_i \operatorname{Cl}_{4-i}]^{-1+i}$ и в дальнейшем иследование их биологической и каталитической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали 2-метилимидазол (L) и H[AuCl₄]. Раствор H[AuCl₄] готовили согласно методике, предложенной в [25]. Начальная концентрация H[AuCl₄] составляла 1 × 10^{-5} моль/л, концентрация 2-метилимидазола — 4 × 10^{-4} моль/л. Для исследования взаимодействия H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом был использован гальванический элемент с переносом: Au/[AuCl₄]⁻ | Ag,AgCl/Cl⁻. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре МИ-150 из полумикробюретки вместимостью 5 мл с ценой деления 0.01 мл. В работе использовали слабокислый раствор H[AuCl₄] (pH 5) и водный раствор 2-метилимидазола (рН 10.4). Концентрация хлорид-ионов составляла 0.1 моль/л и поддерживалась добавлением в раствор KCl. Ионную силу создавали добавлением в раствор перхлората натрия (I=0.1 моль/л). Потенциометрическое титрование проводили 4-5 раз при каждой температуре. Потенциал системы устанавливался в течение 10-15 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ($\pm 0.5^{\circ}$ С). Равновесные концентрации золота(III), 2-метилимидазола, образующихся комплексов и их константы устойчивости были определены по программе KEV [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный литературный обзор показал, что использование золотого электрода при потенциометрическом исследовании комплексообразования золота(III) связано с определенными ограничениями, обусловленными непостоянным значением электродного потенциала системы Au/[AuCl₄]⁻, а также процессами гидролиза при разбавлении раствора H[AuCl₄].

В этой связи перед исследованием процесса комплексообразования H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом были проведены исследования по уста-



Рис. 1. Зависимость E от $-lg[AuCl_4]^-$, $C_{KCl} = 1$ моль/л, I = 0.1 моль/л.

новлению обратимости золотого электрода к $H[AuCl_4]$ и определению электродного потенциала этой системы. На рис. 1 приведена зависимость *E* от $-lg[AuCl_4]^-$ для системы Au/[AuCl_4]⁻.

Как видно из рис. 1, зависимость *E* от –lg[AuCl₄][–] имеет линейный характер с углом наклона 19.97 мВ, что удовлетворяет уравнению Нернста для электродов первого рода. Стандартный потенциал системы составляет 1038 мВ, что согласуется с литературными данными.

Для установления влияния гидролиза на электродный потенциал Au/[AuCl₄][–] нами изучена зависимость электродного потенциала этой системы от pH в растворе с [Cl[–]] = 0.1 моль/л и общей концентрацией золота(III) 3.59×10^{-3} моль/л. На рис. 2 приведена зависимость *E* от pH.

Как следует из рис. 2, в интервале pH 2.5–5 потенциал системы Au/[AuCl₄]⁻ остается постоянным, а начиная с pH 5.5 резко уменьшается, что является следствием протекания гидролитических процессов. На это указывают и авторы работы [19], изучавшие зависимость *E* от pH для этой системы. Авторы [19] также считают, что во всей области pH > 4 растворы золота(III) являются термодинамически неустойчивыми, т.е. должны распадаться с выделением металлического золота. С этим выводом мы не согласны, так как растворы H[AuCl₄] при pH 5 стабильны и при долгом хранении из них не выпадает осадок металлического золота.

Электродный потенциал системы [AuCl₄]⁻/Au по отношению к хлорсеребряному электроду при концентрации [AuCl₄]⁻ 1 × 10⁻⁵ моль/л равен 712 мВ. При добавлении к этой системе 2-метилимидазола в интервале температур 278–318 К наблюдается плавное уменьшение потенциала без каких-либо скачков. Такое изменение потенциала свидетельствует о том, что между H[AuCl₄] и 2-метилимидазолом протекает комплексообразо-



Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от pH, $I = 0.1 \text{ моль/л: } 298 \text{ K}, C_{[AuCl_4]^-} = 3.59 \times 10^{-3} \text{ моль/л},$ $C_{\text{KCl}} = 0.1 \text{ моль/л}.$

вание и исключается изменение степени окисления Au(III) в процессе комплексообразования, так как происходит ее термодинамическая стабилизация.

В работе [27] приведено значение pK_a 2-метилимидазола. Используя значение pK_a 2-метилимидазола, мы установили, что максимальная доля накопления молекулярной формы 2-метилимидазола приходится на pH 10–10.5. Ниже pH 10 в растворе начинает накапливаться протонированная форма 2-метилимидазола. Поскольку в проведенных нами исследованиях исходный раствор 2-метилимидазола имел pH 10.4, можно предположить, что в реакции комплексообразования в основном участвует молекулярная форма этого соединения:

В табл. 1 приведены данные потенциометрического титрования $[AuCl_4]^-$ раствором 2-метилимидазола при 298 К и рассчитанные по программе KEV [26] равновесные концентрации [Au-Cl_4]⁻ и [L].

Для установления характера взаимодействия $H[AuCl_4]$ с 2-метилимидазолом с помощью данных потенциометрического титрования построена зависимость ΔE от $-lgC_L$, где $\Delta E = E_{Hav} - E_{B.K.T}$. Из рис. 3 видно, что зависимость ΔE от $-lgC_L$ имеет нелинейный характер, что свидетельствует о протекании ступенчатого процесса комплексообразования между $[AuCl_4]^-$ и 2-метилимидазолом (при образовании единственной комплексной частицы эта зависимость была бы линейной).

Общие константы устойчивости образующихся комплексов рассчитывали по программе KEV. Для расчета констант образования в программу

$E_{ m эксп}$, мВ	$C_{[AuCl_4]} \times 10^6$	$C_{\rm L} \times 10^6$	$[AuCl_4]^- \times 10^8$	$[L] \times 10^{7}$	$E_{\text{теор}},$ мВ
929.1	9.96	1.59	838	0.0191	929.8
925.7	9.92	3.17	677	0.0468	928.0
923.0	9.88	4.74	520	0.0903	925.7
919.4	9.84	6.30	367	0.167	922.8
915.3	9.80	7.84	266	0.326	918.6
910.7	9.77	9.38	113	0.714	912.7
904.8	9.73	10.9	51.2	1.54	905.9
901.0	9.69	12.4	26.1	2.73	900.1
896.8	9.65	13.9	14.9	4.15	895.3
892.5	9.62	15.4	9.16	5.78	891.2
888.5	9.58	16.9	5.77	7.67	887.2
884.5	9.54	18.3	3.79	9.74	883.6
879.7	9.51	19.8	2.42	12.3	879.8
876.4	9.47	21.2	1.57	15.3	876.0
870.9	9.43	22.6	0.999	18.8	872.2
867.1	9.40	24.1	0.608	23.4	867.9
862.9	9.36	25.5	0.372	28.8	863.7
858.7	9.33	26.9	0.226	35.1	859.5
854.7	9.29	28.3	0.136	42.9	855.1
851.0	9.26	29.6	0.0856	51.1	851.1
847.4	9.23	31.0	0.0532	60.9	847.1
843.9	9.19	32.4	0.0336	72.0	843.1
841.2	9.16	33.7	0.0228	82.9	839.8
837.7	9.12	35.0	0.0157	94.5	836.6
835.8	9.09	36.4	0.011	107.0	833.5
831.2	9.06	37.7	0.00804	120.0	830.9
827.4	9.03	39.0	0.00603	132.0	828.4
824.3	8.99	40.3	0.00459	145.0	826.1

Таблица 1. Данные потенциометрического титрования системы [AuCl₄]⁻ раствором 2-метилимидазола при 298 К. $C_{\rm L} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\rm LAUCL} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, I = 0.1 моль/л

 $C_{\text{[AuCL]}}$, C_{L} – концентрации исходных веществ в каждой точке титрования.

вводили данные потенциометрического титрования, концентрации [AuCl₄]⁻ и 2-метилимидазола в каждой точке титрования, предположительно протекающие процессы, т.е. реакцию протонирования 2-метилимидазола, реакции комплексообразования между [AuCl₄]⁻ и 2-метилимидазолом:

$$H^+ + L = HL^+, \tag{1}$$

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L = [\operatorname{AuLCl}_3] + \operatorname{Cl}^-, \qquad (2)$$

$$[AuCl_4]^- + 2L = [AuL_2Cl_2]^+ + 2Cl^-, \qquad (3)$$

$$[AuCl_4]^- + 3L = [AuL_3Cl]^{2+} + 3Cl^-,$$
(4)

$$[AuCl_4]^- + 4L = [AuL_4]^{3+} + 4Cl^-,$$
(5)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6

$$[AuCl_4]^- + HL^+ = [AuCl_3HL]^+ + Cl^-.$$
 (6)

Обработка данных потенциометрического титрования по программе KEV дает удовлетворительные результаты только для образования трех комплексных форм (реакции (2)–(4)). В табл. 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом при 278–318 К. Достоверность определения констант доказана удовлетворительным совпадением экспериментально найденных значений потенциалов с теоретическими (табл. 1).

Как видно из данных табл. 2, с увеличением температуры и ионной силы раствора наблюдает-

2021



Рис. 3. Зависимость ΔE от $-\lg C_L$ для системы H[AuCl₄]-2-метилимидазол в диапазоне 278–318 K, I = 0.1 моль/л: I - 278, 2 - 288, 3 - 298, 4 - 308, 5 - 318 K.

ся повышение значений общих констант устойчивости комплексов золота(III).

Для расчета термодинамических функций образования комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом необходимы численные значения термодинамических констант устойчивости. В этой связи найденные при двух значениях ионной силы концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант 2-метилимидазольных комплексов золота(III) с применением уравнения [28]:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_C - \Delta v z^2 A_r \left(\frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} - 0.05I \right) \alpha J.$$
(7)

Для расчета термодинамической константы устойчивости по уравнению (7) необходимо знать изменение концентрационной константы при переходе от ионной силы 1 к ионной силе 2 ($\alpha = \log \beta'_{\rm C} - \log \beta'_{\rm C}$), которая существенно зависит от свойств реагирующей системы и электролитической среды.

Величину $\Delta v z^2$ в уравнении (7) находили для каждой комплексной формы по формуле $\Delta v z^2 = = \Delta v z_{np,p}^2 - \Delta v z_{ucx,B}^2$. Образование монозамещен-

ного комплекса золота(III) с 2-метилимидазолом протекает по реакции:

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L \leftrightarrow [\operatorname{AuLCl}_3] + \operatorname{Cl}^-$$

Величина $\Delta v z^2$ для этой реакции равна $(-1)^2 - (-1)^2 = 0$. Для комплексов золота, содержащих две и три молекулы 2-метилимидазола, величины $\Delta v z^2$ будут равны 2 и 6 соответственно.

В табл. 3 приведены значения термодинамических констант устойчивости комплексов золота(III), рассчитанные по уравнению (7), при 278–318 К.

Сопоставление концентрационных и термодинамических констант устойчивости показало, что разница в величинах констант во многом зависит от численного значения Δvz^2 . Так, для реакции образования [AuLCl₃]⁺ значение Δvz^2 равно нулю, реакция изозарядная, поэтому разница в значениях констант незначительна. С увеличением величины Δvz^2 для ([AuL₂Cl₂]⁺ и [AuL₃Cl]²⁺) разница в величинах термодинамических и концентрационных констант возрастает.

В работе [29] методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования Au(III) с 1,2,4-триазолом при 298 К. При этом установлено, что Au(III) с 1,2,4-триазолом реагирует ступенчато. Сопоставление полученных нами данных с данными работы [29] показывает, что при взаимодействии Au(III) с 1,2,4-триазолом образуются четыре комплексные формы, а с 2-метилимидазолом — три. По устойчивости моно- и бизамещенные комплексы Au(III) с 2метилимидазолом превосходят таковые для 1,2,4триазола.

Термодинамические константы устойчивости использовали для определения термодинамических функций образования комплексов методом температурного коэффициента с использованием уравнения:

$$\lg \beta_i^0 = -\frac{\Delta H}{2.3R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.3R}.$$
(8)

<i>Т</i> , К	I = 0.1 моль/л		I = 0.2 моль/л			
	$lg\beta_1 [AuLCl_3]^0$	$lg\beta_2\left[AuL_2Cl_2\right]^+$	$lg\beta_3 [AuL_3Cl]^{2+}$	$lg\beta_1 [AuLCl_3]^0$	$lg\beta_2\left[AuL_2Cl_2\right]^+$	$lg\beta_3 [AuL_3Cl]^{2+}$
278	6.95 ± 0.05	11.12 ± 0.05	17.4 ± 0.07	7.07 ± 0.04	12.44 ± 0.03	17.67 ± 0.08
288	7.52 ± 0.03	12.37 ± 0.04	18.34 ± 0.08	7.64 ± 0.01	13.35 ± 0.02	18.6 ± 0.08
298	8.04 ± 0.04	13.53 ± 0.03	19.23 ± 0.09	8.17 ± 0.05	14.19 ± 0.03	19.48 ± 0.05
308	8.53 ± 0.06	14.61 ± 0.02	20.06 ± 0.06	8.67 ± 0.03	14.98 ± 0.04	20.27 ± 0.06
318	9.0 ± 0.07	15.61 ± 0.01	20.85 ± 0.07	9.14 ± 0.04	15.72 ± 0.02	21.05 ± 0.06

Таблица 2. Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов золота(III)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 4. Зависимость $\lg \beta_i^0$ от 1/T для комплексов: $1 - [\operatorname{AuLCl}_3]^0$; $2 - [\operatorname{AuL}_2\operatorname{Cl}_2]^+$; $3 - [\operatorname{AuL}_3\operatorname{Cl}_2]^{2+}$.

Поскольку уравнение (8) содержит два неизвестных, величины ΔH и ΔS были найдены графическим методом.

Величину ΔH определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \beta_i^0 = f(1/T)$ (рис. 4), а величину ΔS – по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Изменение изобарноизотермического потенциала рассчитывали по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Как видно из данных табл. 4, образование всех трех комплексных форм протекает с поглощением энергии (процесс эндотермический). Такое изменение теплосодержания системы отрицательно сказывается на самопроизвольном протекании реакции комплексообразования. Вместе с

Таблица 3. Величины термодинамических констант устойчивости комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом в диапазоне температур 278–318 К

<i>Т</i> , К	$\lg\beta_1^0$	$\lg\beta_2^0$	$\lg\beta_3^0$
278	6.93 ± 0.03	10.80 ± 0.04	16.81 ± 0.03
288	7.50 ± 0.04	12.10 ± 0.06	17.79 ± 0.07
298	8.02 ± 0.05	13.30 ± 0.03	18.71 ± 0.09
308	8.51 ± 0.03	14.41 ± 0.02	19.57 ± 0.08
318	8.98 ± 0.01	15.45 ± 0.05	20.38 ± 0.05

тем при образовании всех комплексных форм величина ΔS положительна. В результате реакций:

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L \leftrightarrow [\operatorname{AuLCl}_3]^0 + \operatorname{Cl}^-,$$
$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + 2L \leftrightarrow [\operatorname{AuL}_2\operatorname{Cl}_2]^+ + 2\operatorname{Cl}^-,$$
$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + 3L \leftrightarrow [\operatorname{AuL}_3\operatorname{Cl}]^{2+} + 3\operatorname{Cl}^-$$

число молей реагирующих веществ и продуктов реакции остается неизменным. Возрастание энтропии при комплексообразовании, скорее всего, является следствием появления в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтропийной составляющей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что между H[AuCl₄] и 2-метилимидазолом протекает ступенчатое комплексообразование. Показано, что в реакции комплексообразования участвует молекулярная форма этого соединения. Данный вывод коррелирует с сообщением о получении комплекса состава [AuLCl₃]⁰ с нейтральным гетероциклическим лигандом в работе [24]. Обработка данных потенциометрического титрования по программе KEV дает удовлетворительные результаты для образования трех комплексных форм состава $[AuLCl_3]^0$, $[AuL_2Cl_2]^+$, $[AuL_3Cl]^{2+}$. Установлено, что с увеличением температуры устойчивость комплексов золота(III) повышается. Образование как моно-, так и бис- и трис-лигандного комплексов протекает с поглощением энергии. Вместе с тем при образовании всех комплексных форм величина ΔS положительна. Наиболее вероятной причиной возрастания энтропии при комплексообразовании является появление в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех сталиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное комплексообразования протекание реакции определяется энтропийной составляющей.

Таблица 4. Величины термодинамических функций реакций образования 2-метилимидазольных комплексов золота(III)

Реакция образования комплексов	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	Δ <i>S</i> , Дж/(моль К)
$[AuCl_4]^- + L \leftrightarrow [AuLCl_3]^0 + Cl^-$	86.54 ± 0.77	-41.44 ± 0.34	444.42 ± 2.60
$[AuCl_4]^- + 2L \leftrightarrow [AuL_2Cl_2]^+ + 2Cl^-$	190.07 ± 1.38	-77.2 ± 0.11	896.77 ± 4.66
$[AuCl_4]^- + 3L \leftrightarrow [AuL_3Cl]^{2+} + 3Cl^-$	145.98 ± 1.24	-109.74 ± 1.38	858.14 ± 1.38

728

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nardon C., Boscutti G., Fregona D. // Anticancer Res. 2014. V. 34. P. 487.
- 2. Корман Д.Б., Островская Л.А., Кузьмин В.А. // Вопросы онкологии. 2018. Т. 64. № 6. С. 697.
- 3. *Машковский М.Д.* // Лекарственные средства. 2002. Т. 2. № 14. С. 608.
- Машковский М.Д. // Лекарственные средства. 2005. Т. 2. № 15. С. 1200.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal. A. General. 2010. V. 373. P. 1.
- Jarosik A., Krajewski S.R., Lewandowski A., Radzimski P. // J. Mol. Liq. 2006. V. 123. P. 43.
- Мещеряков Ю.Я., Бухтиенко В.И., Плужников В.Н. и др. Эпоксидный олигомер для связующей композиции, способ его получения и способ получения связующей композиции на его основе. Пат. РФ. № 2221816. Заявл. 02.11.2001. Опубл. 10.07.2003.
- Тран Тхан Тун Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений бромида меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими основаниями. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., 2007. 17 с.
- 9. Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 81.
- Assouli B., Srhiri A. // Idrissi. Corrosion. 2004. V. 60. P. 399.
- 11. *Вахрушев Я.М., Хохлачева Н.А.* // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2010. № 4. С. 105.
- 12. Скорик Н.А., Филиппова М.М., Бухольцева Е.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 806.
- 13. Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадамзода К.С., Сафармамадов С.М. // Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та. 2018. № 44. С. 3.
- Мирзохонов Д.Ч., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. // ХХVII Междунар. Чугаевская конф. по коорд. химии. Нижний Новгород, 2017. С. 280.

- Зырянова И.А. Новые лиганды и металлокомплексы на базе функционально замещенных азолов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Иркутск, 2003. 23 с.
- Шыйтыева Н., Малабаева А.М., Бердалиева Ж.И. // Химические науки. НАУ. 2016. Т. 21. № 5. С. 150.
- 17. Пищевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. // Изв. Сибирск. отд. АН СССР. 1976. № 4. С. 24.
- 18. *Чуйко Т.В., Тулюпа Ф.М., Аришкевич А.М. //* Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 6. С. 1602.
- 19. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 391. [*Mironov I.V., Kharlamov V. Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. Р. 420. https://doi.org/10.1134/S0036023620030092] https://doi.org/10.31857/S0044457X20030095
- 20. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 154.
- Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорган. химин. 2000. Т. 45. № 4. С. 425. [Mironov I.V., *Tsvelodub L.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 3. Р. 361.]
- Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37.
- Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Материалы республиканской научн.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе, 2018. С. 649.
- 24. *Pitteri B., Bortoluzzi M. //* Trans. Met. Chem. 2006. V. 31. P. 102.
- Мубораккадамов Д.А. Комплексообразование золота(III) с триазолами. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Душанбе, 2019. 26 с.
- 26. *Mehkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
- 27. *Perrin H.H.* Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution: Supplement. London: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972.
- 28. Васильев В.П. // Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1989. Ч. І. 319 с.
- 29. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Изв. АН. РТ. 2015. № 160. С. 65.

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ __ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.86+546.87

БИ- И ТЕТРАЯДЕРНЫЕ БРОМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(III) С бис(3-ПИРИДИН)АЛКИЛЬНЫМИ КАТИОНАМИ

© 2021 г. А. Н. Усольцев^а, М. Н. Соколов^{а, b}, В. П. Федин^а, С. А. Адонин^{а, с, *}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Институт химии им. А. Бутлерова,

ул. Кремлевская, 1/29, Казань, 420111 Россия

^сЮжно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

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

Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 28.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Полиядерные бромоантимонаты(III) с катионами типа *бис*(3-метилпиридиний)алканов ((3-MePy) C_n^{2+}), а именно: (3-MePyC₂)₃[Sb₂Br₉]₂ (1), (3-MePyC₃)₂[β -Sb₄Br₁₆] (2) и (3-MePyC₄)₂[α -Sb₄Br₁₆] (3), а также бромовисмутат(III) (3-MePyC₃)₃[Bi₂Br₉]₂ (4) получены в результате реакций растворов Sb₂O₃ (Bi₂O₃) в HBr с бромидами соответствующих органических катионов. Рассмотрены отличия в строении соединений 1–3 и бромовисмутатов(III) с аналогичными катионами (4 и соединения, исследованные ранее).

Ключевые слова: сурьма, галогенидные комплексы, полиядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21060192

введение

Галогенидные комплексы (галогенометаллаты, ГМ) р-элементов представляют обширный класс комплексных соединений [1, 2]. С точки зрения структурной неорганической химии они имеют интересную особенность, без сомнения, заслуживающую подробного изучения, а именно богатство структурных типов: только для Bi(III) их число превышает 40 [2], включая дискретные анионы с ядерностью до 8 [3-12], одно- [13-16] и (реже) двухмерные [17] координационные полимеры. С точки зрения материаловедения интерес к ним обусловлен разнообразными физическими свойствами: для них характерны сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [12, 18-22], термохромизм [23, 24] и др. Особое внимание привлекает возможность использования иодидных комплексов в качестве компонентов солнечных батарей [25-31].

Наиболее сложная задача в химии ГМ — это невозможность предсказать образование комплекса определенного структурного типа, зная условия синтеза. Широко распространенный подход "строительных блоков" неприменим в этой области в силу сравнительно низких энергий

связей М-Х и быстрой кинетики замещения лигандов. Согласно наиболее распространенной точке зрения [32], в растворах ГМ существуют исключительно в виде мономерных форм $[MX_n]^{m-}$; их конденсация, приводящая к образованию различных полиядерных анионов, происходит в процессе образования твердой фазы. Ключевым фактором, определяющим ее строение, является природа растворителя, в особенности катиона, соль которого используется в синтезе [33], однако корреляции, которые могли бы иметь предсказательную силу, на данный момент не установлены. По этой причине получение новых данных о строении ГМ, а также их анализ остаются актуальными задачами. В настоящей работе нами получены и структурно охарактеризованы три новых гомолигандных комплекса Sb(III) с катионами – производными 3-пиколина: $(3-MePyC_2)_3[Sb_2Br_9]_2$ (1), $(3-MePyC_3)_2[\beta-Sb_4Br_{16}]$ (2) и $(3-MePyC_4)_2[\alpha Sb_4Br_{16}$] (3); обсуждается строение этих соединений в сравнении с бромовисмутатами(III) с аналогичными катионами (для этой цели получен новый бромовисмутат(III) (3-МеРуС₃)₃[Bi₂Br₉]₂ (4)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений 1—4 проводили на воздухе. Реактивы марки "х. ч." получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Бромидные соли органических катионов получали взаимодействием 2 эквивалентов 3-пиколина и 1 эквивалента соответствующего 1,Х-дибромалкана в CH₃CN (кипячение, 18 ч, выход >90% во всех случаях); чистоту продуктов проверяли с помощью элементного анализа. Во всех случаях использовали концентрированную HBr.

Синтез 1. Навеску 58 мг (0.2 ммоль) Sb₂O₃ растворяли в 2 мл HBr и добавляли раствор 112 мг (0.3 ммоль) (3-MePyC₂)Br₂ в 1 мл HBr. В течение нескольких минут начиналось образование бледно-желтых кристаллов 1. Выход 77%.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	19.3;	2.3;	3.1.
Для C ₄₂ H ₅₄ Sb ₄ Br ₁₈ N ₆			
вычислено, %:	19.6;	2.1;	3.3.

Синтез 2. Процедура аналогична получению 1. Использовали 77 мг (0.2 ммоль) (3-МеРуС₃)Вг₂. Выход 69%.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	16.3;	2.0;	2.4.
Для C ₃₀ H ₄₀ Sb ₄ Br ₁₆ N ₄			
вычислено, %:	16.2;	1.8;	2.5.

Синтез 3. Процедура аналогична получению 1. Использовали 80 мг (0.2 ммоль) (3-МеРуС₄)Вг₂. Выход 75%.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	17.3;	2.2;	2.4.
Для C ₃₂ H ₄₄ Sb ₄ Br ₁₆ N ₄			
вычислено, %:	17.1;	2.0;	2.5.

Синтез 4. Навеску 93 мг (0.2 ммоль) Bi_2O_3 растворяли в 3 мл HBr и добавляли раствор 116 мг (0.3 ммоль) (3-MePyC₃)Br₂ в 1 мл HBr. В течение нескольких минут начиналось образование бледно-желтых кристаллов 4. Выход 66%.

	С	Η	Ν
Найдено, %:	18.1;	2.0;	2.9.
Для $C_{45}H_{60}Bi_4Br_{18}N_6$			
вычислено, %:	18.3;	2.0;	2.8.

Рентгеноструктурное исследование. Данные для монокристаллов соединений 1-4 получены при 130 К на дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором Atlas S2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha})$ = 0.71073 Å, сканирование по ω). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [34] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (за исключением атомов волорола) с использованием программ SHELXL [35]. Позиции атомов водорода органического катиона рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные приведены в табл. 1. Данные депонированы в Кембриджском банке структурных ланных (CCDC 2057946-2057949; http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures), а также могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анионы, присутствующие в соединениях 1–4, относятся к известным и описанным ранее структурным типам. Биядерные анионы $[M_2^{III}X_9]^{3-}$ (соединения 1 и 4) состоят из двух октаэдров {MX₆}, объединенных общей гранью (рис. 1). Комплексы, содержащие данный фрагмент, широко представлены для M = Bi [9–11, 36, 37]. Согласно Кембриджской структурной базе данных, для M = = Sb(III) и X = Br описано 17 подобных соединений [12, 20, 38, 39]. Длины связей Sb–Br_{term} и Sb– μ_2 -Br в 1 лежат в диапазонах 2.572–2.701 и 2.907– 3.319 Å соответственно; аналогичные расстояния в 4 – 2.706–2.783 и 2.951–3.056 Å.

Несмотря на то, что для синтеза соединений **2** и **4** был использован идентичный органический прекурсор ((3-МеРуС₃)Вг₂), строение анионной части существенно различается. В случае M = = Sb(III) (**2**) в структуре присутствует тетраядерный анион (рис. 2), принадлежащий к весьма редкому структурному типу (ранее было описано всего лишь два примера подобных галогенометаллатов [40, 41]). Данный анион можно представить как результат объединения двух биядерных фрагментов [M₂X₉]³⁻, при котором два µ₂-мостиковых бромидных лиганда становятся µ₃. Длины связей Sb–Br_{term}, Sb–µ₂-Br и Sb–µ₃-Br в **2** лежат в диапазонах 2.534–5.610, 2.810–3.206 и 2.779–3.478 Å.

В случае катиона с большей длиной углеводородного "линкера", соединяющего два 3-метилпиридиниевых фрагмента (($3-MePyC_4$)²⁺), был получен галогенидный комплекс сурьмы (**3**) с дискретным анионом тетраядерного строения.

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для соединений 1-4

Параметр	1	2	3	4
Брутто-формула	$C_{42}H_{54}Sb_4Br_{18}N_6$	$C_{30}H_{40}Br_{16}N_4Sb_4$	$C_{32}H_{44}Br_{16}N_4Sb_4$	$C_{45}H_{60}Bi_4Br_{18}N_6$
М, г/моль	1284.14	2222.22	2250.27	1479.64
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\overline{1}$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$
<i>a</i> , Å	10.6368(4)	11.6777(6)	14.2410(5)	33.2031(6)
<i>b</i> , Å	10.8059(6)	42.2817(17)	11.2731(5)	12.2909(2)
<i>c</i> , Å	15.4810(7)	16.5504(8)	19.0662(8)	18.3480(3)
α, град	76.034(4)	95.618(5)	110.674(5)	101.466(2)
β, град	81.735(3)	95.618(5)	110.674(5)	101.466(2)
ү, град	83.387(4)			
$V, Å^3$	1702.8(14)	8132.56(70)	2863.78(20)	7338.3(20)
Ζ	2	6	2	8
$ρ_{\rm выч}$, γ/cm ³	2.504	2.722	2.609	2.67839
μ, мм ⁻¹	12.163	13.79	13.06	19.40
<i>F</i> (000)	1182.0	6072	2056	5336.0
Размер кристалла, мм	$0.27 \times 0.19 \times 0.06$	$0.24 \times 0.20 \times 0.15$	$0.29 \times 0.24 \times 0.21$	$0.14 \times 0.11 \times 0.10$
Область сканирования по θ, град	3.5-29.0	3.3–29.0	3.4-28.9	3.5-28.8
Диапазон индексов hkl	$h = -13 \rightarrow 14,$ $k = -13 \rightarrow 14,$ $l = -15 \rightarrow 18$	$h = -15 \rightarrow 11,$ $k = -53 \rightarrow 51,$ $l = -14 \rightarrow 21$	$h = -19 \rightarrow 15,$ $k = -14 \rightarrow 12,$ $l = -18 \rightarrow 25$	$h = -31 \rightarrow 41,$ $k = -16 \rightarrow 12,$ $l = -22 \rightarrow 23$
N _{hkl} измеренных/незави- симых	14851/7482	41181/16292,	13896/6252	40970/16272
<i>R</i> _{int}	0.038	0.053	0.029	0.036
N_{hkl} c $I \ge 2\sigma(I)$	5757	11833	5154	12286
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.048, 0.113, 1.02	0.053, 0.101, 1.06	0.029, 0.100, 0.70	0.040, 0.076, 1.02
Ост. электронная плот- ность (max/min), <i>e</i> /Å ³	1.46, -3.01	1.16, -1.93	0.72, -1.43	3.78, -3.70

Данный тип (рис. 3) достаточно часто встречается в структурной химии галогенометаллатов и представлен хлоридами [36, 42], иодидами [43] и бромидами [44]. В данном анионе атомы сурьмы расположены в вершинах ромба и связаны между собой мостиковыми фрагментами μ_2 -Br и μ_3 -Br. Длины связей Sb-Br_{term}, Sb- μ_2 -Br и Sb- μ_3 -Br в **3** лежат в диапазонах 2.524–5.600, 2.781–3.151 и 3.110–3.162 Å. Упаковки в кристаллах **1**–**4** изображены на рис. 4–7. Таким образом, можно отметить следующее. Строение бромидных комплексов сурьмы(III) и висмута(III), образующихся в присутствии идентичных органических катионов, может кардинально различаться, что заметно даже на небольшом числе представленных примеров. Можно предположить, что Sb(III), в отличие Bi(III), будет обнаруживать большую склонность к образованию дискретных полиядерных комплексных анионов, а не соответствующих координацион-



Рис. 1. Структура аниона в соединениях 1 и 4.



Рис. 2. Структура аниона в соединении 2.



Рис. 3. Структура аниона в соединении 3.



Рис. 4. Упаковка в кристалле І.



Рис. 5. Упаковка в кристалле II.

ных полимеров. В настоящее время нами проводятся эксперименты, направленные на проверку данной гипотезы. Учитывая, что структурная химия бромоантимонатов(III) изучена в меньшей степени, чем бромовисмутатов(III), а также ярко выраженный интерес к соединениям сурьмы в целом [45–49], представляется вероятным, что данная тематика вызовет растущий интерес исследователей в ближайшей перспективе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70010 "Стабильность").

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



Рис. 6. Упаковка в кристалле III.



Рис. 7. Упаковка в кристалле IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wu L.-M., Wu X.-T., Chen L. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 23–24. P. 2787. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.08.003
- Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14. P. 1789. https://doi.org/10.1134/S0036023617140029
- 3. Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373. https://doi.org/10.1134/S1070328418060015
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 122. https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.08.016
- Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 766. https://doi.org/10.1134/S0036023617060201
- 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
- Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 12. P. 874. https://doi.org/10.1007/s11173-005-0042-1
- Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee A.M. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. № 4. P. 293. https://doi.org/10.1071/C97036
- Bowmaker G.A., Harrowfield J.M., Junk P.C. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. № 4. P. 285. https://doi.org/10.1071/C97035
- Wojtaś M., Jakubas R., Baran J. // Vib. Spectrosc. 2005.
 V. 39. № 1. P. 23. https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2004.10.004
- 11. *Kulicka B., Lis T., Kinzhybalo V. et al.* // Polyhedron. 2010. V. 29. № 8. P. 2014. https://doi.org/10.1016/J.POLY.2010.03.017
- 12. *Wojtaś M., Jakubas R., Ciunik Z. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1575. https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2003.12.011
- 13. 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
- Krautscheid H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. № 12. P. 2049. https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212
- 15. *Toma O., Mercier N., Allain M. et al.* // CrystEng-Comm. 2013. V. 15. № 42. P. 8565. https://doi.org/10.1039/c3ce41579a
- 16. *Jóźków J., Medycki W., Zaleski J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 15. P. 3222. https://doi.org/10.1039/b102697f
- 17. *Mitzi D.B.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6107. https://doi.org/10.1021/ic000794i
- Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. https://doi.org/10.1021/ja206171s
- 19. Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. https://doi.org/10.1021/cm9016003
- Wojta M., Bator G., Jakubas R. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. № 33. P. 5765. https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/33/310

- Piecha-Bisiorek A., Jakubas R., Medycki W. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 20. P. 3564. https://doi.org/10.1021/jp501331c
- Mercier N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 1. P. 19. https://doi.org/10.1002/ejic.201201125
- Zhang W., Sun Z., Zhang J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 38. P. 9967. https://doi.org/10.1039/c7tc02721d
- 24. Gagor A., Węcławik M., Bondzior B. et al. // CrystEng-Comm. 2015. V. 17. № 17. P. 3286. https://doi.org/10.1039/C5CE00046G
- Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 1. P. 67. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02594
- 26. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 7. P. 1651. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b00210
- 27. 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
- 28. *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
- 29. 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
- Shlenskaya N.N., Belich N.A., Grätzel M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 4. P. 1780. https://doi.org/10.1039/c7ta10217h
- 31. *Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1039/C6CC06475B
- 32. *Mercier N., Louvain N., Bi W.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 5. P. 720. https://doi.org/10.1039/b817891g
- Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2018. V. 139. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.002
- 34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- 35. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 36. 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<20-57::AID-ZAAC2057>3.0.CO;2-7
- Szklarz P., Jakubas R., Piecha-Bisiorek A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 139. P. 249. https://doi.org/10.1016/J.POLY.2017.10.030
- Hall M., Nunn M., Begley M.J. et al. // J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1986. № 6. P. 1231. https://doi.org/10.1039/DT9860001231
- Porter S.K., Jacobson R.A. // J. Chem. Soc. A. Inorganic, Phys. Theor. Chem. 1970. P. 1359. https://doi.org/10.1039/J19700001359
- 40. *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

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- Kou B., Zhang W., Ji C. et al. // Chem. Commun. 2019.
 V. 55. № 94. P. 14174. https://doi.org/10.1039/C9CC05365D
- Al-Farhan K.A., Al-Wassil A.I. // J. Chem. Crystallogr. 1995. V. 25. № 12. P. 841. https://doi.org/10.1007/BF01671080
- Sharutin V.V., Egorova I.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 6. P. 461. https://doi.org/10.1134/S1070328408060122
- 44. *Rheingold A.L., Uhler A.D., Landers A.G.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 22. P. 3255. https://doi.org/10.1021/ic00164a018

- 45. Sharutin V.V., Poddel'sky A.I., Sharutina O.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 663. https://doi.org/10.1134/S1070328420100012
- Okhlopkova L.S., Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 386. https://doi.org/10.1134/S107032842005005X
- Okhlopkova L.S., Smolyaninov I.V., Baranov E.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 466. https://doi.org/10.1134/S1070328420060081
- 48. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1414. https://doi.org/10.1134/S0022476620090085
- 49. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Efremov A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 992.

736

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ __ СОЕДИНЕНИЯ ___

УДК 546.7

К 80-летию профессора Пасынского Александра Анатольевича. Памяти Учителя

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЦИНКА, НИКЕЛЯ(II) И МАРГАНЦА(II) С 1,4-ДИОКСАНОМ

© 2021 г. М. А. Уварова^{*a*}, С. Е. Нефедов^{*a*}, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: snef@igic.ras.ru Поступила в редакцию 27.12.2020 г. После доработки 10.02.2021 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

Установлено, что при взаимодействии водных ацетатов цинка, никеля(II) и марганца(II) с избытком трифторуксусной кислоты в кипящем 1,4-диоксане образуются координационные полимеры (КП) $[[Zn_3(\mu-OH_2)_2(\mu-OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu-O(CH_2CH_2)_2O]] \cdot 3O(CH_2CH_2)_2O]_n$ (1, BUXOR 81%), которых, согласно данным РСА, определяется природой переходного металла. В полимере 1 трехъядерные фрагменты Zn₃(µ-OH₂)₂(µ-OOCCF₃)₄(OOCCF₃)₂(OH₂)₂ (Zn...Zn 3.6490(3) Å) связаны мостиковыми молекулами диоксана с образованием зигзагообразного 1D-КП, а атомы водорода координированных молекул воды посредством межмолекулярных водородных связей (ВС) с атомами кислорода сольватных молекул растворителя образуют 2D-КП. В КП 2 в четырехъядерном комплексе Ni₄ два биядерных фрагмента Ni₂(µ-OH₂)(µ-OOCCF₃)₂(OOCCF₃)₂(OH₂)₂(O(CH₂CH₂)₂O (Ni...Ni 3.5388(13) Å) соединены мостиковой молекулой диоксана, а концевые и сольватные молекулы растворителя формируют с атомами водорода периферийных молекул воды межмолекулярные BC, образуя 2D-КП. В случае наиболее электронодефицитного атома Mn(II) в биядерных комплексах Mn₂(µ-ООССF₃)₃(ООССF₃)(OH₂) (Mn...Mn 4.2487(5) Å) каждый атом металла связан с двумя мостиковыми молекулами диоксана, образуя 2D-КП, размерность которого увеличивается до 3D за счет образования межмолекулярных ВС концевой молекулы воды и атома кислорода концевого и мостикового карбоксилат-аниона. Также показано, что при аналогичной реакции Ni(OOCMe)₂(OH₂)₄ с 2 молями HOOCCF₃ при комнатной температуре происходит лишь анионный обмен, приводящий к полимеру $\{Ni(OOCCF_3)_2(OH_2)_4 \cdot [O(CH_2CH_2)_2O]\}_n$ (3). Полученные КП, помимо PCA, исследованы также методами химического анализа и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: бидентатный О-донор, 1,4-диоксан, координационный полимер, металлсодержащие 2D- и 3D-полимеры, водородные связи, рентгеноструктурный анализ **DOI:** 10.31857/S0044457X21060209

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от металлорганических соединений, в которых координированные молекулы соединены с атомом металла прочными связями М–С, для координационных соединений более характерно возникновение помимо σ-связей сравнительно слабых двухэлектронных донорно-акцепторых взаимодействий, дополняющих координационную сферу металла в соответствии с правилом Н.В. Сиджвика [1, 2].Такие связи могут легко разрушаться из-за присутствия в реакционном растворе полярных координирующих растворителей, обладающих более нуклеофильными центрами и связывающихся непосредственно с центральным атомом металла (ацетонитрил, $T\Gamma\Phi$, различные спирты и др). Бидентатный 1,4диоксан, имеющий два нуклеофильных центра, способен не только входить в координационную сферу металла как обычный η -лиганд, но и образовывать координационные полимеры (**КП**), становясь мостиковым, непосредственно связываясь с металлом, а также за счет образования межмолекулярных водородных связей [3–8]. Кроме того, большинство соединений, используемых в качестве исходных, содержит координированные и/или сольватные молекулы воды, что существенно влияет на протекание дальнейших реакций из-за ее высокой полярности и координирующей способности [9]. При этом образование азеотропной смеси вода—диоксан ($t_{кип} = 87.8^{\circ}$ C) с учетом температуры кипения чистого диоксана (101°C) позволяет частично или полностью убрать H₂O из реакционного раствора [10].

В настоящей работе сообщается о строении КП – продуктов реакций водных ацетатов цинка, никеля(II) и марганца(II) с избытком трифторуксусной кислоты в кипящем координирующем бидентатном 1,4-диоксане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Zn(OOCMe)₂(OH₂)₂, Ni(OOCMe)₂(OH₂)₄ и Mn(OOCMe)₂(OH₂)₄ квалификации "ч." фирмы Acros, трифторуксусную кислоту, 1,4-диоксан (ч. д. а.) фирмы ООО "Химмед синтез".

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 см⁻¹ методом НПВО на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы Nicolet с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

Химический анализ проводили на автоматическом CHN-анализаторе Vario Microcube (Elementar).

Рентгеноструктурный анализ (**PCA**) кристаллов **1**—**4** осуществляли по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λ Mo, графитовый монохроматор, ω -сканирование).

Уточнение структур выполняли с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PCверсия) [11–14].

Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1, основные геометрические параметры изученных комплексов — в табл. 2–5. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2013552–2013555).

Синтез комплексов

Синтез ${[Zn_3(\mu-OH_2)_2(\mu-OCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2][\mu-O(CH_2CH_2)_2O]]} \cdot 3O(CH_2CH_2)_2O_n$ (1). К монокристаллам (0.3 г, 1.36 ммоль) водного ацетата цинка добавляли избыток (0.3 мл, 4 ммоль) трифторуксусной кислоты. Полученную смесь растворяли в 20 мл 1,4-диоксана и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Раствор концентрировали в токе аргона до 5 мл и выдерживали 2 сут в холодильнике при 5°С. Образовавшиеся при этом крупные бесцветные кристаллы комплекса **1** отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно бензолом (10 мл), холодным гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 81% (0.53 г).

	С	Н
Найдено, %:	25.34;	2.88.
Для C ₂₈ H ₄₀ F ₁₈ O ₂₄ Zn ₃		
вычислено, %:	25.89;	3.10.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3181 сл. ш, 3974 сл, 2873 сл, 1685 с, 1637 ср, 1590 сл, 1460 ср, 1377 сл, 1301 сл, 1258 сл, 1190 с, 1144 с, 1112 с, 1080 с, 1043 ср, 896 сл, 867 с, 830 ср, 796 с, 721 с, 609 с, 523 ср, 463 сл.

Синтез $[Ni_2(\mu - OH_2)(\mu OOCCF_3)_2(OOCCF_3)_2(OH_2)_2(O(CH_2CH_2)_2O)]_2[\mu-$ **О(CH₂CH₂)₂O)] · 5О(CH₂CH₂)₂O (2).** К монокристаллам (0.3 г. 1.12 ммоль) водного ацетата никеля добавляли избыток (0.3 мл, 4 ммоль) трифторуксусной кислоты. Полученную смесь растворяли в 20 мл 1,4-диоксана и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Раствор концентрировали в токе аргона до 5 мл и выдерживали 2 сут в холодильнике при 5°С. Образовавшиеся при этом крупные зеленые кристаллы комплекса 2 отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно бензолом (10 мл), холодным гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 89% (0.52 г).

	С	Н
Найдено, %:	30.04;	4.12.
Для C ₄₈ H ₇₆ F ₂₄ Ni ₄ O ₃₈		
вычислено, %:	29.54;	3.92.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3199 сл. ш, 2930 сл, 1784 сл, 1686 с, 1595 сл, 1461 ср, 1377 сл, 1300 сл, 1258 сл, 1191 с, 1144 с, 1112 с, 1080 с, 1043 ср, 895 сл, 865 с, 851 ср, 834 ср, 794 с, 723 с, 610 ср, 523 ср, 476 ср.

Синтез ${Ni(OOCCF_3)_2(OH_2)_4}$ · $[O(CH_2CH_2)_2O]_n$ (3). К монокристаллам водного ацетата никеля (0.5 г, 2 ммоль) добавляли 0.3 мл (4 ммоль) трифторуксусной кислоты и 5 мл диоксана. Полученный зеленый раствор оставляли в открытой колбе в вытяжном шкафу. Образовавшиеся через 5 сут зеленые монокристаллы комплекса 3 промывали последовательно холодным

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЦИНКА

Параметр	1	2	3	4
CCDC	2013552	2013553	2013554	2013555
Брутто-формула	$C_{28}H_{40}F_{18}O_{24}Zn_3$	C ₄₈ H ₇₆ F ₂₄ Ni ₄ O ₃₈	$C_8H_{16}F_6NiO_{10}$	$C_{16}H_{18}F_{12}Mn_2O_{13}$
М. м.	1298.71	1951.92	444.92	756.18
Цвет	Бесцветный	Зеленый	Зеленый	Бесцветный
<i>Т</i> , К	150(2)	150(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	Р	<i>P</i> 2(1)/c	Р	P2(1)/n
<i>a</i> , Å	10.0507(7)	15.271(2)	4.83430(10)	9.6873(3)
<i>b</i> , Å	10.0801(7)	10.9510(16)	7.7351(2)	28.6691(9)
<i>c</i> , Å	12.8001(9)	23.119(3)	10.7507(4)	10.9073(3
α, град	93.326(2)	90	79.6682(12)	90
β, град	100.252(8)	98.185(5)	88.5112(13)	116.2930(10)
ү, град	103.765(2)	90	77.7672(10)	90
<i>V</i> , Å ³	1195.57(14)	3826.9(9)	386.481(19)	2715.84(14)
Ζ	1	4	1	4
$d_{\rm pacy},$ мг/м ³	1.804	1.694	1.912	1.849
μ, мм ⁻¹	1.642	1.116	1.373	1.072
<i>F</i> (000)	652	1992	226	1504
Размеры кристалла, мм	$0.24 \times 0.22 \times 0.20$	$0.26 \times 0.24 \times 0.22$	$0.26 \times 0.24 \times 0.22$	$0.22\times0.20\times0.18$
heta-область сканирования,	2.50-30.00	2.44-30.57	3.85-29.99	2.20-30.00
град				
Интервалы индексов	$-14 \le h \le 14,$	$-20 \le h \le 18,$	$-6 \le h \le 6,$	$-13 \le h \le 13,$
отражении	$-14 \le k \le 14,$ $-17 \le l \le 18$	$-14 \le k \le 14,$ $-30 \le l \le 30$	$-10 \le k \le 10$, $-10 \le l \le 15$	$-40 \le k \le 40,$ $-15 \le l \le 14$
Число отражений	14362	5509	3280	34338
Число независимых отра-	$6901 [R_{int} = 0.0397]$	$2747 [R_{int} = 0.0117]$	$2106 [R_{int} = 0.0135]$	$7912 [R_{int} = 0.0364]$
жений	eyer [rim eresy]			
GOOF	1.034	1.079	0.983	1.023
$R[I \ge 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0433,	R1 = 0.0970,	R1 = 0.0288,	R1 = 0.0474,
	wR2 = 0.1152	wR2 = 0.2690	wR2 = 0.0784	wR2 = 0.11143
<i>R</i> (по всем рефлексам)	R1 = 0.0480,	R1 = 0.0995,	R1 = 0.0293,	R1 = 0.0618,
	wR2 = 0.1189	wR2 = 0.2728	wR2 = 0.0789	wR2 = 0.1186
max/min пики электрон-	1.182 и —0.909	0.900 и -0.570	0.939 и -0.631	0.799 и —0.585
ной плотности, е Å ⁻³				

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов 1-4

бензолом (10 мл), гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 83% (0.73 г).

	С	Н
Найдено, %:	21.66;	3.71.
Для C ₈ H ₁₆ NiF ₆ O ₁₀		
вычислено, %:	21.60;	3.62.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3120 ср. ш, 1661 с, 1526 сл, 1448 ср, 1295 сл, 1188 с, 1141 с, 988 сл, 857 ср, 794 с, 724 с, 606 ср, 517 ср, 500 сл, 468 сл. Синтез { $[Mn_2(\mu-OOCCF_3)_3(OOCCF_3)(OH_2)][\mu$ -O(CH₂CH₂)₂O]₂}_n (4). К монокристаллам (0.3 г, 1.22 ммоль) водного ацетата марганца добавляли избыток (0.3 мл, 4 ммоль) трифторуксусной кислоты. Полученную смесь растворяли в 20 мл 1,4диоксана и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Раствор концентрировали в токе аргона до 5 мл и выдерживали 2 сут в холодильнике при 5°С. Образовавшиеся при этом крупные зеленые кристаллы комплекса **4** отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последова-

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	d, Å
Zn(1)-O(4)#1	2.0719(16)	Zn(1)-O(4)	2.0719(16)
Zn(1)-O(2)#1	2.0836(16)	Zn(1)–O(2)	2.0836(16)
Zn(1) - O(1)	2.1318(14)	Zn(1)-O(1)#1	2.1318(14)
Zn(1)-Zn(2)	3.6490(3)	Zn(2)–O(8)	2.0272(17)
Zn(2)-O(5)	2.0562(16)	Zn(2)-O(3)	2.0647(16)
Zn(2)–O(6)	2.0735(16)	Zn(2)-O(9)	2.1423(14)
Zn(2)–O(1)	2.1758(14)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(4)#1Zn(1)O(4)	180.0	O(4)#1Zn(1)O(2)#1	89.85(7)
O(4)Zn(1)O(2)#1	90.15(7)	O(4)#1Zn(1)O(2)	90.15(7)
O(4)Zn(1)O(2)	89.85(7)	O(2)#1Zn(1)O(2)	180.0
O(4)#1Zn(1)O(1)	85.34(6)	O(4)Zn(1)O(1)	94.66(6)
O(2)#1Zn(1)O(1)	89.98(6)	O(2)Zn(1)O(1)	90.02(6)
O(4)#1Zn(1)O(1)#1	94.66(6)	O(4)Zn(1)O(1)#1	85.34(6)
O(2)#1Zn(1)O(1)#1	90.02(6)	O(2)Zn(1)O(1)#1	89.98(6)
O(1)Zn(1)O(1)#1	180.0	O(4)#1Zn(1)Zn(2)	111.84(4)
O(4)Zn(1)Zn(2)	68.16(4)	O(2)#1Zn(1)Zn(2)	107.79(4)
O(2)Zn(1)Zn(2)	72.21(4)	O(1)Zn(1)Zn(2)	32.47(4)
O(1)#1Zn(1)Zn(2)	147.53(4)	O(8)Zn(2)O(5)	88.47(7)
O(8)Zn(2)O(3)	177.04(7)	O(5)Zn(2)O(3)	91.50(7)
O(8)Zn(2)O(6)	90.84(7)	O(5)Zn(2)O(6)	175.79(6)
O(3)Zn(2)O(6)	88.97(7)	O(8)Zn(2)O(9)	87.53(7)
O(5)Zn(2)O(9)	90.58(6)	O(3)Zn(2)O(9)	89.52(6)
O(6)Zn(2)O(9)	85.24(6)	O(8)Zn(2)O(1)	93.23(7)
O(5)Zn(2)O(1)	92.91(6)	O(3)Zn(2)O(1)	89.72(6)
O(6)Zn(2)O(1)	91.28(6)	O(9)Zn(2)O(1)	176.45(6)
O(8)Zn(2)Zn(1)	114.78(5)	O(5)Zn(2)Zn(1)	71.36(4)
O(3)Zn(2)Zn(1)	67.97(4)	O(6)Zn(2)Zn(1)	112.65(4)
O(9)Zn(2)Zn(1)	150.05(4)	O(1)Zn(2)Zn(1)	31.74(4)
Zn(1)O(1)Zn(2)	115.79(6)		

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 1

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 x + 1, y + 1, z.

тельно бензолом (10 мл), холодным гексаном (10 мл) и сушили в токе аргона. Выход 79% (0.36 г).

	С	Н
Найдено, %:	25.10;	2.88.
Для C ₁₆ H ₁₈ F ₁₂ Mn ₂ O ₁₃		
вычислено, %:	25.41;	3.00.

ИК-спектр (v, см⁻¹): 3230 сл. ш, 2938 сл, 1713 с, 1683 с, 1641 с, 1641 ср, 1464 ср, 1443 ср, 1376 сл, 1303 сл, 1262 сл, 1197 с, 1153 с, 1137 с, 1105 с, 1090 с, 1041 ср, 894 ср, 873 с, 841 с, 860 с, 795 с, 718 с, 607 с, 521 ср, 467 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что добавление к монокристаллам водного ацетата цинка избытка трифторуксусной кислоты с последующим кипячением в течение 1 ч в диоксане и частичным удалением растворителя приводит к образованию бесцветного 2D-КП $\{[Zn_3(\mu-OH_2)_2(\mu-OOCCF_3)_4(OOCCF_3)_2(OH_2)_2] [\mu-O(CH_2CH_2)_2O]] \cdot 3O(CH_2CH_2)_2O_n$ (1) с выходом 81%. По данным PCA, в центросимметричном соединении 1 (рис. 1, табл. 1, 2) три атома металла находятся на одной линии (М...М 3.6490(3) Å) и соединены попарно двумя трифторацетатными мостиками (Zn(1)–O 2.0719(16), 2.0836(16) Å;
Связь	$d, \mathrm{\AA}$	Связь	d, Å
Ni(1)-O(4)	2.017(5)	Ni(1)-O(1)	2.030(5)
Ni(1)-O(12)	2.045(5)	Ni(1)–O(6)	2.060(5)
Ni(1)-O(1)	2.073(5)	Ni(1)-O(10)	2.094(5)
Ni(1)-Ni(3)	3.5386(13)	Ni(3)–O(3)	2.036(5)
Ni(3)–O(5)	2.032(6)	Ni(3)–O(8)	2.043(5)
Ni(3)–O(14)	2.056(5)	Ni(3)–O(1)	2.072(5)
Ni(3)–O(13)	2.110(5)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(4)Ni(1)O(1)	93.8(2)	O(4)Ni(1)O(12)	87.4(2)
O(1)Ni(1)O(12)	176.8(2)	O(4)Ni(1)O(6)	171.7(2)
O(1)Ni(1)O(6)	91.2(2)	O(12)Ni(1)O(6)	87.2(2)
O(4)Ni(1)O(1)	95.0(2)	O(1)Ni(1)O(1)	90.4(2)
O(12)Ni(1)O(1)	92.5(2)	O(6)Ni(1)O(1)	91.6(2)
O(4)Ni(1)O(10)	85.9(2)	O(1)Ni(1)O(10)	88.3(2)
O(12)Ni(1)O(10)	88.9(2)	O(6)Ni(1)O(10)	87.6(2)
O(1)Ni(1)O(10)	178.4(2)	O(4)Ni(1)Ni(3)	72.30(15)
O(1)Ni(1)Ni(3)	71.05(14)	O(12)Ni(1)Ni(3)	112.12(16)
O(6)Ni(1)Ni(3)	115.67(16)	O(1)Ni(1)Ni(3)	31.37(13)
O(10)Ni(1)Ni(3)	148.34(15)	O(3)Ni(3)O(5)	93.2(2)
O(3)Ni(3)O(8)	173.6(2)	O(5)Ni(3)O(8)	89.7(2)
O(3)Ni(3)O(14)	88.9(2)	O(5)Ni(3)O(14)	175.8(2)
O(8)Ni(3)O(14)	87.9(2)	O(3)Ni(3)O(1)	94.2(2)
O(5)Ni(3)O(1)	90.1(2)	O(8)Ni(3)O(1)	91.5(2)
O(14)Ni(3)O(1)	93.4(2)	O(3)Ni(3)O(13)	90.4(2)
O(5)Ni(3)O(13)	87.4(2)	O(8)Ni(3)O(13)	84.0(2)
O(14)Ni(3)O(13)	88.9(2)	O(1)Ni(3)O(13)	174.9(2)
O(3)Ni(3)Ni(1)	71.26(14)	O(5)Ni(3)Ni(1)	70.91(16)
O(8)Ni(3)Ni(1)	115.13(15)	O(14)Ni(3) Ni(1)	113.27(15)
O(1)Ni(3)Ni(1)	31.40(13)	O(13)Ni(3)Ni(1)	150.15(15)
Ni(3)O(1)Ni(1)	117.2(2)		

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 2

Zn(2)-O 2.0562(16), 2.0647(16) Å), а также мостиковой молекулой воды (Zn(1)-O(1) 2.1318(14) Å, Zn(2)-O(1) 2.1758(14) Å). Каждый атом цинка (Zn^{2+}, d^{10}) в рассматриваемом комплексе имеет искаженное октаэдрическое окружение, которое для периферийного атома Zn(2) дополнено атомом кислорода концевого карбоксилат-аниона (Zn(2)-O(6) 2.0735(16) Å), атомами кислорода координированных молекул воды (Zn(2)-O(8) 2.0272(17) Å) и диоксана (Zn(2)–O(9) 2.1423(14) Å). Последний связывает трехъядерные комплексы Zn₃ в зигзагообразный 1D-полимер, в котором все металлсодержащие фрагменты параллельны и лежат в одной плоскости, расстояние между ближайшими атомами цинка составляет 6.644 Å, угол между линиями $Zn_3/O_{2(dioxane)} - 11^\circ$.

В комплексе 1 мостиковая молекула воды образует короткую внутримолекулярную BC с атомом кислорода концевого аниона OOCCF₃ (O(1)...O(7) 2.589 Å) и атомом кислорода сольватной молекулы диоксана (O(1)...O(12) 2.705 Å), второй атом кислорода которой связан с мостиковой водой второго металлсодержащего 1D-полимера, увеличивая его размерность до 2D.

Две другие сольватные молекулы диоксана также являются формально мостиковыми между соседними полимерами в результате образования межмолекулярных ВС с концевыми молекулами воды (O(8)...O(10) 2.687 Å, O(8)...O(11) 2.652 Å) (рис. 1, 2).

Аналогичная реакция обмена мостиковых карбоксилат-анионов в кипящем диоксане

	······································		
Связь	$d, \mathrm{\AA}$	Связь	<i>d</i> , Å
Ni(1)-O(3)#1	2.0338(10)	Ni(1)-O(3)	2.0338(10)
Ni(1)-O(4)	2.0675(10)	Ni(1)-O(4)#1	2.0675(10)
Ni(1)-O(1)	2.0863(10)	Ni(1)-O(1)#1	2.0863(10)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(3)#1Ni(1)O(3)	180.00(3)	O(3)#1Ni(1)O(4)	87.68(4)
O(3)Ni(1)O(4)	92.32(4)	O(3)#1Ni(1)O(4)#1	92.32(4)
O(3)Ni(1)O(4)#1	87.68(4)	O(4)Ni(1)O(4)#1	179.999(1)
O(3)#1Ni(1)O(1)	94.24(4)	O(3)Ni(1)O(1)	85.76(4)
O(4)Ni(1)O(1)	89.49(4)	O(4)#1Ni(1)O(1)	90.51(4)
O(3)#1Ni(1)O(1)#1	85.76(4)	O(3)Ni(1)O(1)#1	94.24(4)
O(4)Ni(1)O(1)#1	90.51(4)	O(4)#1Ni(1)O(1)#1	89.49(4)
O(1)Ni(1)O(1)#1	180.0	C(2)O(1)Ni(1)	125.60(9)

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 3

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 x, y, z + 1.

Габлица 5. Основные дл	ины связей и валентные	углы в комплексе 4
------------------------	------------------------	--------------------

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Mn(1)–O(7)	2.1142(18)	Mn(1)–O(3)	2.1241(19)
Mn(1)–O(1)	2.1365(19)	Mn(1)–O(5)	2.1405(18)
Mn(1)–O(9)	2.2198(17)	Mn(1)–O(10)	2.2774(17)
Mn(1)-Mn(2)	4.2487(5)	Mn(2)–O(2)	2.113(2)
Mn(2)–O(6)	2.1152(18)	Mn(2)–O(4)	2.1261(19)
Mn(2)–O(13)	2.170(2)	Mn(2)–O(11)	2.2321(18)
Mn(2)–O(12)	2.2400(18)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(7)Mn(1)O(3)	92.29(8)	O(7)Mn(1)O(1)	92.08(8)
O(3)Mn(1)O(1)	109.73(8)	O(7)Mn(1)O(5)	174.52(7)
O(3)Mn(1)O(5)	90.39(9)	O(1)Mn(1)O(5)	91.51(9)
O(7)Mn(1)O(9)	90.15(7)	O(3)Mn(1)O(9)	164.76(7)
O(1)Mn(1)O(9)	85.20(8)	O(5)Mn(1)O(9)	86.02(7)
O(7)Mn(1)O(10)	89.48(7)	O(3)Mn(1)O(10)	84.40(7)
O(1)Mn(1)O(10)	165.70(8)	O(5)Mn(1)O(10)	86.03(7)
O(9)Mn(1)O(10)	80.58(7)	O(7)Mn(1)Mn(2)	121.03(5)
O(3)Mn(1)Mn(2)	57.82(5)	O(1)Mn(1)Mn(2)	60.62(6)
O(5)Mn(1)Mn(2)	64.40(5)	O(9)Mn(1)Mn(2)	132.20(5)
O(10)Mn(1)Mn(2)	129.65(4)	O(2)Mn(2)O(6)	98.47(8)
O(2)Mn(2)O(4)	98.86(10)	O(6)Mn(2)O(4)	99.60(8)
O(2)Mn(2)O(13)	83.56(10)	O(6)Mn(2)O(13)	175.33(8)
O(4)Mn(2)O(13)	84.19(10)	O(2)Mn(2)O(11)	89.54(8)
O(6)Mn(2)O(11)	86.58(7)	O(4)Mn(2)O(11)	168.66(8)
O(13)Mn(2)O(11)	89.23(9)	O(2)Mn(2)O(12)	170.65(7)
O(6)Mn(2)O(12)	87.03(7)	O(4)Mn(2)O(12)	87.60(8)
O(13)Mn(2)O(12)	90.41(9)	O(11)Mn(2)O(12)	83.21(7)
O(2)Mn(2)Mn(1)	61.83(6)	O(6)Mn(2)Mn(1)	59.03(5)
O(4)Mn(2)Mn(1)	63.34(5)	O(13)Mn(2)Mn(1)	125.48(6)
O(11)Mn(2)Mn(1)	127.82(6)	O(12)Mn(2)Mn(1)	127.46(5)



Рис. 1. Независимая часть полимера 1.



Рис. 2. Фрагмент упаковки полимерных молекул **1** в кристалле (цвета атомов: желтые – цинк, красные – кислород, серые – углерод), атомы фтора для ясности не показаны.

наблюдается и для водного ацетата никеля, приводя к образованию с выходом 89% зеленых монокристаллов полимера $\{[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-OOCCF_3)_2(OOCCF_3)_2(OH_2)_2(O(CH_2CH_2)_2O)]_2[\mu-O(CH_2CH_2)_2O]] \cdot 5O(CH_2CH_2)_2O_{n}(2).$ В КП 2, согласно данным РСА (табл. 1, 3), в каждом из двух димеров Ni₂ атомы металла (Ni²⁺, d^8) находятся на несвязывающем расстоянии металл-металл длиной 3.5388(13) Å и соединены мостиковой молекулой воды (Ni(1)–O(1) 2.075(5) Å,



Рис. 3. Независимая часть молекулы 2.

Ni(2)-O(1) 2.073(5) Å) и двумя мостиковыми трифторацетат-анионами (Ni(1)-µ-ОООССЕЗ 2.018(5), 2.028(5) Å, Ni(2)-μ-O_{OOCCE}, 2.035(5), 2.031(6) Å). Кажлый атом металла имеет искаженное октаэлрическое окружение, дополненное атомами кислорода концевого карбоксилат-аниона (Ni(1)-O(6) 2.061(5) Å, Ni(2)–O(8) 2.043(5) Å) и молекул воды (Ni(1)-O(12) 2.043(5) Å, Ni(2)-O(14) 2.056(5) Å) (рис. 3). При этом атом Ni(2) также связан с атомом кислорода O(13) диоксана, расположенного в центре симметрии и являющегося мостиковым, с образованием тетраядерного комплекса Ni₄ (Ni(2)–O(13) 2.110(5) Å), а атом Ni(1) – с атомом кислорода концевой молекулы диоксана (Ni(1)–O(10) 2.095(5) Å) (рис. 4). В димере Ni₂ присутствуют внутримолекулярные ВС между атомами водорода мостиковой молекулы воды и атомами кислорода концевых анионов (O(1)...O(7) 2.560 Å, O(1)...O(9) 2.558 Å) (рис. 3).

Атомы водорода координированных молекул воды образуют межмолекулярные BC: в случае молекулы O(12) с атомами кислорода двух сольватных молекул растворителя (O(12)...O(15) 2.715 Å, O(12)...O(18) 2.735 Å), в случае молекулы O(14) с атомами кислорода концевого и сольватного диоксана (O(14)...O(11) 2.708 Å, O(14)...O(19) 2.831 Å), образуя тем самым 2D-полимер (рис. 5).

Необходимо отметить, что ранее в аналогичной реакции для кобальта(II) (Co^{2+}, d^7) синтезирован 2D-КП $\{Co_3(\mu\text{-OOCCF}_3)_4(\mu\text{-OH}_2)_2(OOCCF_3)_2[O(CH_2CH_2)_2O]_2(OH_2)_2\} \cdot (OOCCF_3)_2 \cdot [O(CH_2CH_2)_2O]_2$ (Co...Co 3.6374 Å) [15], а кипячение Со(ООССГ₃)₂(H₂O)₄ (получали растворением СоО в горячей НООСГ₃) с кислотой и ее ангидридом (10:1) в диоксане дает полимер [Со₃(µ- $OOCCF_{3}_{4}(\mu-H_{2}O)_{2}(OOCCF_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}(C_{4}H_{8}O_{2})]$ · 2С₄H₈O₂(Со...Со 3.632 Å) [16], причем основой таких комплексов является металлофрагмент Соз. Структурно охарактеризованные безводные трифторацетаты с металлоостовом М₃ - М₃(µ- $OOCCF_3)_6[O(H)OCCF_3]_6 \cdot HOOCCF_3 (M = Ni (Ni...Ni 4.100, 4.132 Å; Co...Co 4.161, 4.164 Å) - of$ разуются при взаимодействии моноядерных $M(OOCCF_3)_2(OH_2)_4$ с ангидридом трифторуксусной кислоты с последующим выдерживанием над Р₄О₁₀ в течение 5 сут и перекристаллизацией из безводной HOOCCF₃. Исходя из Zn(OOC-СF₃)₂(OH₂)₂ выделены монокристаллы 1D-КП $\{[Zn_2(\mu - OOCCF_3)_3(O(H)OCCF_3)_2](\mu - OOCCF_3)\}_n$ (Zn...Zn 3.728 Å), а комплексы М₃(µ-ООССF₃)₄(µ- OH_2)₂[OOCCF₃]₄(OH₂)₄ · 2HOOCCF₃ (Ni...Ni 3.506 Å, Co...Co 3.533 Å) получены в результате аналогичной процедуры, но при растворении в безводной кислоте [17, 18].

Реакция монокристаллов Ni(OOCMe)₂(OH₂)₄ с 2 молями трифторуксусной кислоты с последующим растворением в 1,4-диоксане приводит к обмену анионов с образованием при комнатной температуре моноядерного комплекса Ni(OOCCF₃)₂(OH₂)₄ · [O(CH₂CH₂)₂O] (**3**, выход 83%), изоструктурного полученному ранее комплексу кобальта(II) [15] (табл. 1, 4, рис. 6).



Рис. 4. Строение молекулы комплекса 2.



Рис. 5. Фрагмент упаковки молекул соединения **2** в кристалле. Атомы фтора CF₃-заместителей для ясности не показаны (цвета атомов: никель – зеленый, кислород – красный, углерод – серый).

Таким образом, в отличие от кипячения в диоксане, когда часть молекул воды удаляется в результате испарения азеотропной смеси вода—растворитель, при комнатной температуре происходит лишь обмен анионов с сохранением всех молекул воды в комплексе.

И, наконец, реакция водного ацетата марганца(II) с трифторуксусной кислотой в кипя-

УВАРОВА, НЕФЕДОВ



Рис. 6. Фрагмент упаковки комплекса **3** в кристалле. Длины связей и ВС: Ni–O(1) 2.0863(10) Å, Ni–O_w 2.0338(10), 2.0675(10) Å, O(3)...O(2) 2.699 Å, O(3)...O(4) 2.841 Å, O(3)...O(1) 2.804 Å, O(4)...O(1) 2.742 Å, O(4)...O(5) 2.740 Å.

щем диоксане дает полимер $\{[Mn_2(\mu OOCCF_3)_3(OOCCF_3)(OH_2)][\mu - O(CH_2CH_2)_2O]_2\}_n$ (4) с выходом 79%. По-видимому, из-за того, что атом марганца(II) (Mn^{2+} , d^5) является наиболее электронодефицитным из рассматриваемой серии комплексов с 3d-металлами, по данным PCA (табл. 1, 5), в биядерном металлофрагменте два атома металла расположены на несвязывающем расстоянии Mn...Mn длиной 4.2487(5) Å и соединены тремя ООССГ₃-мостиками (Mn(1)-µ-О_{ооссг₃} 2.1241(19)–2.2198(17) Å, Мп(2)–µ-О_{ооссг₃} 2.113(2)–2.1261(19) Å). Длины связей атомов кислорода мостиков с атомом Mn(2) заметно укорочены по сравнению с Mn(1)-µ-О_{ООССЕ3} из-за асимметрии лигандного окружения: атом Mn(1) связан с атомами кислорода двух координированных молекул диоксана (Mn(1)–O(9) 2.2198(17) Å, Mn(1)-O(10) 2.2774(17) Å) и атомом кислорода концевого карбоксилат-аниона (Mn(1)-O(7) 2.1142(18) Å), а атом Mn(2) – с атомами кислорода двух диоксанов (Mn(2)-O(11) 2.2321(18) Å, Mn(2)-O(12) 2.2400(18) Å) и молекулы воды (Mn(2)–O(13) 2.170(2) Å) (рис. 7).

Такие биядерные молекулы образуют 2D-полимер, профиль которого формально "трапецеидальный меандр" (рис. 8, 9). В полимере каждый атом металла связан с двумя молекулами диоксана, и расстояние между ближайшими атомами, параллельно расположенными и лежащими в одной плоскости димеров, составляет: Mn(1)...Mn(1) 6.960 Å, Mn(1)...Mn(2) 7.037 Å, Mn(2)...Mn(2A) 7.139 Å, Mn(2)...Mn(2B) 6.971 Å (рис. 8). В кристалле такие меандры оказываются параллельными и встроенными один в другой за счет образования коротких BC атомов водорода концевой молекулы воды и атомов кислорода концевого и мостикового анионов (O(13)...O(8A) 2.606 Å, O(13)...O(2A) 2.854 Å), что приводит к достаточно короткому расстоянию между атомами Mn(2)...Mn(2A) 5.538 Å (рис. 9, 10).

Отметим, что безводные 1D-КП трифторацетатов марганца(II) [Mn(thf)₂(μ -OOCCF₃)₂]_n и {[Mn₂(μ -OOCCF₃)₃(thf)₄](μ -OOCCF₃)_n (Mn...Mn 4.370 Å) получены при взаимодействии металлического марганца или Mn₂(CO)₁₀ с ангидридом трифторуксусной кислоты в ТГФ, а 1D-КП {[Mn(μ -OOCCF₃)₂{O(H)OCCF₃}₂](μ -OOCCF₃)₂}_n (Mn...Mn 4.749 Å) – реакцией дихлорида марганца с безводной кислотой при 82°C в течение 2 сут [19, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что в зависимости от природы переходного металла трифторацетаты переходных металлов в кипящем бидентатном 1,4-диоксане образуют полимеры различной размерности, формирующиеся как за счет молекулы растворителя, так и за счет образования межмолекулярных ВС. При этом кипячение в диоксане приводит лишь к частичному



Рис. 7. Независимая часть молекулы комплекса 4.



Рис. 8. Строение 2D-полимера, образованного молекулами комплекса **4.** Атомы фтора CF₃-заместителей для ясности не показаны (цвета атомов: марганец – фиолетовый, кислород – красный, углерод – серый).



Рис. 9. Профиль 3D-полимера, образованного молекулами комплекса **4** в кристалле. Атомы фтора CF₃-заместителей для ясности не показаны (цвета атомов: марганец — фиолетовый, кислород — красный, углерод — серый).



Рис. 10. Межмолекулярные ВС в полимере 4.

748

749

удалению молекул воды, содержащихся в исходных ацетатах (из-за образования азеотропной смеси растворитель—вода, кипящей при более низкой температуре, чем чистый растворитель), в отличие от известных аналогичных реакций при комнатной температуре, в которых наблюдается лишь обмен аниона слабой кислоты на сильную [18, 20– 22]. Заметим, что в тех же реакциях в случае карбоксилатов меди(II) образуются соединения $Cu_2(OOCR)_4[O(CH_2CH_2)_2O]_2 (R = Me, Bu^t, CF_3), не$ содержащие молекул воды, строение которых определяется природой заместителя R в анионе [23].

Необходимо отметить, что, по данным ССDС, известно лишь несколько трифторацетатных комплексов кобальта(II) с координированным диоксаном, для остальных 3*d*-металлов соединения как с сольватным, так и со связанным с металлом диоксаном не получены [15, 16, 24]. Соединения этого типа неизвестны также для простейших карбоксилатов с R = Me, Bu^t , Ph, что и будет предметом наших дальнейших исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

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. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 493 p.
- 2. *Mehrotra R.C., Bohra R.* Metal carboxylates. London: Acad. Press, 1983. 396 p.
- Becht M., Gerfin T., Dahmen K.-H. // Helv. Chim. Acta. 1994. V. 77. P. 1288. https://doi.org/10.1002/hlca.19940770511
- Pratt R.C., Mirica L.M., Stack T.D.P. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 8030. https://doi.org/10.1021/ic048904z

- Tomkowicz Z., Ostrovsky S., Foro S. et al. // Inorg.Chem. 2012. V. 51. P. https://doi.org/6046 10.1021/ic202529p
- Mikhalitsyna E.A., Tyurin V.S., Nefedov S.E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 36. P. 5979. https://doi.org/10.1002/ejic.201200868
- Hiroto S., Furukawa K., Shinokubo H., Osuka A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. 128. P. 12380. https://doi.org/10.1021/ja062654z
- Sinelshchikova A.A., Nefedov S.E., Enakieva Yu.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 999. https://doi.org/10.1021/ic302257g
- 9. Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Сидоров А.А., Фомина И.Г. // Рос. хим. журнал. 2004. Т. 48. № 1. С. 49.
- 10. Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э., Фишер М. Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 1. 487 с.
- 11. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
- 12. SAINT: Area-Detector Integration Sofware. Bruker: Madison, 603 Wisconsin, USA, 2012.
- 13. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, 1997.
- 14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 608. https://doi.org/10.1134/S1070328420090079
- Calvo-Perez V, Ostrovsky S., Vega A. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 64410. https://doi.org/1021/ic0513610
- Tokareva A.O., Tereshchenko D.S., Boltalin A.I. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. P. 691. https://doi.org/10.1134/S1070328406090077
- Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 647. https://doi.org/10.1134/S107032841610002X
- Calderazzo F., Englert U., Pampaloni G. et al. // Can. J. Chem. 2001. V. 79. P. 495. https://doi.org/10.1139/cjc-79-5-6-495
- Guntlin C.P., Tanja Zund, Kravchyk K.V. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 7383. https://doi.org/10.1039/C7TA00862G
- Dhanapala B.D., Mannino N.A., Mendoza L.M. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 1420. https://doi.org/10.1039/C6DT04152C
- Olejnik Z., Lis T. // Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V. 56. P. 1310. https://doi.org/10.1107/S0108270100011215
- Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. https://doi.org.10.31857/S0132344X21060086
- 24. CSD, version 5.42 (November 2020).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.149

ВЛИЯНИЕ КРУТИЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН

© 2021 г. П. Н. Дьячков^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: p_dyachkov@rambler.ru Поступила в редакцию 27.12.2020 г. После доработки 22.01.2021 г. Принята к публикации 25.01.2021 г.

Методом квантовой химии (неэмпирический метод симметризованных присоединенных цилиндрических волн) изучено изменение зонной структуры углеродных нанотрубок под действием их скручивания вокруг своей оси. Рассчитано влияние крутильных мод на электронные свойства нехиральных и хиральных полупроводниковых, металлических и квазиметаллических нанотрубок. Установлено, что из-за пересечения разных дисперсионных кривых скручивание хиральных трубок приводит к сложным зависимостям оптических щелей от амплитуды крутильной моды. В полупроводниковых нехиральных трубках типа "зигзаг" зонная структура и ширина запрещенной зоны устойчивы по отношению к крутильным модам. Скручивание трубок типа "кресло" приводит к быстрому образованию и росту ширины запрещенной зоны. В хиральных и нехиральных металлических и квазиметаллических нанотрубках оптическая щель возрастает независимо от направления скручивания трубки, а в полупроводниковых зависит от него. Результаты могут быть использованы для дизайна элементов наноэлектромеханических систем на углеродных нанотрубках.

Ключевые слова: моделирование, зонная структура, электромеханические свойства, крутильные моды **DOI:** 10.31857/S0044457X21060088

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию электромеханических свойств углеродных нанотрубок. Однослойные нанотрубки представляют собой цилиндрические молекулы, которые можно рассматривать как результат сворачивания графеновых лент [1, 2]. Их геометрия может быть определена двумя положительными целыми числами (n_1, n_2) , где $n_1 \ge n_2 \ge 0$, или диаметром d и углом хиральности θ . Нанотрубки (n, n) и (n, 0) обладают инверсионной симметрией и нехиральны, для других трубок характерна правая или левая винтовая ось, т.е. они хиральные. Индексы хиральности определяют электронную зонную структуру нанотрубок. В зависимости от диаметра и хиральности нанотрубки обладают металлическими или полупроводниковыми свойствами и потому находят применение в электронных устройствах нанометрового масштаба. Они имеют низкую плотность, сверхмалое поперечное сечение и могут быть бездефектными [3-6]. Углеродные нанотрубки по отношению к их диаметру являются самыми жесткими и прочными пружинами [7, 8], но, если нанотрубку скручивать

вокруг оси, ее электронные свойства меняются. Скручивая нанотрубки, можно открывать запрещенные электронные зоны в металлических нанотрубках и варьировать запрешенные зоны в полупроводниковых нанотрубках [9-13]. Эксперименты с атомно-силовыми микроскопами обнаруживают линейные электромеханические отклики на крутильные моды [14] в нанотрубках. Трубки действуют как транзисторы, способные регистрировать собственные деформации, что указывает на возможности их использования в качестве основных элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС), которые представляют собой устройства, сочетающие электрические и механические степени свободы углеродных нанотрубок [5, 6]. В качестве примеров можно привести электромеханические резонаторы на нанотрубках, сверхчувствительные датчики силы и массы атомарного масштаба и радиоустройства на нанотрубках [6, 10].

Поскольку в НЭМС используются электронные и механические степени свободы материала, очень важно знать, как изменяются зонные структуры при деформациях нанотрубки. Перво-

начально было проанализировано влияние малых крутильных деформаций на возмущение запрешенной зоны нанотрубок с помошью простого π-электронного подхода Хюккеля [11–14]. Позднее для повышения точности расчетов были проведены исследования, основанные на методе сильной связи и расширенном методе Хюккеля [12, 15, 16]. С использованием этого же полуэмпирического гамильтониана были изучены изменения локальной плотности состояний энергетических щелей при скручивании кластера, содержащего около тысячи атомов углерода, расположенных в структуре типа кресло (6, 6) [17, 18]. На сегодняшний день опубликовано несколько неэмпирических расчетов влияния крутильных деформаций на электронные свойства нанотрубок, в которых для нехиральных трубок типа кресло (n, n) с *n* от 6 до 25 [19] и для нескольких хиральных трубок [20, 21) рассчитаны изменения ширины только минимальной шели в запрешенной зоне и плотности состояний вблизи этой щели в зависимости от амплитуды крутильной деформации, а информация о возмущении всей зонной структуры отсутствует.

Целью данной работы является восполнение этого пробела, а именно определение отклика всей зонной структуры хиральных и нехиральных нанотрубок на крутильные моды. Для этого мы применим метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, подробно описанный в предыдущих публикациях [2, 22, 23]. В связи с практическим применением нанотрубок в НЭМС получение количественной информации об изменениях электронной структуры нанотрубок при скручивании становится все более актуальным.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Структуру любой нанотрубки можно определить, располагая только два ближайших соседних атома С на поверхности цилиндра на расстоянии 1.42 Å, а затем используя операции вращательной С_n и винтовой S(h_z, ω) симметрии для определения положения остальных атомов трубки [24]. В нанотрубках ось вращения C_n совпадает с осью zсистемы, где *п* является наибольшим общим делителем n_1 и n_2 . Винтовые операции $S(h_z, \omega)$ представляют собой повторяющиеся повороты на углы ш вокруг оси z с одновременными смещениями на расстояния h_z в направлении этой оси, которые зависят от значений n_1 и n_2 и определяют спиральную геометрию нанотрубки. В дальнейшем мы считаем, что $S(h_z, \omega)$ – это правосторонняя винтовая операция со смещением в положительном направлении оси z трубки и с положительным углом ω вокруг оси.

В методе присоединенных цилиндрических волн учитываются все свойства симметрии трубок. Истинная элементарная ячейка любой нанотрубки при этом сводится к двум атомам С, содержащим восемь валентных электронов, и расчеты любой нехиральной или хиральной трубки с деформацией кручения возможны независимо от огромного количества атомов в трансляционных ячейках скрученных трубок. Зонная структура нанотрубки определяется свободным движением электронов в моноатомном цилиндрическом слое и рассеянием электронов на атомных потенциалах. Вращательную и винтовую симметрию нанотрубок учитывали при построении гамильтониана и базисных функций. Строгое обоснование метода и явные формулы для базисных функций и секулярных уравнений приведены в предыдущих публикациях [2, 22, 23]. Собственные функции $\Psi_{\lambda}(r/k, L)$ и собственные энергии $E_{\lambda}(k, L)$ электронного гамильтониана зависят от волнового вектора k из первой зоны Бриллюэна ($0 \le k \le$ $\leq \pi/h_{z}$) и вращательного квантового числа L=0, 1, ...,n-1, которое нумерует стоячие электронные волны вокруг трубки. В качестве входных данных использовали структурные параметры h_z и ω нанотрубки, в качестве характеристики моды кручения — величину $\Delta \omega$, выраженную в град/Å. Зонные структуры нанотрубок представлены в наиболее полной форме с применением схемы дважды повторяющихся зон.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Ниже мы рассмотрим влияние крутильных мод на зонную структуру нанотрубок (8, 7), (9, 6),(10, 5), (7, 7), (13, 0), (12, 0) и (13, 0) с практически одинаковым диаметром ~10 Å, но с разной хиральностью. Мы ограничимся амплитудами кручения $\Delta \omega$ между –2 и 2 град/Å, поскольку идеальная цилиндрическая геометрия нанотрубок сохраняется в этих пределах, но дальнейшее скручивание приводит первоначально к образованию гребней и борозд на их поверхности, а далее к необратимому разрушению цилиндрической структуры трубок [4, 19, 25]. Электронные свойства идеальных нанотрубок, не подвергнутых механической деформации, можно грубо охарактеризовать индексом $p = (n_1 - n_2) \mod 3$, где mod 3 обозначает деление на 3 по модулю (с остатком), т.е. нахождение остатка от деления $(n_1 - n_2)$ на 3. Когда разность $n_1 - n_2$ кратна трем (p = 0), нанотрубки обладают металлическими свойствами, а при p == 1 или p = -1 они являются полупроводниками. Таким образом, в рассматриваемой серии трубок имеются хиральные и нехиральные, полупроводниковые и металлические трубки со всеми индексами *p*.



Рис. 1. Зонная структура нанотрубки (8, 7) (слева) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации (справа). Начало отсчета: энергия находится на уровне Ферми, точки Γ и К соответствуют центру зоны Бриллюэна (k = 0) и границе ($k = \pi/h$). Положительное и отрицательное скручивание $\Delta \omega$ соответствует растяжению и сжатию связей С–С.

Хиральные нанотрубки

Рис. 1 и табл. 1 иллюстрируют первый пример результатов расчетов, а именно зонную структуру и ее изменения при скручивании хиральной (8, 7) трубки, т.е. энергии пиков валентной зоны и минимумов зоны проводимости в точках А, ..., Н зоны Бриллюэна, а также изменения двух минимальных прямых переходов при деформации в зависимости от величины и направления скручивания трубки. Вращательной симметрии нет, и все состояния соответствуют L = 0. Для идеальной геометрии ($\Delta \omega = 0$) уровень Ферми четко разделяет кривые валентной зоны и зоны проводимости, причем нанотрубка является полупроводником с прямым переходом в запрещен-

ной зоне $E_g(A) = E_c(A) - E_v(A) = 0.76$ эВ, соответствующим электронному возбуждению в точке A с $k = 0.9 \pi/h$. Вторая минимальная щель $E_g(B) =$ = 1.42 эВ расположена в точке B с $k = 1.8 \pi/h$. Энергии прямых переходов в точках С,..., H составляют от 2.5 до 3.5 эВ. Вариации электронной структуры зависят от направления деформации. Скручивание трубки в направлении ее винтовой оси на $\Delta \omega = 0.5$ и 1 град/Å приводит к увеличению зазора $E_g(A)$ примерно до 1.45 и 1.8 эВ соответственно. Заметим, что положительный знак производной минимальной щели $dE_g(A)/d\Delta\omega$ при $\Delta\omega = 0$ согласуется с аналитической формулой метода Хюккеля для трубок серии p = 1 [11, 12]. Напротив, щель $E_g(B)$ уменьшается от 1.42 до 1.1 и

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	0.38	0.68	1.04	1.15	1.11	1.09	0.92	0.95
	V	-0.38	-0.74	-1.43	-1.73	-2.24	-2.33	-2.48	-2.57
0.25	С	0.61	0.61	1.09	1.11	1.15	1.07	1.0	0.9
	V	-0.61	-0.7	-1.58	-2.22	-2.34	-2.16	-2.62	-2.23
0.5	С	0.74	0.55	1.16	1.1	1.18	1.05	1.04	0.81
	V	-0.71	-0.55	-1.69	-1.45	-2.46	-1.98	-2.75	-2.14
1	С	0.87	0.23	1.19	0.93	1.11	0.79	0.96	0.48
	V	-0.95	-0.23	-1.99	-1.14	-2.72	-1.73	-3.13	-2.0
1.5	С	0.96	0.075	1.23	0.72	1.0	0.36	0.96	-0.21
	V	-1.26	-0.075	-2.3	-0.89	-3.08	-1.48	-3.48	-1.64
2	С	1.67	0.81	1.7	1.02	1.44	0.33	1.21	-0.18
	V	-1.04	0.18	-2.08	0.0	-2.9	-0.65	-3.26	-0.97
-0.25	С	0.26	0.81	1.02	1.21	1.18	1.13	0.87	0.99
	V	-0.26	-0.88	-1.37	-1.89	-2.46	-2.46	-2.31	-2.65
-0.5	С	0.16	0.90	0.98	1.24	1.13	1.12	0.76	1.34
	V	-0.16	-1.02	-1.23	-2.0	-1.86	-2.6	-2.16	-3.09

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов валентной зоны (*v*) и минимумов зоны проводимости (*c*) нанотрубки (8, 7) в различных точках зоны Бриллюэна в зависимости от величины ее скручивания Δω (град/Å)



Рис. 2. Зонная структура нанотрубки (10, 5) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

0.46 эВ из-за скручивания, а производная $dE_a(\mathbf{B})/d\Delta\omega$ отрицательна в точке $\Delta\omega = 0$. Таким образом, для $\Delta \omega > 0$ ширина запрешенной зоны сначала увеличивается от 0.76 до 1.4 эВ, а затем вблизи $\Delta \omega = 0.5$ град/Å щель перескакивает из точки А в точку В и, наконец, уменьшается до 0.14 эВ при $\Delta \omega = 1$ град/Å. При противоположном отрицательном кручении на $\Delta \omega = -0.5$ и -1 град/Å, т.е. скручивании трубки против оси хиральности, наблюдаются противоположные сдвиги щелей $E_{a}(A)$ и $E_{a}(B)$. В точке A щель уменьшается от 0.76 до ~0.33 и 0.24 эВ для $\Delta \omega = -0.5$ и -1 град/Å. В точке В сдвиг щели положительный; щель $E_{o}(B)$ увеличивается примерно от 1.4 при $\Delta \omega = 0$ до 1.9 и 2.3 эВ при $\Delta \omega = -0.5$ и -1 град/Å. Увеличение амплитуды деформации только в области −1 град/Å ≤ $\leq \Delta \omega \leq 1$ град/Å сопровождается линейным увеличением энергии прямых переходов в точках А. С. Е и аналогичным уменьшением щелей в точках В, D, G, F и H. Более сильное скручивание трубки с $\Delta \omega = \pm 2$ град/Å приводит к металлизации исходной полупроводниковой нанотрубки из-за перекрытия состояний валентной зоны и зоны проводимости. При $\Delta \omega = 2$ град/Å дно зоны проводимости в точке Н находится ниже уровня Ферми на 0.18 эВ, а верх валентной зоны в точке В выше этого уровня на такую же величину. При отрицательной величине $\Delta \omega = -2$ град/Å уровни $E_{\nu}(C)$ и $E_{c}(G)$ перекрываются на 0.05 эВ. Расчеты показывают, что дальнейшее скручивание трубки сопровождается ростом числа точек пересечения кривых валентности и зоны проводимости и дальнейшей металлизацией трубки.

Таблица 2. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (10, 5) в зависимости от Δω

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	1.05	1.16	1.01	0.64	1.26	0.77	0.33	1.14
	V	-1.63	-2.47	-2.23	-0.76	-2.22	-2.51	-0.33	-1.43
0.25	С	1.14	1.14	1.07	0.76	1.28	0.86	0.17	1.11
	V	-1.82	-2.24	-2.44	-0.94	-2.0	-2.71	-0.17	-1.24
0.5	С	1.20	0.94	1.09	0.91	1.24	0.92	0.12	1.03
	V	-2.02	-1.98	-2.63	-1.13	-1.75	-2.9	0.12	-1.02
1	С	1.25	-0.07	1.1	1.15	0.25	0.95	0.46	0.74
	V	-2.48	-1.51	-3.62	-1.58	-1.29	-3.35	-0.46	-0.61
2	С	2.66	-0.16	2.35	2.88	-0.85	2.14	1.3	-0.23
	V	-1.93	-0.96	-2.52	-1.03	0.23	-2.55	0.09	1.11
-0.25	С	0.99	1.1	0.97	0.55	1.2	0.66	0.49	1.17
	V	-1.43	-2.71	-2.01	-0.62	-2.43	-2.32	-0.49	-1.63
-0.5	С	0.9	0.98	0.89	0.45	1.08	0.5	0.62	1.16
	V	-1.27	-2.94	-1.84	-0.44	-2.69	-1.15	-0.66	-1.9
-1	С	0.71	0.60	0.61	0.15	0.72	0.08	0.78	0.96
	V	-1.01	-3.45	-1.55	-0.15	-3.19	-1.86	-0.98	-2.25
-2	С	0.65	0	0.39	0	0.13	-0.35	1.08	0.64
	V	-0.23	-2.08	-0.78	0	-1.89	-1.1	-0.98	-1.27

2021

дьячков



Рис. 3. Зонная структура нанотрубки (9, 6) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

Рис. 2 и табл. 2 демонстрируют изменения зонной структуры хиральной (10, 5) нанотрубки при деформации. Трубка характеризуется осью вращения 5-го порядка и относится к серии p = -1. Здесь имеются три набора дисперсионных кривых, причем полосы для L = 5 представляют собой непрерывные продолжения полос для вращательного квантового числа L; это связано непосредственно с винтовой симметрией трубок [2, 22, 23]. При $\Delta \omega = 0$ минимальная щель с энергией $E_{o}(G) = 0.66$ эВ находится в точке G с L = 2, а вторая щель $E_g(D) = 1.6 \ ЭB - в$ точке D с L = 4. В диапазоне $0 \leq \Delta \omega \leq 0.5$ град/Å величина $E_{a}(G)$ падает до 0.24 эВ, а при дальнейшем увеличении $\Delta \omega$ до 1 град/Å растет до 0.92 эВ. При отрицательных значениях $\Delta \omega$, т.е. когда трубка закручена против винтовой оси, основная щель $E_g(G)$ быстро увеличивается до 2 эВ, а щель $E_{\rho}(D)$ уменьшается до 0.3 эВ, так что при $\Delta \omega \sim -0.25$ град/Å зависимости $E_{g}(G)$ и $E_{g}(D)$ от $\Delta \omega$ пересекаются, и далее значения $E_g(D)$ оказываются существенно меньше, чем $E_{o}(G)$. Как и в случае трубки (8, 7), при $\Delta \omega =$ $=\pm 2$ град/Å происходит перекрывание состояний валентной зоны и зоны проводимости, т.е. нанотрубка приобретает металлические свойства. Эта трубка относится к серии p = -1, и производная щели $dE_g(G)/d\Delta\omega$ отрицательна при $\Delta\omega = 0$, как это следует из π -электронной модели [11, 12], но знак $dE_{g}(G)/d\Delta\omega$ положителен. Как и в случае соединения (8, 7), картина изменения зонной структуры под действием крутильной моды нанотрубки (10, 5) существенно сложнее предсказаний метода Хюккеля.

Таблица 3. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (9, 6) в зависимости от $\Delta \omega$

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	0.88	1.21	0.8	1.09	1.11	0.02	0.93	0.96
	V	-1.11	-2.0	-2.56	-2.45	-1.90	-0.02	-1.1	-2.46
0.5	С	1.06	1.2	0.92	1.03	1.19	0.28	0.76	1.06
	V	-1.36	-1.67	-2.99	-2.11	-2.18	-0.28	-0.88	-2.69
-0.5	С	0.74	1.25	0.63	1.11	1.07	0.27	1.14	0.93
	V	-0.85	-2.25	-2.26	-2.97	-1.63	-0.27	-1.33	-2.08
0.25	С	0.98	1.22	0.87	1.08	1.16	0.17	0.86	1.02
	V	-1.26	-1.82	-2.73	-2.3	-2.04	-0.17	-1.07	-2.68
1	С	1.17	1.1	0.96	0.71	1.23	0.53	0.61	1.07
	V	-1.66	-1.36	-3.10	-1.79	-1.49	-0.53	-0.54	-2.93
2	С	1.91	0.57	1.42	-0.09	1.77	1.56	0.69	1.55
	V	-1.73	-0.2	-3.19	-0.6	-2.47	-0.56	0.69	-3.03
-0.25	С	0.88	1.23	0.74	1.13	1.1	0.17	1.03	0.98
	V	-1.02	-2.11	-2.43	-2.59	-1.77	-0.17	-1.27	-2.33
-1	С	0.89	1.17	0.39	1.01	0.99	0.45	1.17	0.72
	V	-0.6	-2.58	-2.23	-3.08	-1.39	-0.45	-1.66	-1.79
-2	С	0.49	1.12	-0.12	0.88	0.93	1.11	1.4	0.4
	V	0.11	-2.87	-1.22	-3.46	-0.67	-0.57	-1.83	-1.11

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 4. Зонная структура нанотрубки (7, 7) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

В случае нанотрубки (9, 6) с p = 0 наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 равен трем; следовательно, структура этой трубки характеризуется осью вращения третьего порядка, а собственные состояния зависят от волнового вектора k и вращательного квантового числа L = 0, 1 и 2. В схеме повторяющихся зон дисперсионные кривые для L = 2 -это продолжения кривых для L == 1. Рис. 3 и табл. 3 отражают эволюцию зонной структуры при скручивании этой трубки. Согласно простому методу Хюккеля, идеальная трубка (9, 6) должна иметь зонную структуру металлического типа с нулевой запрещенной зоной, но метод цилиндрических волн предсказывает образование мини-щели $E_{g}(F) = 0.035$ эВ в точке F на границе между состояниями с L = 1 и L = 2 с k = 0, которое вызвано кривизной трубки и эффектами электронной гибридизации [26, 27]. Независимо от направления слабого скручивания на $\Delta \omega =$ $=\pm 0.25$ град/Å щель $E_g(F)$ увеличивается до 0.34 эВ. Дальнейшее скручивание нанотрубки в положительном и отрицательном направлениях приводит к монотонному росту щели в точке F до

1.0, 0.9, 2.1 и 1.8 эВ при $\Delta \omega = 1, -1, 2$ и -2 град/Å соответственно. Зависимость $E_{\varrho}(F)$ от $\Delta \omega$ почти симметрична относительно смены знака $\Delta \omega$. Есть еще вторая минимальная по энергии щель $E_{\rho}(A)$, расположенная в точке A с L = 0, которая очень чувствительна к скручиванию трубки (9, 6); изменение $\Delta \omega$ между 2 и -2 град/Å приводит к линейному уменьшению $E_g(A)$ от 3.6 до 0.6 эВ. При $\Delta \omega \leq -1$ град/Å вторая щель $E_g(A)$ меньше основной щели Eg(F). При больших положительных значениях Δω рост щели в точке F также сопровождается резким уменьшением щелей в точках G (L = 2) и D (L = 1), что в итоге приводит к их закрытию при $\Delta \omega = 2 \operatorname{град}/\text{Å}$. Большое отрицательное закручивание с $\Delta \omega = -2$ град/Å приводит к образованию проводящих состояний в точках A и C (L == 0), где уровень Ферми пересекает дисперсионные кривые. В случаях правого и левого кручения минимальная ширина запрещенной зоны сначала увеличивается, а затем перескакивает в новую точку в зоне Бриллюэна, уменьшается и исчезает.

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	0	1.32	1.06	0.9	1.11	1.08	0.87	0.87
	V	0	-2.20	-1.21	-1.27	-2.07	-2.09	-2.53	-2.52
0.5	с	0.16	1.36	1.02	0.84	1.14	1.07	0.96	0.83
	V	-0.16	-2.16	-1.35	-1.03	-2.23	-1.99	-2.66	-2.27
1	с	0.31	1.37	1.11	0.75	1.16	1.02	0.98	0.70
	V	-0.31	-2.14	-1.54	-0.84	-2.46	-1.74	-2.87	-2.13
2	с	0.77	1.57	1.35	0.66	1.27	0.98	1.07	0.98
	V	-0.47	-1.86	-1.72	-0.34	-2.61	-1.16	-3.17	-1.16

Таблица 4. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (7, 7) в зависимости от $\Delta \omega$

дьячков



Рис. 5. Зонная структура нанотрубки (13, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

Нанотрубка типа кресло

Обсудим теперь более простой случай нехиральных трубок, начиная с трубки (7, 7) типа кресло. Из-за симметрии при скручивании нехиральных нанотрубок изменение зонной структуры не зависит от направления деформации. Нанотрубки, скрученные на угол $\Delta \omega$ и $-\Delta \omega$ трубки, являются зеркальным отображением друг друга, а их зонные структуры идентичны. Поэтому здесь можно ограничиться рассмотрением только положительных деформаций $\Delta \omega$. Как видно из рис. 4 и табл. 4, в свободном состоянии нанотрубка (7, 7) характеризуется металлической зонной структурой из-за пересечения граничных π-полос в точке A с L = 0 и k = 2/3 (π/h). Кручение открывает запрещенную зону $E_g(A)$, которая увеличивается до 1.3 эВ при $\Delta \omega = 2$ град/Å. Прямые щели в точках C, E и G увеличиваются, а шели в точках D, F и H уменьшаются из-за крутильных деформаций этого материала. При $\Delta \omega = 2$ град/Å щель в точке D с $L = 6 E_g(D) = 1.0$ эВ оказывается примерно на 0.3 ЭВ меньше, чем щель $E_{o}(A)$. Таким образом, минимальная щель сначала увеличивается от 0 до ~1.1 эВ, затем перескакивает из точки А в точку D зоны Бриллюэна и, наконец, убывает. Таким образом, здесь наблюдается не зависящий от направления скручивания переход металл-полупроводник, что может быть использовано для эффективного управления и проводимостью трубок типа кресло.

Нанотрубки типа зигзаг

На рис. 5 и в табл. 5 приведены данные об эволюции зонной структуры нехиральной нанотрубки (13, 0) типа зигзаг с p = 1. При $\Delta \omega = 0$ минимальная щель $E_g(E) = 0.85$ эВ (L = 9). Энергия второго прямого перехода $E_g(F) = ~1.5$ эВ (точка F, L = 8). Все остальные щели более 2.5 эВ. Скручивание трубки при $\Delta \omega \leq 2$ град/Å вызывает лишь очень слабое возмущение зонной структуры. Минимальная щель $E_g(E)$ увеличивается до 0.94 эВ, и изменения энергий других переходов также ограничиваются примерно 0.1 эВ. Положительный знак производной минимальной запрещенной зоны $dE_g(E)/d\Delta\omega$ такой, как ожидается в π -электронной модели для трубок семейства p = 1 [11, 12].

Как показывают рис. 6 и табл. 6, скручивание полупроводниковой (11, 0) трубки сопровождается еще более слабыми изменениями электронных уровней соединения. В идеальной нанотрубке (11, 0) минимальная прямая щель соответствует электронному переходу в точке E с L = 7 и энергией $E_g(E) = 0.78$ эВ. Скручивание трубки до $\Delta \omega \le 2$ град/Å

Таблица 5. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (13, 0) в зависимости от Δω

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	0.52	0.63	0.99	1.04	0.42	0.71	1.4	1.4
	V	-2.64	-2.48	-2.10	-1.46	-0.43	-0.76	-2.16	-2.16
1	С	0.51	0.69	0.98	1.03	0.45	0.73	1.26	1.4
	V	-2.68	-2.5	-2.11	-1.45	-0.45	-0.69	-2.25	-2.11
2	С	0.48	0.65	0.94	0.97	0.47	0.66	1.11	1.6
	V	-1.79	-2.54	-2.26	-1.42	-0.47	-0.71	-2.2	-2.09



Рис. 6. Зонная структура нанотрубки (11, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.



Рис. 7. Зонная структура нанотрубки (12, 0) и изменение двух минимальных прямых переходов при деформации.

приводит к уменьшению этой щели всего на 0.05 эВ. Энергия всех остальных прямых переходов равна 1.6 эВ и выше, а их средние возмущения составляют ~0.1 эВ. Таким образом, зигзагообразные нанотрубки с p = 1 и p = -1 очень слабо меняются при механическом скручивании, что может быть полезно в тех случаях, когда требуются нанотрубки, электрические свойства которых устойчивы к скручиванию материала.

В случае идеальной квазиметаллической зигзагообразной трубки (12, 0) с p = 0 ситуация иная. Здесь в точке E с L = 8 имеется мини-щель $E_g(E) = 0.04$ эВ. Из-за эффектов кривизны нанотрубки это узкозонный полупроводник. Можно отметить увеличение минимальной щели от 0.04 до 0.3 эВ при увеличении угла $\Delta \omega$ от 0 до 2 град/Å (рис. 7, табл. 7), что в несколько раз меньше, чем изменение щели в хиральной квазиметаллической нанотрубке (9, 6), но больше, чем в полупроводниковых трубках типа зигзаг. В рассчитанных нехиральных нанотрубках изменения запрещенной зоны с деформацией приближенно линейные.

Таблица 6. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (11, 0) в зависимости от Δω

Δω	Зона	А	В	С	D	E	F	G	Н
0	С	0.27	0.64	1.01	0.81	0.52	1.99	1.48	1.48
	V	-2.54	-2.38	-1.77	-0.84	-0.26	-2.6	-1.83	-1.83
1	с	0.27	0.63	1.02	0.79	0.49	2.0	1.38	1.6
	V	-2.57	-2.39	-1.75	-0.84	-0.27	-2.35	-1.86	-1.8
2	с	0.27	0.64	1.0	0.79	0.47	2.2	1.26	1.67
	V	-2.58	-2.37	-1.72	-0.83	-0.26	-2.48	-1.9	-1.77

дьячков

Δω	Зона	А	В	С	D	Е	F	G	Н
0	С	0.38	0.54	0.86	0.91	0.02	1.21	1.32	1.32
	V	-2.69	-2.51	-2.03	-1.27	-0.02	-1.33	-2.45	-2.45
1	с	0.35	0.57	0.97	0.88	0.12	1.16	1.47	1.2
	V	-2.7	-2.55	-2.09	-1.31	-0.11	-1.30	-2.41	-2.55
2	с	0.24	0.58	0.9	0.87	0.15	1.08	1.58	1.07
	V	-2.71	-2.55	-2.10	-1.25	-0.15	-1.29	-2.35	-2.62

Таблица 7. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (12, 0) в зависимости от Δω

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изменения зонной структуры углеродных нанотрубок в результате механического скручивания определяются геометрией и электронными свойствами идеальных неискаженных трубок. В полупроводниковых хиральных трубках возмущения электронных свойств существенно более сильные, чем в нехиральных. В металлических трубках вариации зонной структуры не зависят или слабо зависят от направления скручивания, а в полупроводниковых трубках изменения направления скручивания трубок сопровождаются сменой роста оптических щелей их уменьшением.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998.
- 2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Лаборатория знаний, 2020. 491 с.
- Lu J.P. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1297. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1297
- Changa T. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 201910. https://doi.org/10.1063/1.2739325
- Craighead H.G. // Science. 2000. V. 290. P. 1532. https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532
- 6. *Wang M.Z.* Carbon Nanotube NEMS. In Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. Bhushan B. Dordrecht: Springer, 2015. 11 p.
- Chiu H.Y., Hung P., Postma H.W.C. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4342. https://doi.org/10.1021/n1802181c

- Chaste J., Eichler A., Moser J. et al. // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 301. https://doi.org/10.1038/nnano.2012.42
- Moser J., Güttinger J., Eichler A. et al. // Nature Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 493. https://doi.org/10.1038/ncomms3843
- Jensen K., Weldon J., Garcia H. et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3508. https://doi.org/10.1021/n10721113
- Yang L., Anantram M.P., Han J. et al. // Phys. Rev. B 1999. V. 60. P. 13874. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13874
- Yang L., Han J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 154. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85
- Kane C.L., Mele E.J. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78.
 P. 1932. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1932
- 14. Bundera J.E., Hill J.M. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 023511. https://doi.org/10.1063/1.3289320
- Heyd R., Charlier A., McRae E. // Phys. Rev. B. 1997.
 V. 55. P. 6820. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.6820
- Dmitrović S., Milošević I., Damnjanović M. et al. // J. Phys. Chem. C 2015. V. 119. P. 13922. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10718
- Rochefort A., Avouris P., Lesage F. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 13824. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13824
- Bailey S.W.D., Tomanek D., Kwon Y.-K. et al. // Europhys. Lett. 2002. V. 59. P. 75. https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00161-8
- Zhang D.-B., James R.D., Dumitrică T. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 115418. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115418
- Kato K., Koretsune T., Saito S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 302. P. 012007. https://doi.org/10.1088/1742-6596/302/1/012007

- Kato K., Koretsune T., Saito S. // Phys. Rev. B. 2012.
 V. 85. P. 115448. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115448
- D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411
- 23. *D'yachkov P.N.* Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves. London: CRC Press, Taylor and Francis, 2019. 212 p.
- White C.T., Robertson D.H., Mintmire J.W. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 5485. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.5485
- Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al. // Nature Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36. https://doi.org/10.1038/nnano.2007.179
- 26. D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. Р. 55. [Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60.] https://doi.org/10.1134/S0036023618010072
- 27. *D'yachkov P.N., Bochkov I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. Р. 114. [Дьячков П.Н., Бочков И.А. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 82.] https://doi.org/10.1134/S0036023619010066

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ ____

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАФНАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. А. В. Гуськов^{*a*, *}, П. Г. Гагарин^{*a*}, В. Н. Гуськов^{*a*}, А. В. Тюрин^{*a*}, А. В. Хорошилов^{*a*}, К. С. Гавричев^{*a*}

^аИнститут 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 26.01.2021 г.

После доработки 27.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена моляльная теплоемкость гафната тербия со структурой пирохлора. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции при температурах 6—330 К. Определен общий вид аномалии Шоттки.

Ключевые слова: гафнат тербия, термодинамические функции, аномалия Шоттки **DOI:** 10.31857/S0044457X21060106

ВВЕДЕНИЕ

Гафнат тербия – представитель двойных высокотемпературных оксидов $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La-Tb), имеющих структуру пирохлора (Fd3m). Гафнат тербия кристаллизуется в области непрерывного ряда твердых растворов (1-x)TbO₁₅ · xHfO₂ ($x \approx$ ≈ 0.45-1.0) со структурой разупорядоченного флюорита (Fm3m) на основе кубического диоксида гафния. $Tb_2Hf_2O_7$ не имеет структурных превращений вплоть до температуры ~2500 К – перехода в структуру разупорядоченного флюорита [1-3]. Как и другие двойные оксиды со структурой пирохлора, образованные лантаноидами и металлами IVb группы, гафнат тербия имеет широкие перспективы практического использования в качестве ионных проводников, полупроводников, сцинтилляторов, материалов атомной промышленности, а также веществ для создания термобарьерных (ТВС и ЕВС) керамических покрытий [4, 5]. Изучение структурных и электрических свойств гафната тербия выполнено в работе [6]. Оптическая керамика высокой прозрачности получена в [7], а в работе [8] исследованы ее магнитно-оптические свойства. Особое внимание вызывает образование нанокристаллического гафната тербия и его превращение в кристаллическую керамику нормальной размерности структурного типа пирохлора [5, 9–11]. Наиболее интересным исследованием комплекса физических свойств пирохлора Tb₂Hf₂O₇ в области 1.8-300 К является работа [12], в которой были изучены магнитные свойства, измерена молярная теплоемкость и проведен анализ приращения теплоемкости за счет взаимодействия кристаллического поля и 4*f*-электронов гафната тербия (аномалия Шоттки). К сожалению, температурная зависимость теплоемкости и аномалия Шоттки приведены в работе [12] только в графическом виде, исключающем использование этих результатов в расчетных целях, в то время как теплоемкость и рассчитанные на основе ее термодинамические функции являются важной характеристикой вещества. Цель настоящего исследования — измерение молярной теплоемкости в области температур до 330 К и расчет термодинамических функций энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат тербия получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сексвиоксид тербия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО "Ланхит", соляная кислота (35-38 мас. %, ос. ч. 20-4) и раствор аммиака (25-28 мас. % NH₄OH, ос. ч.) производства ООО "Химмед". Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [13, 14]. В результате окончательного прокаливания при 1550 К в течение 4 ч получен Tb_{1.994}Hf_{2.006}O_{7.003}. Такое отклонение от стехиометрии не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [15]. Проведенные дифракционные исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру пирохлорного типа с параметром решетки a = 10.455(4) Å (рис. 1), удовлетворитель-



Рис. 1. Дифрактограмма Tb₂Hf₂O₇ структурного типа *Fd3m* (пирохлор), a = 10.455(4) Å.

но соответствующим литературным данным [12, 16]. Растровая электронная микроскопия показала (рис. 2), что образец не является наноразмерным, поэтому поправок на размерный фактор вводить не требуется. Молекулярную массу рассчитывали из атомных масс [17], она составила М.м. = 786.8265 г/моль. Измерения молярной теплоемкости методом релаксационной калориметрии проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9, измерения адиабатической калориметрии – на автоматическом низкотемпературном калориметре БКТ-3 АОЗТ "Термис".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молярная теплоемкость гафната тербия со структурой пирохлора измерена методами релаксационной (5.8–43.9 К) и адиабатической (6.0– 327.1 К) калориметрии в 38 и 120 температурных точках соответственно (табл. 1).

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости выполнено с использованием уравнений (1) и (2) [18]:

$$C_p = \Sigma a_i \ln (T/400)^i (6-15 \text{ K}),$$
 (1)

$$C_{p} = 3R\Sigma a_{i} \left(\left(\theta_{i}/T \right)^{2} \right) e^{\theta i/T} / \left(e^{\theta i/T} - 1 \right)^{2} (15 - 330 \text{ K}).$$
⁽²⁾

Коэффициенты уравнений (1) и (2) приведены в табл. 2.

Зависимость теплоемкости в интервале температур 6-330 К является гладкой и не содержит структурных аномалий. Наиболее интересной является область низких температур (6–25 К, рис. 3). На кривой теплоемкости, так же как и в работе [12], при температуре ~8 К наблюдается минимум (~2 Дж моль -1 К-1). Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению значений теплоемкости, вызванному нисходящей ветвью магнитного превращения, которое происходит при температуре <2 К. Это явление особенно заметно в сравнении с теплоемкостью гафната лантана (рис. 3, кривая 4) [19], имеющего однотипную структуру Fd3m. Существование магнитного превращения в области 0-2 К характерно для всех соединений лантаноидов, за исключением лантана и лютеция [20]. При температурах 0-6 К теплоемкость в основном определяется магнитной составляющей, так как величина решеточной



Рис. 2. Морфология поверхности образца гафната тербия (пирохлор).

ГУСЬКОВ и др.

<i>Т</i> , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Т, К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>Т</i> , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
		Релаксационна	я калориметрия		
5.753	2.368	11.66	3.336	23.89	12.54
6.072	2.320	12.37	3.578	25.19	14.05
6.413	2.290	13.02	3.875	26.61	15.70
6.758	2.265	13.76	4.259	28.19	17.45
7.133	2.268	14.53	4.714	29.76	19.47
7.523	2.273	15.35	5.239	31.45	21.50
7.950	2.318	16.21	5.803	33.23	23.76
8.397	2.361	17.14	6.475	35.12	26.16
8.868	2.438	18.11	7.230	37.12	28.81
9.368	2.547	19.17	8.113	39.22	31.76
9.894	2.690	20.17	9.013	41.47	34.81
10.44	2.854	21.36	10.12	43.86	37.91
11.04	3.060	22.59	11.38		
	· ·	Адиабатическая	я калориметрия	1	1
6.04	5.44	67.31	70.57	155.49	157.3
6.84	2.83	69.09	72.80	158.98	160.1
7.12	3.43	70.86	74.98	162.48	162.8
7.46	2.95	72.83	77.36	170.24	168.6
7.95	2.85	75.09	80.03	174.24	171.5
8.33	2.58	77.31	82.60	177.77	174.0
8.76	3.21	79.38	84.11	181.31	176.5
9.68	2.86	79.52	85.12	184.83	178.8
10.66	3.24	81.74	87.60	188.36	181.2
11.98	3.44	81.88	88.10	191.90	183.4
13.04	4.22	83.98	90.06	195.53	185.7
14.25	4.65	84.21	88.89	199.11	187.9
15.43	5.42	86.25	92.53	203.09	190.2
16.73	5.82	86.41	92.40	207.48	192.8
18.01	6.45	88.61	94.78	211.96	195.3
19.29	8.04	88.64	95.07	216.39	197.7
20.75	9.60	90.82	97.95	220.76	199.9
23.52	11.52	93.05	99.68	225.14	201.9
25.69	14.00	94.91	101.6	229.51	204.0
27.81	16.58	95.36	102.4	234.05	206.1
29.79	19.10	97.60	105.1	238.47	208.2
31.75	21.67	97.65	104.4	242.89	210.2
33.72	24.37	99.86	106.6	247.23	212.2
35.66	26.79	100.06	106.8	251.58	214.0
37.53	29.62	103.06	109.9	255.87	215.7
39.38	32.38	106.69	113.4	260.16	217.4

Таблица 1. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости гафната тербия (пирохлор) от температуры, $p = 101.3 \text{ к} \Pi a$

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

<i>Т</i> , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>Т</i> , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>Т</i> , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
41.21	35.06	107.19	113.9	264.42	219.0
43.04	37.45	110.29	117.0	268.67	220.5
44.86	39.85	111.18	117.8	272.87	222.0
46.66	42.57	113.90	120.4	277.04	223.4
48.46	45.24	114.71	121.2	281.21	224.7
50.26	47.51	117.50	123.9	285.30	226.0
52.05	50.02	118.19	124.5	289.38	227.3
53.95	52.58	121.68	127.8	293.45	228.5
56.26	55.82	129.22	134.8	297.48	229.7
58.31	58.68	133.23	138.4	301.39	230.8
60.14	61.18	136.77	141.5	305.84	232.0
61.99	63.67	144.50	148.2	312.25	234.4
63.75	65.99	148.51	151.6	319.75	236.4
65.54	68.31	151.99	154.5	327.08	239.1

Таблица 1. Окончание

теплоемкости гафната тербия должна быть близка к значению теплоемкости гафната лантана, поскольку различие в молярных массах этих веществ не превышает ~5%. Вклад низкотемпературной магнитной компоненты теплоемкости в приращение энтальпии при 298 К, как правило, находится в пределах погрешности измерений, тогда как величина его энтропии может достигать значения $\Delta S = 2R \ln 2 \approx 11.5$ Дж моль $^{-1}$ K⁻¹ [20, 21]. Однако для более точного определения энтропии магнитного превращения требуются дополнительные эксперименты в области самых низких

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (1) и (2), аппроксимирующих температурную зависимость молярной теплоемкости гафната тербия при 6–330 K, $p = 101.3 \text{ к} \Pi a$

$C_p = \Sigma a_i \ln(T/400)^i (6-15 \text{ K})$				
i	a _i			
0	355.2435			
1	261.9488			
2	64.91673			
3	5.368378			
$C_p = 3R\Sigma a_i((_i/T)^2)e^{\theta i/T}/(e^{\theta i/T}-1)^2 (15-330 \text{ K})$				
a_i	Θ_i			
0.12153	7.2915			
1.4780	103.628			
4.0437	246.615			
5.7318	671.243			

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

температур. Не имея возможности выполнить измерения теплоемкости ниже 6 К, мы рассчитали термодинамические функции гафната тербия по сглаженным значениям теплоемкости в интервале 6—330 К без учета вклада значений функций на участке 0—6 К (табл. 3).

Помимо магнитных превращений, происходяших в области самых низких температур, взаимодействие электронов 4f-уровня с кристаллическим полем приводит к увеличению теплоемкости соединений лантаноидов (кроме соединений La и Lu) [20–23]. Общий вид избыточной теплоемкости может быть установлен вычитанием решеточной теплоемкости гафната тербия, которая, как отмечено выше, не слишком отличается от теплоемкости гафната лантана. В работе [12] был выполнен такой расчет с учетом увеличения молярной массы гафната тербия по сравнению с гафнатом лантана. Однако, на наш взгляд, проведение корректировки решеточной теплоемкости по массе в сторону повышения является не вполне оправданным, так как превалирующее влияние на теплоемкость оказывает лантаноидное сжатие, действующее в противоположном направлении, т.е. уменьшающее величину теплоемкости [22, 23]. На рис. 4 показана разность

$$\Delta C_p (Дж моль^{-1} K^{-1}) =$$

$$= C_p (Tb_2 Hf_2 O_7) - C_p (La_2 Hf_2 O_7), \qquad (3)$$

которая дает представление об общем виде температурной зависимости аномалии Шоттки для $Tb_2Hf_2O_7$ (пирохлор). Аномалия характеризуется наличием максимума при ~55 К и минимума при ~125 К, что полностью совпадает с приведенны-

Таблица 3. Термодинамические функции гафната тербия (пирохлор) при 6–330 К, *p* = 101.3 кПа

	17	\mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r} \mathbf{r}	$\mathbf{U}^{\circ}(\mathbf{T}) = \mathbf{U}^{\circ}(\mathbf{K}\mathbf{V})$	$\Phi^{0}(T) = \Phi^{0}(GV)$
<i>Т</i> , К	C_{-}° . Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	S(I) - S(0 K),	$\Pi(I) = \Pi(0 \text{ K}),$	$\Psi(I) - \Psi(0 \text{ K}),$
	- p,	Дж моль [•] К •	Дж моль	Дж моль · К
6	2.457	0	0	0
7	2.527	0.3853	2.492	0.0847
8	2.573	0.7266	5.043	0.193
9	2.669	1.036	7.663	0.314
10	2.842	1.326	10.42	0.439
11	3.103	1.609	13.39	0.568
12	3.452	1.894	16.67	0.699
13	3.886	2.187	20.34	0.832
14	4.398	2.494	24.48	0.967
15	4.733	2.801	28.93	0.977
20	8.687	4.661	61.73	1.272
25	13.87	7.142	117.8	1.882
30	19.67	10.18	201.4	2.750
35	25.99	13.68	315.4	3.838
40	32.78	17.58	462.1	5.117
45	39.88	21.85	643.6	6.567
50	47.07	26.43	861.0	8.169
60	61.06	36.26	1402	11.77
70	73.92	46.65	2078	15.78
80	85.64	57.30	2877	20.12
90	96.49	68.02	3788	24.67
100	106.8	78.72	4805	29.39
110	116.6	89.36	5922	34.22
120	126.2	99.92	7136	39.13
130	135.4	110.4	8444	44.09
140	144.2	120.7	9843	49.09
150	152.7	131.0	11330	54.11
160	160.7	141.1	12890	59.13
170	168.3	151.1	14540	64.16
180	175.4	160.9	16260	69.18
190	182.1	170.6	18050	74.18
200	188.3	180.1	19900	79.16
210	194.0	189.4	21810	84.11
220	199.4	198.5	23780	89.04
230	204.4	207.5	25800	93.93
240	209.0	216.3	27860	98.78
250	213.3	224.9	29980	103.6
260	217.3	233.4	32130	108.4
270	221.0	241.6	34320	113.1
280	224.4	249.7	36550	117.8
290	227.6	257.7	38810	122.4
298.15	230.0 ± 1.2	264.0 ± 3.0	40670 ± 220	126.1± 1.5
300	230.5	265.4	41100	127.0
310	233.3	273.0	43420	131.5
320	235.8	280.5	45760	136.0
330	238.2	287.8	48134	140.5
340	240.4	294.9	50527	144.9

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 3. Экспериментальная зависимость теплоемкости гафната тербия (пирохлор) в области 6–25 К: *1* – адиабатическая калориметрия; *2* – релаксационная калориметрия; *3* – сглаживающая кривая (уравнения (1) и (2)); *4* – теплоемкость гафната лантана (пирохлор) [19].



Рис. 4. Разность значений теплоемкости гафнатов тербия и лантана.

ми в графическом виде в [12] экспериментальными и расчетными значениями аномалии Шоттки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты измерений молярной теплоемкости гафната тербия структурного типа пирохлора и результаты расчета термодинамических функций в области 6–330 К по сглаженным значениям теплоемкости. Стандартные термодинамические параметры при 298.15 К составляют: C_p° (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 230.0 ± 1.2, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(6 \text{ K})$ (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 264.0 ± 3.0, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(6 \text{ K})$ (Дж моль⁻¹) = 40670 ± 220, $\Phi^{\circ}(T) - \Phi^{\circ}(6 \text{ K})$ (Дж моль⁻¹ K⁻¹) = 126.1 ± 1.5. Определен общий вид аномалии Шоттки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00025).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.А. Ашмарину за помощь в проведении высокотемпературных дифракционных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.

https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009

- 2. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов: Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
- Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R. et al. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231
- Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
- Kabanova V.A., Popov V.V., Zubavichus Ya.V. et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 712. Art. 012113. https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012113
- Shlyaktina A.V., Boguslavsky M.V., Stefanovich S.Yu. et al. // Іпогд. Mater. 2006. V. 42. Р. 519. [Шляхтина А.В., Боеуславский М.В., Стефанович С.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. С. 579.] https://doi.org/10.1134/S002016850605013X
- Aung Y.L., Ikesue A., Yasuhara R., Iwamoto Y. // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. Art. 153564. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153564
- 8. Yasuhara R., Ikesue A. // Optics Express. 2019. V. 27. Art. 7485.
 - https://doi.org/10.1364/OE.27.007485
- Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669. https://doi.org/101016/j.jallcom.2016.08.019
- Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. Р. 16. [Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. С. 18.] https://doi.org/10.1134/S003602361501009X
- Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Yaroslavtsev A.A. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1450. https://doi.org/10.1134/s0022476616070210

- Anand V.K., Opherden L., Xu J. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 97. P. 094402. https://doi.org/10.1103/physrevb.97.094402
- Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. Р. 97. [Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102.] https://doi.org/10.1134/S0020168520010148
- 14. 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
- 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
- Blanchard P.E.R., Lio S., Kennedy B.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266. https://doi.org/10.1021/jp311329q
- 17. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. https://doi.org/10.1351/pac200678112051

- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. Р. 1436. [Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. Т. 64. С. 1210. https://doi.org/10.1134/S0044457x19110060] https://doi.org/10.1134/S0036023619110068
- Blöte H.W.J., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. // Physica. 1969. V. 43. P. 549. https://doi.org/10.1016/0031-8914(69)90187-6
- 21. Xu J., Anand V.K., Bera A.K. et al. // Phys. Rev. 2015. V. 92. Art. 224430. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.224430
- 22. *Chirico R.D., Westrum E.F. Jr.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4
- Chirico R.D., Westrum E.F. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 311. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90143-3

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 6, с. 767-773

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ

УЛК 544-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИВАЛАТА ЛИТИЯ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. Д. Б. Каюмова^{*a*}, И. П. Малкерова^{*a*}, М. А. Кискин^{*a*}, А. С. Алиханян^{*a*}, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: alikhan@igic.ras.ru Поступила в редакцию 25.12.2020 г. После доработки 21.01.2021 г. Принята к публикации 22.01.2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследован процесс парообразования пивалата лития (CH₃)₃CCOOLi (LiPiv). Насыщенный пар состоит из полиядерных молекул (LiPiv)_n, среди которых преобладают молекулы (LiPiv)₂ и (LiPiv)₄. Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений этих молекул и их зависимость от температуры. Определены стандартные энтальпии сублимации основных компонентов насыщенного пара:

 $\Delta_s H_{298}^{\circ}$ (LiPiv)₂ = 174.2 ± 6.6 кДж/моль, $\Delta_s H_{298}^{\circ}$ (LiPiv)₄ = 195.7 ± 4.5 кДж/моль. По 2-му и 3-му законам термодинамики рассчитаны значения энтальпий диссоциации димерных молекул на мономер-

ные и тетрамерных молекул на димерные, средние значения которых равны $\Delta_D H_{298}^{\circ}$ (LiPiv)₂ = 175.8 ±

 \pm 13.5 кДж/моль и $\Delta_D H_{298}^{\circ}$ (LiPiv)₄ = 155.2 \pm 10.0 кДж/моль. По известным термодинамическим характеристикам ацетата лития, радикалов уксусной и пивалевой кислот оценены стандартные

энтальпии образования LiPiv в конденсированной и газовой фазах: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{LiPiv}_{(\text{TB})}) \leq -804 \text{ кДж/моль},$

 $\Delta_f H_{298,15}^{\circ}(\text{LiPiv}_{(\Gamma)}) \leq -627 \text{ кДж/моль, } \Delta_f H_{298,15}^{\circ}((\text{LiPiv})_{2(\Gamma)}) \leq -1430 \text{ кДж/моль, } \Delta_f H_{298,15}^{\circ}((\text{LiPiv})_{4(\Gamma)})$ ≤≤ -3017 кДж/моль.

Ключевые слова: кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия, координационные соединения металлов, парообразование, энтальпии образования DOI: 10.31857/S0044457X2106012X

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных причин интереса к летучим координационным соединениям лития является разработка тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [1-4], в которых в качестве анода используется пленка лития, а в качестве катода – двумерные слоистые оксиды LiCoO₂, LiNiO₂, $LiMnO_2$ и LiV_2O_5 [5–7], нанесенные на токопроводящие подложки. Электролитом может служить твердая пленка литированного оксинитрида фосфора LiPON, полученная магнетронным напылением мишени Li₃PO₄ в атмосфере азота [8, 9]. В настоящее время существует два основных подхода к получению тонкопленочных оксидных материалов с помощью соответствующих прекурсоров. Первый подход связан с газофазными процессами. Это термическое осаждение (thermal deposition, TD), распыление (sputtering), плазменное лазерное напыление (pulsed-laser deposition,

PLD), нанесение атомного слоя (atomic laver deposition, ALD), химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD), химическое осаждение из газовой фазы металлорганических соединений (metal-organic chemical vapor deposition, MO CVD). Второй подход основан на использовании растворов: вращательное покрытие (spin-coating), распыление на подложку жидкой фазы (spray coating) и так называемая печать (printing) – одновременное осаждение и формирование плотного материала. "Растворный" подход, как и газофазный, часто связан с высокими температурами (до 1400°С), так как для получения необходимых свойств материал, полученный из раствора, часто должен подвергаться длительному высокотемпературному отжигу. Таким образом, практически все методики получения оксидных функциональных материалов связаны с использованием высоких температур и требуют знаний основных термодинамических характери-

Относительная интенсивность			
$U_{\text{иониз}} = 70 \text{ B}$	$U_{\text{иониз}} = 15 \text{ B}$		
5.6	—		
0.8	_		
100	100		
17.3	—		
56.1	99		
7.6	—		
8.2	_		
4.4	—		
4.8	—		
0.5	_		
	Относительная $U_{иони3} = 70 \text{ B}$ 5.6 0.8 100 17.3 56.1 7.6 8.2 4.4 4.8 0.5		

Таблица 1. Масс-спектр* газовой фазы над LiPiv, *T* = = 543 K

* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава лития.

стик используемых прекурсоров или получаемых оксидных материалов. Одним из допирующих агентов при получении оксидных тонких пленок методом MO CVD могут быть соли триметилуксусной кислоты (пивалаты), в частности, пивалат лития. Эти соединения достаточно устойчивы в газовой и конденсированной фазах, характеризуются высокой летучестью, стабильностью на возлухе, хорошей растворимостью в органических растворителях и т.д. Но данные по термодинамике процесса парообразования, необходимые для синтеза оксидных пленок на основе оксида лития, неполны и противоречивы [10-13]. В связи с этим целью настоящей работы стало исследование процесса парообразования пивалата лития LiPiv.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Навеску 0.9 г (0.012 моль) карбоната лития марки "ч. д. а." растворяли в 10 мл дистиллированной воды, к раствору добавляли стехиометрическое количество (2.48 г, 0.024 моль) кристаллической пивалевой кислоты (99%, Acros Organic), после чего нагревали до 80°С, помешивая, до прекращения выделения газа. Полученный раствор упаривали и сушили на воздухе до постоянной массы. В результате получен белый порошок семигидрата пивалата лития (2.45 г, 0.021 моль) с выходом 86%.

Состав полученного продукта LiPiv · 0.5H₂O подтверждали CHN-анализом, выполненным в ЦКП ИОНХ РАН на CHN-анализаторе "Евровектор 300". На основании данных работы [14] можно предположить, что полностью безводный пивалат лития будет значительно полимеризован, поэтому дальнейшее осушение образца не проводили. Заметим, что ранее при масс-спектральном исследовании пивалата кадмия полимерного строения [15] было установлено, что парообразование подобного соединения сопровождается его полным термическим разложением.

	С	Н
Найдено, %:	52.04;	8.51.
Для C ₅ H ₁₀ LiO _{2.5} (L	iPiv \cdot 0.5H ₂ O)	
вычислено, %:	51.30;	8.61.

Термодинамику парообразования LiPiv исследовали эффузионным методом Кнудсена с массспектральным анализом состава газовой фазы на приборе MC 1301 в интервале температур 490–550 К. Подробное описание методики и прибора приведено в [16]. В работе использовали изготовленные из молибдена камеры Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°.

Масс-спектр насыщенного пара над пивалатом лития приведен в табл. 1. из которой видно. что в газовой фазе присутствует значительное количество олигомерных молекул (LiPiv)_n (n > 9). Не исключено, что в насыщенном паре в незначительных количествах существуют и более полимеризованные молекулы, молярные массы которых находятся за пределами возможности регистрации прибором. Для определения качественного состава газовой фазы был получен масс-спектр при энергии ионизирующих электронов 15 эВ (табл. 1). В таких условиях в масс-спектре остаются только осколочные ионы $[Li_2Piv]^+$ и $[Li_4Piv_3]^+$, соответствующие с большой вероятностью молекулам димера (LiPiv)₂ и тетрамера (LiPiv)₄. Данный эксперимент показывает, что эти молекулы и являются основными компонентами насышенного пара. Присутствие в паре других олигомерных молекул (LiPiv), не превышает 1-4 мол. %.

Для расшифровки масс-спектра и определения абсолютных величин парциальных давлений были выполнены эксперименты по полной изотермической сублимации фиксированной навески LiPiv (рис. 1). Первоначальные постоянные интенсивности всех ионных токов (величин парциальных давлений) соответствуют конгруэнтной сублимации LiPiv. Последующее относительно быстрое уменьшение всех интенсивностей связано с выгоранием исследуемой навески. В течение этого непродолжительного периода происходит изменение состава газовой фазы над LiPiv, что позволяет выполнить расшифровку массспектра методом, основанным на независимости



Рис. 1. Изотерма полной сублимации известной навески пивалата лития при T = 543 К.

константы равновесия газофазной реакции от давления при постоянной температуре [17]:

$$(\text{LiPiv})_{4(r)} = 2(\text{LiPiv})_{2(r)}.$$
 (1)

Результаты расчета показали, что коэффициент масс-спектра $a_{[\text{Li}_2\text{Piv}]^+/(\text{LiPiv})_4} = 0.93 \pm 0.65$, т.е. ионизация тетрамерных молекул сопровождается процессом диссоциативной ионизации с образованием ионов $[Li_2Piv]^+$ и $[Li_4Piv_3]^+$ практически в равных соотношениях. Анализ интенсивностей ионных токов при выгорании навески пивалата лития показал, что изменения ионных токов $[Li_4Piv_3]^+$ и $[Li_3Piv_2]^+$ протекают симбатно (рис. 1). Установленный факт свидетельствует о том, что ион [Li₃Piv₂]⁺ образован только при диссоциативной ионизации тетрамерных молекул (LiPiv)₄. Малая интенсивность иона Li⁺ не позволила однозначно отнести его образование к определенной молекуле, поэтому приняли, что он равновероятно образуется при диссоциативной ионизации как димерных, так и тетрамерных молекул. Приняли также, что ионизация олигомерных молекул (LiPiv)_n (n > 4) сопровождается образованием в равных количествах ионов только двух типов: $[Li_n Piv_{n-1}]^+$ и $[Li_{n-1} Piv_{n-2}]^+$. На основании этих данных были получены индивидуальные масс-спектры основных молекул газовой фазы (табл. 2).

Расчет абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара был выполнен на основании экспериментов по полной изотермической сублимации известной навески LiPiv (рис. 1).

Таблица 2. Индивидуальные масс-спектры молекул, $U_{\rm иони3} = 70 \ {\rm B}$

Молекула	Относительная интенсивность				
	Li ⁺	Li_2L^+	$Li_3L_2^+$	$Li_4L_3^+$	
(LiPiv) ₂	5	100	_	_	
(LiPiv)) ₄	5	93	30	100	

Экспериментальные данные по полной изотермической сублимации и результаты расшифровки позволили записать уравнения Герца— Кнудсена для сложного состава насыщенного пара [18], состоящего из пяти полимерных молекул (LiPiv)_n (n = 2, 4, 6, 8, 10):

$$q_{\rm LiPiv} = \frac{S_{\rm sop}}{\left(2\pi RT\right)^{0.5}} \times \left(\int_{0}^{t} \left(\frac{p_2}{M_2^{0.5}} + \frac{p_4}{M_4^{0.5}} + \frac{p_6}{M_6^{0.5}} + \frac{p_8}{M_8^{0.5}} + \frac{p_{10}}{M_{10}^{0.5}} \right) dt,$$
(2)

где q_{LiPiv} — известная навеска пивалата лития; $S_{9\phi}$ — эффективная площадь эффузии; T — температура испарения; M_i — молярная масса *i*-компонента; нента; p_i — парциальное давление *i*-компонента; t — время сублимации всей навески.

Учитывая, что

$$p_i = \frac{k}{\sigma_i} I_i T, \qquad (3)$$

уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$q_{\rm LiPiv} = B \frac{k}{\sigma_2} \int_0^t \left(\frac{I_2}{M_2^{0.5}} + \frac{I_4 \sigma_2}{\sigma_4 M_4^{0.5}} + \frac{I_6 \sigma_2}{\sigma_6 M_6^{0.5}} + \frac{I_8 \sigma_2}{\sigma_8 M_8^{0.5}} + \frac{I_{10} \sigma_2}{\sigma_{10} M_{10}^{0.5}} \right) dt, \tag{4}$$

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

Таблица 3. Абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара [Па] при *T* = 543 K

Компонент пара	(LiPiv) ₂	(LiPiv) ₄	(LiPiv) ₆	(LiPiv) ₈	(LiPiv) ₁₀
Парциальное давление	4.13×10^{-2}	9.32×10^{-2}	9.7×10^{-3}	1.2×10^{-3}	2.0×10^{-4}

где $B = S_{9\phi}(T/2\pi R)^{0.5}$; I_i — полный расшифрованный ионный ток, образованный при ионизации *i*компонента (молекулы) насыщенного пара; k — коэффициент чувствительности прибора; σ_i — полное сечение ионизации *i*-компонента; M_i — молярная масса молекулы (LiPiv)_i.

Используя уточненное правило аддитивности [19] сечений ионизации [20, 21], по уравнениям (4) и (3) были рассчитаны коэффициент k и абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара (табл. 3). Следует отметить, что величины парциальных давлений молекул (LiPiv)₆, (LiPiv)₈ и (LiPiv)₁₀ являются оценочными.

Из исследования температурных зависимостей интенсивностей ионных токов по уравнению Клаузиуса-Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитали энтальпии сублимации димерных и тетрамерных молекул (табл. 4). Как видно из этой таблицы, величины, рассчитанные по интенсивностям ионных токов $[Li_3Piv_2]^+$ и $[Li_4Piv_3]^+$, хорошо согласуются друг с другом, что является прямым доказательством высказанного нами утверждения, что ионы $[Li_3Piv_2]^+$ обязаны своим происхождением только молекулам (LiPiv)₄. В этой же таблице приведена температурная зависимость нерасшифрованного (общего) ионного тока [Li₂Piv]⁺, из которой видно, что значение энтальпии, рассчитанное по указанному ионному току, заметно отличается от величины, полученной по расшифрованному ионному току. На рис. 2 в качестве примера приведены температурные зависимости интенсивностей расшифрованного ионного тока [Li₂Piv]⁺ и ионного тока $[Li_4Piv_3]^+$, образованного из димер-

Таблица 4. Значения энтальпий сублимации молекул пивалата лития в интервале температур 490–550 К (кДж/моль)

	$\Delta_s H^{\circ}(T)$				
Nº	[Li ₂ Piv] ⁺ Общий	[Li ₂ Piv] ⁺	[Li ₃ Piv ₂] ⁺	$[Li_4Piv_3]^+$	
1	179.8 ± 6.0	176.0 ± 8.9	196.9 ± 5.9	197.3 ± 2.6	
2	181.2 ± 4.1	180.8 ± 8.3	194.2 ± 3.3	190.9 ± 2.9	
3	190.5 ± 2.0	167.2 ± 3.5	197.5 ± 5.7	197.8 ± 9.0	
4	182.5 ± 5.3	180 ± 12	198.7 ± 3.4	191.9 ± 1.9	
5	187.3 ± 1.5	167.2 ± 6.7	197.4 ± 2.3	194.4 ± 2.7	
Среднее	184.2 ± 6.5	174.2 ± 8.9	196.9 ± 4.4	194.4 ± 4.9	

ной и тетрамерной молекул соответственно. Несколько бо́льшая неопределенность в величинах энтальпии сублимации молекул (LiPiv)₂ связана с расшифровкой масс-спектра. Исследуемая интенсивность ионного тока $I_{[Li_2(Piv)]^+}$ от температуры является разницей двух экспериментальных величин: $I_{[Li_2Piv]^+(общий)} - a_{[Li_2Piv]^+/(LiPiv)_4} \times I_{[Li_4Piv_3]^+}$. Рекомендованное значение $\Delta_s H^o((LiPiv)_2) = 174.2 \pm \pm 6.6 кДж/моль получено как среднее арифмети$ $ческое из пяти, а значение <math>\Delta_s H^o((LiPiv)_4) = 195.7 \pm \pm 4.5 кДж/моль – из 10 независимых измерений.$

Пересчет стандартных энтальпий сублимации к температуре 298.15 К выполняли по изменению теплоемкости реакций сублимации димерных и тетрамерных молекул оксида молибдена [22]. Рассчитанные таким образом величины равны $\Delta_s H^{\circ}((\text{LiPiv})_2, 298.15 \text{ K}) = 177.5 \pm 7.0 \text{ кДж/моль и } \Delta_s H^{\circ}((\text{LiPiv})_4, 298.15 \text{ K}) = 198.2 \pm 5.0 \text{ кДж/моль. Согласно этим величинам, значение стандартной энтальпии реакции диссоциации (1) равно <math>\Delta_D H^{\circ}((1), 298.15 \text{ K}) = 156.8 \pm 11.1 \text{ кДж/моль. Энтальпия этой реакции также была рассчитана по 3-му закону термодинамики по величинам парциальных давлений молекул (LiPiv)₂ и (LiPiv)₄ при <math>T = 543$ K (табл. 3).

В расчетах принимали $\Delta_r S_T^{\circ} = 146.4 \pm 13.0 \ Дж/(моль K)$, это значение соответствует газовым реакциям, протекающим с изменением числа молей, равным единице. Полученная величина, пересчитанная к температуре 298.15 ($\Delta_D H^{\circ}((1), 298.15) = 153.6 \pm 8.5 \ \kappa Дж/моль$), хорошо согласуется со значением, рассчитанным по 2-му закону термодинамики, это служит подтверждением правильности расшифровки масс-спектра и определения абсолютных величин парциальных давлений. Здесь также можно отметить, что приведенное значение энтальпии согласуется с аналогичной величиной $\Delta_D H^{\circ}((1), 298.15) = 145.7 \pm 25.0 \ \kappa Дж/моль, полученной при исследовании системы LiPiv-CdPiv₂ [23].$

Значение парциального давления мономерной молекулы LiPiv в насыщенном паре при T = 543 K оценено в настоящей работе по величине предела чувствительности масс-спектрометра $p_{\text{LiPiv}} = 5.0 \times 10^{-5}$ Па. Знание этой величины и парциального давления молекул Li₂Piv₂ дало возможность рассчитать по 3-му закону термодинамики энтальпию реакции

$$(\text{LiPiv})_{2(r)} = 2 \text{LiPiv}_{(r)}.$$
 (5)



Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей ионных токов: $1 - \text{Li}_2\text{Piv}^+/\text{Li}_2\text{Piv}_2$, $2 - \text{Li}_4\text{Piv}_3^+$.

Найденная величина, пересчитанная к температуре 298.15 К, равна $\Delta_D H^{\circ}((5), 298.15) = 175.8 \pm 13.5 кДж/моль, что позволило по закону Гесса и стандартной энтальпии сублимации димерных молекул определить энтальпию сублимации молекул LiPiv: <math>\Delta_s H^{\circ}(298.15) = 176.7 \pm 13.5 кДж/моль.$

В работе [24] приведена стандартная энтальпия образования радикала триметилуксусной (пивалевой) кислоты $\Delta_f H^{\circ}((CH_3)_3CCOO, 298.15 \text{ K}) =$ = -265 кДж/моль, значение которой позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования пивалата лития в конденсированной и газовой фазах в виде мономерных, димерных и тетрамерных молекул. Расчет был выполнен в предположении близости величин энтальпий разложения ацетата и пивалата лития по реакции:

$$LiL_{(TB)} = L'_{(\Gamma)} + Li_{(TB)},$$
 (6)

где L' – CH₃COO' ((CH₃)₃CCOO).

Принятое нами предположение вполне оправдано, различие в энтальпиях этих реакций зависит главным образом от разницы в величинах энтальпий сублимации и реакции диссоциации

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования пивалатов лития

Соединение	$-\Delta_{f} H_{298.15}^{\circ}$, кДж/моль
LiPiv _(TB)	≤804
LiPiv _(r)	≤627
$(\text{LiPiv})_{2(\Gamma)}$	≤1430
(LiPiv) _{4(r)}	≤3017

$$\operatorname{LiL}_{(r)} = \operatorname{L}_{(r)} + \operatorname{Li}_{(r)} \tag{7}$$

ацетатного и пивалатного комплексов лития в газовой фазе. Однако величины энтальпий реакций (7) для рассматриваемых карбоксилатных комплексов должны быть практически одинаковые, из чего следует, что разница в значениях энтальпий реакции (6) зависит только от разницы в величинах энтальпий сублимации ацетата и пивалата лития. Энтальпия реакции (6) $\Delta_r H^{\circ}((6))$, 298.15) = 537.7 кДж/моль рассчитывается по известным термодинамическим характеристикам ацетата лития: $\Delta_t H^{\circ}$ (LiOAc, 298.15 K) = -746.9 кДж/моль [25] и $\Delta_t H^{\circ}(OAc, 298.15 \text{ K}) = -209.2 \text{ кДж/моль} [26].$ В силу того, что структура конденсированной фазы ацетата лития представляет собой 3D-полимер [27], а фаза триметилуксусной (пивалевой) кислоты подобна пропионату и является 1D- и 2Dполимером [28], величина энтальпии реакции (6) для пивалатного комплекса должна быть несколько ниже (10-15 кДж/моль). С учетом этой возможной разницы были рассчитаны нижние пределы стандартных энтальпий образования конденсированного пивалата лития и молекул в газовой фазе (табл. 5).

По абсолютной величине парциального давления при T = 543 К и энтальпии сублимации димера и тетрамера пивалата лития установили уравнение зависимости давления (Па) молекул (LiPiv)₂ и (LiPiv)₄ от температуры:

$$\lg p_{(\text{LiPiv})_2} = -(9100 \pm 400)/T + 15.5 \pm 0.1, \quad (8)$$

$$lgp_{(LiPiv)_4} = -(10160 \pm 160)/T + 17.7 \pm 0.1,$$

$$490 \le T \le 550 \text{ K}.$$
(9)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, детально сравнить полученные в данном исследовании термодинамические характеристики пивалата лития с литературными данными затруднительно, так как в литературе имеется всего одна работа [10] по изучаемой теме и три качественных исследования по анализу газовой фазы над карбоксилатами лития методом масс-спектрометрии [11-13]. В работе [10], посвяшенной исследованию процессов парообразования пивалатов шелочных металлов, приведен масс-спектр газовой фазы комплекса лития, который практически не отличается от масс-спектра, полученного в настоящей работе, кроме отсутствия в нем ионов Li⁺ и [LiPiv]⁺. Отсутствие этих ионов можно объяснить высокой дискриминацией по массам у используемого прибора МИ 1201. В этой же работе приведено оценочное значение

энтальпии сублимации молекул (LiPiv)₂ ($\Delta_s H_T^\circ =$ $= 205.0 \pm 6.0$ кДж/моль), полученное по нерасшифрованному ионному току $I_{[\text{Li}_2\text{Piv}]^+}$ и не противоречащее значению, найденному в настоящей работе. В работах [11-13] исследовали процессы ионизации электронным ударом, химической ионизацией, десорбционной ионизацией в поле. ионизацией в поле газовой фазы над карбоксилатами щелочных металлов на квадрупольном масс-спектрометре. На основании полученных масс-спектров авторы пришли к выводу, что карбоксилаты щелочных металлов – это легколетучие соединения. Газовая фаза над ними состоит из полимерных молекул вплоть до октамерных молекул в случае пивалата лития. Необходимо заметить, что эксперимент в работах [11-13] был поставлен таким образом, что исследованию подвергали ненасыщенный пар, степень полимеризации которого была значительно ниже насыщенного. Таким образом, можно отметить, что имеюшиеся в литературе данные находятся в полном согласии с выполненным исследованием.

Найденные термодинамические характеристики парообразования пивалата лития позволяют рекомендовать его в качестве прекурсора в методе MO CVD для получения оксидных пленок или покрытий. Это соединение обладает относительно простым составом насыщенного пара, высокой летучестью, простотой синтеза и устойчивостью на воздухе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

Элементный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Dudney N.J.* // Interface (The Electrochemical Society). 2008. V. 17. № 3. P. 44.
- 2. *Nishide H., Oyaizu K. //* Science. 2008. V. 319. P. 737. https://doi.org/10.1126/1151831
- Choi W.-G., Yoon S.-G. // J. Power Sources. 2004. V. 125. P. 236.
 - https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.014
- 4. *Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 57.
- 5. *Wang B., Bates J.B., Hart F.X. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 10. P. 3203. https://doi.org/10.1149/1.1837188
- Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 33. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1
- Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 59. https://doi.org/10.1149/1.1393157
- Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. // J. Power Sources. 1993. V. 43. № 1–3. P. 103. https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y
- 9. Yu X., Bates J.B., Jellison G.E. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 2. P. 524. https://doi.org/10.1149/1.1837443
- Хоретоненко Н.М. Структурные и термодинамические исследования пивалатов некоторых непереходных металлов. Автореф. ... канд. хим. наук. М., 1998. 22 с.
- Edward White V. // Org. Mass Spectrometry. 1978.
 V. 13. № 9. P. 495. https://doi.org/10.1002/oms.1210130903
- 12. *Matsumoto K., Kosugi Y., Yanagisawa M. et al.* // Org. Mass Spectrometry. 1980. V. 15. № 12. P. 606. https://doi.org/10.1002/oms.1210151203
- Cao Y., Busch K.L. // J. Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 3970. https://doi.org/10.1021/ic00096a022
- 14. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 75. https://doi.org/10.1134/S1070328420020104
- Kayumova D.B., Malkerova I.P., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 125. https://doi.org/10.1134/S0036023619010121
- Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136
- 17. Горохов Л.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., мех., физ. химия. 1958. С. 231.
- Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Массспектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
- Otvose J.W., Stevenson D.P. // J. Am. Chem. Soc. 1956.
 V. 78. P. 546. https://doi.org/10.1021/ja01584a009
- 20. *Guido M., Gigli G.* // High Temp. Sci. 1975. V. 7. № 2. P. 122.
- Meyer R.T., Lynch A.W. // High Temp. Sci. 1973. V. 5. № 3. P. 192.

- 22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. М.: Наука, 1982. Т. 4. Кн. 2.
- Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N., Shmelev M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121842
- 24. Lukyanova V.A., Papina T.S., Didenko K.V. et al. // J. Therm Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 743. https://doi.org/10.1007/s10973-008-9019-x
- 25. *Рудницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 1853.
- 26. *Gray P., Thynne J.C.J.* // Nature (Engl.). 1961. № 191. P. 1357. https://doi.org/10.1038/1911357a0
- 27. Martínez Casado F.J., Ramos Riesco M., Redondo M.I. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. № 11. P. 1021. https://doi.org/10.1021/cg1010133
- Martínez Casado F.J., Ramos Riesco M., Garcia Perez M.V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 39. P. 12896. https://doi.org/10.1021/jp9047715

_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.774.2

БИНАРНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ SiO₂-TiO₂: АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

© 2021 г. А. Е. Баранчиков^{*a*, *, Г. П. Копица^{*b*, *c*}, Х. Э. Ёров^{*a*}, Н. А. Сипягина^{*d*}, С. А. Лермонтов^{*d*}, А. А. Павлова^{*b*, *e*}, С. Ю. Котцов^{*a*}, В. М. Гарамус^{*e*}, В. Рюхтин^{*f*}, В. К. Иванов^{*a*}}

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЩ "Курчатовский институт",

мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

^сИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^dИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр., 1, Черноголовка, 142432 Россия

^еСанкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,

Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^eHelmholtz-Zentrum Geesthacht, Гишахт, 21502 Германия

^fИнститут ядерной физики, Резня, 25068 Чехия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г. После доработки 09.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Выполнен детальный анализ структуры арогелей SiO₂—TiO₂, синтезированных в сверхкритических CO₂, изопропаноле, гексафторизопропаноле, метил-*трет*-бутиловом эфире, с использованием взаимодополняющих методов малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения в диапазоне характеристических размеров от 1 нм до ~1.5 мкм. Показано, что структура аэрогелей во всем диапазоне масштабов удовлетворительно описывается двухуровневой моделью, учитывающей рассеяние на индивидуальных неоднородностях и их агрегатах, имеющих фрактальные свойства. Впервые показано, что ключевым фактором, определяющим характер малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения аэрогелями SiO₂—TiO₂, является содержание в них оксида титана. Фазовый состав аэрогелей не оказывает существенного влияния на их структуру в диапазоне масштабов от 1 нм до ~1.5 мкм, определяемую методами малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного и нейтронного и нейтронного излучения.

Ключевые слова: оксид титана, оксид кремния, мезоструктура, пористые материалы, фрактальные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21060052

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели представляют собой уникальный тип твердофазных материалов, характеризующихся высокой удельной поверхностью и пористостью, что обусловливает возможность их практического применения для создания различных конструкционных материалов, в том числе тепло- и звукоизоляционных [1]. Химическая модификация аэрогелей позволяет придать им ряд важных с практической точки зрения функциональных свойств для получения эффективных катализаторов, селективных сорбентов, люминофоров и газовых сенсоров [1–3].

С точки зрения практического применения особый интерес вызывают многокомпонентные аэрогели, функциональные характеристики и текстурные свойства которых можно направленно задавать путем изменения их химического состава, условий получения и последующей обработки [4-6]. Среди таких материалов наиболее изученными являются бинарные аэрогели на основе SiO₂-TiO₂, которые обладают высокой каталитической активностью в ряде реакций органического синтеза и выраженными фотокаталитическими или УФ-протекторными свойствами [5, 7-12]. Важно подчеркнуть, что требования к составу каталитических и фотокаталитических материалов на основе SiO₂-TiO₂ значительно различаются: высокая каталитическая активность обеспечивается высоким содержанием связей Si-O-Ті, что достигается в аморфных аэрогелях с высокой степенью кросс-полимеризации оксидных компонентов [13–15]. Напротив, высокая фотокаталитическая активность характерна для материалов, содержащих нанокристаллический диоксид титана, в которых концентрация связей Si—O— Ті относительно невелика [14—20].

Для направленного синтеза материалов на основе бинарных аэрогелей SiO₂-TiO₂ необходимо учитывать, что скорости гидролиза алкоголятов кремния и титана различаются на порядки: например, для Ti(OEt)₄ скорость гидролиза на 5 порядков превышает скорость гидролиза Si(OEt)₄ (значения соответствующих констант составляют $k = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ M} k = 5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ cootbet}^{-1}$ ственно [21]). В связи с этим для получения высокопористых материалов SiO₂-TiO₂ с воспроизводимыми свойствами необходимо применять подходы координационной химии. В частности, использование органических лигандов, хелатирующих атомы титана, позволяет значительно сократить различие в скоростях гидролиза алкоксидов титана и кремния и обеспечить получение гомогенных по химическому составу материалов [22].

Наиболее распространенным методом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка соответствующих лиогелей, при этом в качестве сверхкритических флюидов обычно используют диоксид углерода или низшие алифатические спирты [1]. Сверхкритический флюид может химически взаимодействовать с матрицей геля, в особенности если процесс сушки протекает при достаточной высокой температуре [23–25]. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства используемого сверхкритического флюида в существенной степени определяют состав и структуру получаемых аэрогелей [26]. В то же время систематического анализа влияния данного фактора на структуру аэрогелей в широком диапазоне масштабов к настоящему времени не проводили.

Ранее нами исследовано влияние типа сверхкритического флюида (на примере CO_2 , изопропанола, гексафторизопропанола и метил-*трет*бутилового эфира) на физико-химические свойства (текстурные характеристики, фазовый состав и термическое поведение) аэрогелей SiO_2 — TiO_2 с различным содержанием титана (в диапазоне мольных соотношений Ti : Si от 1 : 1 до 1 : 9) [27, 28]. Настоящая работа является продолжением данного цикла исследований и посвящена детальному анализу мезоструктуры аэрогелей SiO_2 —TiO₂ с использованием методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание методики синтеза аэрогелей SiO₂, а также бинарных аэрогелей SiO₂—TiO₂ приведено в наших предыдущих работах, в которых также представлены результаты детального анализа физико-химических свойств полученных материалов [26-28]. Синтез лиогелей SiO₂-TiO₂ включал в себя смешение предварительно гидролизованного тетраметоксисилана (ТМОС). смешанного раствора тетраизопропоксида титана (ТИП) и ацетилацетона (acacH) с последующим добавлением водного раствора фтороводорода в качестве катализатора гелирования. Синтез лиогелей SiO₂ проводили по аналогичной методике, не добавляя в реакционную смесь соединения титана. Далее лиогели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, промывали выбранным растворителем – изопропанолом (*i*PrOH), метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ), гексафторизопропанолом (ГФИП) один раз в сутки в течение 5 сут. Лиогели для последующей сверхкритической сушки в СО2 промывали изопропанолом.

В качестве растворителей для сверхкритической сушки лиогелей использовали изопропанол. диоксид углерода, метил-трет-бутиловый эфир и гексафторизопропанол. Подробное описание методик сверхкритической сушки и использованного для нее оборудования также приведено в наших предыдущих работах [26-28]. Сушку проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФАВ РАН при следующих температурах и давлениях: 255 ± 5°С, 6.5 ± 0.5 МПа для *i*PrOH; 240 ± 5°C, 6.5 ± 0.5 МПа для МТБЭ; $205 \pm 5^{\circ}$ С, 11 ± 1 МПа для ГФИП; $50 \pm$ \pm 1°C, 12 \pm 0.2 МПа для CO₂. Значения критических параметров для соответствующих растворителей составляют: $t_{\rm kp} = 235^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 4.8$ МПа для *i*-PrOH [29]; $t_{\rm kp} = 224.1^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 3.4$ МПа для МТБЭ [30, 31]; $t_{\rm kp} = 182.0^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 3.1$ МПа для ГФИП [32]; $t_{\rm kp} = 31^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 7.4$ МПа для СО₂ [29]. Полученные в результате сверхкритической сушки аэрогели представляли собой монолитные цилиндры.

Анализ структуры аэрогелей методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) проводили на установке BioSAXS [33], расположенной на линии 12Р синхротрона РЕ-TRA III (исследовательский центр DESY, Германия) и работающей в аксиальной геометрии. Установка оснащена газонаполненным детектором Pilatus 2M (Dectris) с размером активной области 253.7 × 288.8 мм и размером пикселя 172 × ×172 мкм². Использование длины волны фотонов $\lambda = 0.124$ нм и расстояния образец—детектор L = 3 м позволило провести измерения интенсивности рассеяния в диапазоне переданных импульсов 8 × $\times 10^{-2}$ нм⁻¹ $\leq q \leq 3$ нм⁻¹. Непосредственно перед проведением анализа предварительно перетертые образцы аэрогелей наносили на каптоновую пленку. Полученные экспериментальные данные корректировали с учетом рассеяния излучения каптоновой пленкой, арматурой установки и фона зала. Полученные двумерные изотропные картины рассеяния азимутально усредняли с учетом эффективности детектора. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали пакет программ ATSAS [34].

Измерения ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН) были проведены на двухкристальном дифрактометре высокого разрешения MAUD (реактор LVR-15, Прага, Чешская Республика) [35, 36]. Дифрактометр MAUD, в отличие от обычных двухкристальных дифрактометров, оборудован упруго изогнутым Si-кристаллом-анализатором, который позволяет измерять интенсивность рассеяния с помощью однокоординатного позиционно-чувствительного детектора во всем доступном диапазоне переданных импульсов без поворота кристалла. Интенсивность рассеяния была измерена в диапазоне переданных импульсов 4 × 10^{-3} нм⁻¹ < q < $< 2 \times 10^{-1}$ нм⁻¹. Перед проведением анализа порошкообразные образцы аэрогелей засыпали в кварцевые кюветы толщиной 1 мм. Полученные спектры корректировали с применением стандартной процедуры [36] с учетом рассеяния кюветой, арматурой установки и фона зала.

Для совместного анализа результатов, полученных различными методами, проводили сшивку экспериментальных данных УМУРН (с учетом коллимационных поправок на двухкристальную геометрию) и МУРР в диапазоне переданных импульсов 8×10^{-2} нм⁻¹ $\leq q \leq 2 \times 10^{-1}$ нм⁻¹ (диапазон, в котором перекрываются данные УМУРН и МУРР). Таким образом, использование комплементарных методов УМУРН и МУРР позволило получить полную картину рассеяния образцами аэрогелей SiO₂—TiO₂ в диапазоне переданных импульсов 4×10^{-3} нм⁻¹ < q < 3 нм⁻¹, что соответствует интервалу характеристических размеров (диаметров) от 1 нм до ~1.5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1a-1г приведены экспериментальные зависимости интенсивности ультрамалоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения $I_s(q)$ образцами аэрогелей SiO₂, не содержащих титана (рис. 1а), и аэрогелей SiO₂—TiO₂ (рис. 16-1г) с различным номинальным содержанием диоксида титана (10, 20 и 50 мол. % соответственно), полученных методом сверхкритической сушки в различных сверхкритических средах. Качественный анализ полученных данных указывает на то, что основным фактором, определяющим характер рассеяния, является концентрация оксида титана в аэрогелях, при этом аэрогели с одинаковым номинальным содержанием оксида титана, синтезированные с использованием различных сверхкритических флюидов, демонстрируют близкий характер рассеяния.

Данный факт является достаточно необычным, поскольку, как было показано нами ранее, тип используемого сверхкритического флюида, определяющий температуру проведения сверхкритической сушки, оказывает ключевое влияние на фазовый состав аэрогелей SiO₂-TiO₂ [27, 28]. Сверхкритическая сушка в диоксиде углерода и гексафторизопропаноле приводит к получению рентгеноаморфных аэрогелей, тогда как сверхкритическая сушка в изопропаноле и метилтрет-бутиловом эфире - к получению аэрогелей, содержащих нанокристаллический анатаз с размером частиц 10-20 нм [28]. В то же время, в отличие от дифракционных методов анализа структуры, для которых рассеяние рентгеновского и нейтронного излучения обусловлено упорядочением атомов в структуре анализируемого вещества, рассеяние нейтронного и рентгеновского излучения в области малых углов определяется контрастом $\Delta \rho = \rho(r) - \rho_s$ (различием между средней рассеивающей плотностью неоднородностей $\rho(r)$ и рассеивающей плотностью среды ρ_s), который практически не зависит от наличия ближнего или дальнего порядка в рассеивающих неоднородностях [37].

Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от переданного импульса для образцов аэрогелей SiO₂, не содержащих титана и полученных сверхкритической сушкой в различных сверхкритических флюидах, представлены на рис. 1а. Все зависимости характеризуются наличием двух диапазонов по переданному импульсу q, где интенсивность рассеяния $I_{\rm S}(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n} с различными значениями показателя n_i . Подобное рассеяние характерно для иерархических двухуровневых структур [38], что характерно для пористых оксидных материалов с развитой поверхностью границы раздела фаз (аэрогелей и ксерогелей) [39–44].

Рассеяние в диапазоне больших переданных импульсов ($q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹), соответствующем структурному уровню наименьшего масштаба, типично для пористых систем (твердая фаза—пора), состоящих из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) объектов, например, для сильно вытянутых или сплюснутых частиц или пор. Для описания рассеяния в области Гинье, в которой оно определяется размером и формой рассеивающих неоднородностей, необходимо использовать обобщенное выражение [45]:

$$\frac{d\sum(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right),\tag{1}$$


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $I_{S}(q)$, измеренной методами УМУРН и МУРР, от переданного импульса q для аэрогелей SiO₂ (a), SiO₂—TiO₂ (10 мол. % TiO₂) (b), SiO₂—TiO₂ (20 мол. % TiO₂) (b), SiO₂—TiO₂ (50 мол. % TiO₂) (c), полученных сверхкритической сушкой в изопропаноле (*I*), CO₂ (*2*), гексафторизопропаноле (*3*) и метил-*терет*-бутиловом эфире (*4*). Для наглядности значения $I_{S}(q)$ для зависимостей 2, 3 и 4 умножены на 10, 10² и 10³ соответственно. Стрелками обозначены области экспериментальных данных, отвечающие характеристическим размерам неоднородностей.

где G – коэффициент Гинье [46], R_g – радиус гирации рассеивающих неоднородностей, параметр s определяется формой рассеивающих неоднородностей (например, для сферических объектов s = 0, для одномерных частиц или пор s = 1, для двумерных неоднородностей s = 2). Параметр s может принимать дробные значения, если рассеивающие неоднородности имеют форму эллипсоида вращения или в системе присутствуют неоднородности различной формы.

Поскольку несферические объекты определяются не одним, а двумя (радиус R_c и длина L в случае вытянутых неоднородностей) или тремя (толщина T, ширина W и длина L для неоднородностей уплощенной формы) характерными размерами,

отвечающая им область Гинье может включать в себя два или три диапазона переданного импульса q, что полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 1а).

Таким образом, для аэрогелей SiO₂, не содержащих титана, в области больших переданных импульсов ($q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) на зависимостях интенсивности рассеяния от переданного импульса можно выделить три диапазона: диапазон, отвечающий локальной структуре рассеивающих неоднородностей и описываемый степенной зави-

симостью q^{-n_1} (режим Порода), и два диапазона рассеяния, в которых рассеяние определяется характерными размерами и формой рассеивающих неоднородностей (режим Гинье).

Значения показателя степени n_1 , определенные из наклонов прямолинейных участков экспериментальных зависимостей $I_S(q)$ в области q >> 1 нм⁻¹, находятся в диапазоне от 3.05 до 3.59. Таким образом, первый структурный уровень аэрогелей SiO₂ представлен неоднородностями с фрактальной поверхностью раздела фаз, характеризующейся фрактальными размерностями 2.41 \leq $\leq D_S = 6 - n_1 \leq 2.95$ [47].

Учитывая сделанные заключения, для анализа рассеяния аэрогелями SiO₂ на первом структурном уровне (в диапазоне $q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) мы использовали обобщенную эмпирическую модель Гинье–Порода [45]:

$$\frac{d \Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_2}^2}{3}\right), & q < q_2 \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_1}^2}{3 - s_1}\right), & q_2 < q < q_1, \\ \frac{B_1}{q^{n_1}}, & q_1 < q \end{cases}$$
(2)

где $(3 - s_1)$ – размерный фактор; R_{g_1} и R_{g_2} – характерные размеры несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g_1} < R_{g_2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [46]; B_1 – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей [47]. Отметим, что $R_{g_2} = (L^2/12 + R^2/2)^{1/2}$ и $R_{g_1} = (R/2)^{1/2}$ для вытянутых неоднородностей радиусом R и длиной L; $R_{g_2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$, $R_{g_1} = (T/12)^{1/2}$ для сплюснутых неоднородностей толщиной T и шириной W.

Рассеяние в диапазоне q < 0.03 нм⁻¹, регистрируемое методом УМУРН и отвечающее второму, большему по масштабу, структурному уровню, описывается степенной зависимостью q⁻ⁿ². Значения показателя степени n₂ для аэрогелей SiO₂, полученных с использованием в качестве сверхкритического флюида гексафторизопропанола, метил-*трет*-бутилового эфира и СО₂, находятся в диапазоне от 3.33 до 3.41, что указывает на фрактальные свойства поверхности неоднородностей второго структурного уровня, и $2.59 \le D_{S_2} = 6 - n_2 \le$ ≤ 2.67. В то же время для аэрогеля, полученного с использованием изопропанола в качестве сверхкритического флюида, значение n₂ составляет 2.74, что соответствует рассеянию на объектах с массово-фрактальным характером агрегации (соответствующая фрактальная размерность $D_{M_2} = n_2 =$ = 2.74) [47]. Это наблюдение указывает на иной характер агрегации неоднородностей в структуре данного аэрогеля. По-видимому, это связано с тем, что сверхкритическая сушка в изопропаноле

проводилась при наибольшей температуре (255°С), и в указанных условиях матрица аэрогеля SiO_2 может вступать в химическое взаимодействие с растворителем, что и приводит к частичной реорганизации структуры аэрогеля.

На зависимостях интенсивности рассеяния для всех аэрогелей SiO₂ в диапазоне $q < 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹ отклонение от степенной зависимости и выход в область Гинье не наблюдаются. Данное обстоятельство указывает на то, что характерный размер неоднородностей R_{c_2} второго структурного уровня превышает максимальный размер, который может быть определен с помощью использованной нами установки. Тем не менее с использованием соотношения $R_{max} \approx 3.5/q_{min}$ [48] можно провести оценку данного размера, который составил $R_{c_2} > 850$ нм.

Таким образом, для описания данных УМУРН аэрогелями SiO₂ в области малых переданных импульсов ($q < 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) использовали степенное выражение:

$$I_{S}(q) = \frac{B_{2}}{q^{n_{2}}},$$
(3)

где B_2 — коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей второго структурного уровня [47].

Совокупность результатов описания рассеяния малоуглового рентгеновского и нейтронного излучения $I_s(q)$ аэрогелями SiO₂ во всем диапазоне переданных импульсов с использованием выражений (2) и (3) приведена в табл. 1 и на рис. 1а.

Согласно полученным данным, аэрогели SiO₂ представляют собой высокопористые системы, состоящие из неоднородностей сплюснутой формы с толщиной T от 1.3 до 2.8 нм и шириной W от 7.9 до 10.8 нм, обладающих развитой фрактальной поверхностью (2.41 $\leq D_{S_1} \leq$ 2.95), из которых, в свою очередь, формируются поверхностно-фрактальные (или массово-фрактальные) агрегаты с размерами $R_{c_2} > 850$ нм. Отметим, что провести оценку длины L неоднородностей первого структурного уровня из имеющихся данных не представляется возможным из-за наложения в соответствующем диапазоне q рассеяния от агрегатов второго структурного уровня.

При анализе структуры высокопористых материалов методами малоуглового рассеяния необходимо учитывать, что рассеяние нейтронного и рентгеновского излучения происходит на границах раздела фаз. В связи с этим рассеивающие неоднородности, размер которых определяется из данных малоуглового рассеяния, могут представлять собой как частицы твердой фазы, так и поры между ними. Согласно общепринятым моделям, при гидролизе алкоксидов кремния и конденса-

Параметр	Сверхкритический флюид							
Параметр	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ				
УМУРН								
$D_{S_2} = 6 - n_2$	-	2.60 ± 0.03	2.59 ± 0.03	2.67 ± 0.03				
$D_{M_2} = n_2$	2.74 ± 0.07	_	_	-				
<i>R</i> _{с2} , нм	> 850	> 850	> 850	> 850				
	I	МУРР	I	I				
<i>s</i> ₂	1.29 ± 0.02	0.57 ± 0.02	1.07 ± 0.02	0.85 ± 0.02				
<i>W</i> , нм	8.1 ± 0.8	10.8 ± 0.9	7.9 ± 0.8	9.0 ± 0.9				
<i>s</i> ₁	2.38 ± 0.03	1.99 ± 0.02	2.13 ± 0.02	2.04 ± 0.02				
<i>Т</i> , нм	1.3 ± 0.1	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.4 ± 0.2				
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.95 ± 0.03	2.52 ± 0.02	2.47 ± 0.02	2.41 ± 0.02				

Таблица 1. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂, синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (3)

ции коллоидных частиц SiO₂ должно происходить формирование изотропных частиц диоксида кремния [49, 50], поэтому наиболее разумным представляется, что рассеивающие неоднородности, формирующие первый и второй структурный уровни, представляют собой поры между частицами SiO₂. Помимо этого, размер неоднородностей первого структурного уровня находится в удовлетворительном соответствии с распределением пор в идентичных аэрогелях SiO₂, определенным из данных низкотемпературной адсорбции азота [27]. Аналогичные соображения относятся и к интерпретации результатов анализа структуры смешанных аэрогелей SiO₂–TiO₂, которые также состоят из изотропных частиц [51–53].

Как видно из рис. 16, характер МУРР для аэрогелей SiO₂-TiO₂ с номинальным содержанием диоксида титана 10% в целом подобен наблюдаемому для образцов аэрогелей SiO₂, не содержащих оксида титана (рис. 1а). На основании данных МУРР можно также выделить два диапазона по переданному импульсу q, где интенсивность рассеяния $I_{\rm S}(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n} с различными значениями показателя степени n_i. Сопоставление данных, приведенных на рис. 1а и рис. 16, указывает на то, что введение в состав аэрогелей диоксида титана в количестве 10 мол. % приводит к сдвигу участков на зависимостях интенсивностей рассеяния, отвечающих режиму Гинье для первого структурного уровня, а также степенных участков ($q < 0.01 \text{ нм}^{-1}$) второго структурного уровня в область малых q. Указанное изменение, очевидно, связано с несколько бо́льшим размером характерных размеров неоднородностей первого структурного уровня для аэрогелей SiO₂-

 ${\rm TiO}_2$ по сравнению с аэрогелями ${\rm SiO}_2$, не содержащими оксида титана.

Анализ рассеяния образцами аэрогелей SiO_2 — TiO₂ (10 мол. % TiO₂) проводили с использованием выражений (2) и (3). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 2 и на рис. 16.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что аэрогели SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂), так же как аэрогели SiO₂, состоят из обладающих фрактальной поверхностью первичных неоднородностей сплюснутой формы, из которых, в свою очередь, формируются поверхностно-фрактальные (или массово-фрактальные) агрегаты. Различия в структуре между аэрогелями SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂) и аэрогелями SiO₂ носят количественный характер и заключаются, во-первых, в более высоких значениях фрактальной размерности поверхности агрегатов второго структурного уровня (для аэрогелей, синтезированных с использованием в качестве сверхкритических флюидов СО₂, ГФИП и МТБЭ) и в больших значениях толщины T и ширины W неоднородностей первого структурного уровня. Как и для аэрогелей SiO₂, оценить длину L неоднородностей первого структурного уровня аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂) не представляется возможным из-за наложения в соответствующем диапазоне q рассеяния от агрегатов второго структурного уровня.

Увеличение номинального содержания диоксида титана в аэрогелях SiO_2 —TiO₂ от 10 до 20 мол. % приводит к дальнейшим изменениям наблюдаемой картины рассеяния (рис. 1в), что выражается в дополнительном сдвиге в область малых *q* участка выхода на режим Гинье рассеяния от неоднородностей первого структурного уровня. Указан-

Таблица 2. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (3)

Пополют	Сверхкритический флюид						
Параметр	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ			
УМУРН							
$D_{S_2} = 6 - n_2$	—	2.76 ± 0.05	2.76 ± 0.05	2.71 ± 0.05			
$D_{M_2} = n_2$	2.72 ± 0.07	_	_	_			
<i>R</i> _{с2} , нм	> 850	> 850	> 850	> 850			
МУРР							
<i>s</i> ₂	1.57 ± 0.03	0.89 ± 0.02	1.42 ± 0.02	1.01 ± 0.02			
<i>W</i> , нм	14.5 ± 0.9	20.2 ± 1.2	13.3 ± 0.9	18.3 ± 1.0			
<i>s</i> ₁	2.65 ± 0.03	2.30 ± 0.02	2.37 ± 0.02	2.53 ± 0.02			
<i>Т</i> , нм	1.6 ± 0.2	4.3 ± 0.4	3.4 ± 0.3	2.4 ± 0.2			
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.76 ± 0.03	2.47 ± 0.02	2.57 ± 0.02	2.51 ± 0.02			

ный сдвиг приводит к тому, что для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (20 мол. % TiO₂) рассеяние от агрегатов второго структурного уровня, описываемое зави-

симостью q^{-n_2} , выходит за диапазон q, регистрируемый используемой для анализа установкой. Определить длину L неоднородностей первого структурного уровня в данном случае также не представляется возможным, поскольку она существенно превышает максимальный размер неоднородностей, который может быть зарегистрирован с помощью используемого прибора. Это выражается в отсутствии в области малых переданных импульсов третьего диапазона рассеяния в режиме Гинье со значением размерного фактора $s_3 = 0$. Согласно сделанной нами оценке, в данном случае также L > 850 нм.

В то же время на зависимостях интенсивности рассеяния в области больших переданных импульсов (q > 0.8 нм⁻¹) наблюдается дополнительный участок, на котором $I_{S}(q)$ описывается степенной зависимостью q^{-n_0} со значениями показа-теля степени $n_0 = 3.33$, 3.30 (для аэрогелей, полученных сушкой в *i*PrOH и МТБЭ соответственно) и 2.66, 2.46 (для аэрогелей, полученных сушкой в СО₂ и ГФИП соответственно). Наличие данного дополнительного участка, по-видимому, обусловлено присутствием в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %) неоднородностей с выраженной границей раздела фаз твердое тело-твердое тело. Отсутствие таких областей на зависимостях интенсивности рассеяния для аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. %), по-видимому, связано с относительно малым содержанием оксида титана. Оценка характеристического размера таких неоднородностей в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %) привела

к значениям $R_{c_0} \approx 6$ нм. Согласно полученным нами ранее данным [27], в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), синтезированных методом сверхкритической сушки в *i*PrOH или МТБЭ, присутствуют частицы нанокристаллического анатаза размером ~15 нм (определен с использованием соотношения Шеррера). Таким образом, сопоставление данных лифракции [27] и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения позволяет с уверенностью предположить, что области, наблюдаемые (по данным МУРР) в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), синтезированных методом сверхкритической сушки в *i*PrOH или МТБЭ, соответствуют нанокристаллическому анатазу. Отметим, что, по данным МУРР, частицы анатаза в указанных аэрогелях характеризуются фрактальной поверхностью с размерностью $D_{S_0} = 6 - n_0 = 2.67$ и 2.70 (для *i*PrOH или МТБЭ соответственно). С другой стороны, аэрогели SiO_2 -TiO₂ (20 мол. %), полученные методом сверхкритической сушки в СО₂ или гексафторизопропаноле, являются рентгеноаморфными и не содержат нанокристаллический анатаз [27, 28]. Таким образом, для этих аэрогелей указанные области, скорее всего, соответствуют зонам локальной химической неоднородности состава, содержащим в основном диоксид титана в аморфном состоянии. Отметим, что, по данным МУРР, в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), полученных методом сверхкритической сушки в СО2 или ГФИП, такие неоднородности характеризуются массово-фрактальным типом структуры с размерностями $D_{M_0} = n_0 = 2.66$ и 2.46 соответственно.

В связи с этим для описания рассеяния в области q > 0.8 нм⁻¹ использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение [48]:

Таблица 3. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (20 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (4)

Породиотр	Сверхкритический флюид						
параметр	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ			
УМУРН							
<i>s</i> ₂	1.70 ± 0.04	1.58 ± 0.03	1.73 ± 0.04	1.65 ± 0.02			
<i>W</i> , нм	158 ± 8	189 ± 10	155 ± 8	166 ± 9			
<i>s</i> ₁	2.55 ± 0.02 2.54 ± 0.02		2.51 ± 0.01	2.55 ± 0.02			
<i>Т</i> , нм	$27 \pm 2 \qquad \qquad 26 \pm 2$		28 ± 2	25 ± 2			
$D_{S_1} = 6 - n_1$	$6 - n_1$ 2.21 ± 0.04 2.10		2.15 ± 0.04	2.15 ± 0.04			
		МУРР					
<i>R</i> _{c0} , нм	5.7 ± 0.9	5.8 ± 0.8	6.2 ± 0.9	5.3 ± 0.8			
$D_{S_0} = 6 - n_0$	2.67 ± 0.04	_	_	2.70 ± 0.04			
$D_{M_0} = n_0$	_	2.66 ± 0.06	2.46 ± 0.06	_			

$$I_{s}(q) = G_{0} \exp\left(-\frac{q^{2}R_{g_{0}}^{2}}{3}\right) + B_{0}\left[\frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{qR_{g_{0}}}{\sqrt{6}}\right)\right)^{3}}{q}\right]^{n_{0}} + I_{inc}, \qquad (4)$$

где G_0 – коэффициент Гинье, R_{g_0} – радиус гирации рассеивающих неоднородностей, B_0 – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей, константа I_{inc} описывает фоновое некогерентное рассеяние на неоднородностях порядка длины волны рентгеновского излучения. Отметим, что значение R_{g_0} для фрактальных объектов связано с верхней границей самоподобия соотношением $R_{c_0} = R_{g_0} \sqrt{(D_{S_0} + 2)/D_{S_0}}$ [54].

В выражении (4) нормировка переданного импульса q на функцию ошибок erf(x) позволяет корректно описать зависимость интенсивности рассеяния в промежуточном диапазоне между областями, описываемыми приближением Гинье ($qR_{c_0} < 1$) и степенной функцией q^{-n} ($qR_{c_0} \ge 1$), в который вносят свой вклад как неоднородности характерного масштаба R_{c_0} , так и их поверхность [48].

Таким образом, анализ рассеяния для аэрогелей SiO_2 -TiO₂ (20 мол. % TiO₂) проводили с использованием суммы выражений (2) и (4). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 3 и на рис. 1в.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что увеличение номинального содержания диоксида титана в аэрогелях SiO₂-

ТіО₂ от 10 до 20 мол. % приводит к существенному уменьшению фрактальной размерности поверхности D_{S_1} неоднородностей первого структурного уровня, т.е. к сглаживанию их поверхности. Кроме того, наблюдается значительное (почти на порядок) увеличение их характерных размеров (толщины *T* и ширины *W*).

Увеличение содержания оксида титана в аэрогелях SiO_2 —TiO₂ до 50% приводит к дальнейшим изменениям характера малоуглового рассеяния. Для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (50 мол. % TiO₂) на зависимостях рассеяния $I_S(q)$ присутствует лишь один линейный участок (режим Гинье), соответствующий неоднородностям первого структурного уровня. Кроме того, на зависимостях интенсивности рассеяния также регистрируется область, отвечающая рассеянию на границе раздела фаз твердое тело—твердое тело, связанная с наличием в составе образцов частиц нанокристаллического анатаза или неоднородностей химического состава.

Анализ рассеяния для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (50 мол. % TiO₂) проводили с использованием суммы выражений (2) и (4). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 4 и на рис. 1г.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3 и 4, показывает, что увеличение содержания диоксида титана в аэрогелях SiO_2 —TiO₂ от 20 до 50 мол. % приводит к увеличению характерных размеров (*T*) неоднородностей первого структурного уровня, а также размеров R_{c_0} , отвечающих нанокристаллическому анатазу или химически неоднородным областям. Отметим, что оценки значений R_{c_0} для аэрогелей SiO₂—TiO₂ (50 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием *i*PrOH

Π	Сверхкритический флюид						
параметр	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ			
УМУРН							
<i>s</i> ₁	2.54 ± 0.02	2.38 ± 0.02	2.46 ± 0.01	2.23 ± 0.02			
<i>Т</i> , нм	90 ± 10	108 ± 10	92 ± 10	169 ± 15			
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.21 ± 0.04	2.22 ± 0.04	2.19 ± 0.04	2.18 ± 0.04			
	I	МУРР					
<i>R</i> _{с2} , нм	14.5 ± 1.8	11.6 ± 1.2	12.6 ± 1.5	13.3 ± 1.5			
$D_{S_0} = 6 - n_0$	2.51 ± 0.04	—	—	2.60 ± 0.04			
$D_{M_0} = n_0$	_	2.87 ± 0.03	2.45 ± 0.03	—			

Таблица 4. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (50 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (4)

и МТБЭ в качестве сверхкритических флюидов, удовлетворительно совпадают с результатами определения размеров кристаллитов TiO₂ по данным рентгеновской дифракции с использованием соотношения Шеррера (14 и 19 нм соответственно) [27]. Помимо этого, как следует из данных, представленных в табл. 1-4, увеличение содержания титана в аэрогелях SiO₂-TiO₂ приводит к закономерному увеличению размера рассеивающих неоднородностей. Полученные нами ранее данные [28] указывают на то, что увеличение содержания титана в аэрогелях SiO₂-TiO₂ приводит к увеличению среднего размера пор и тем самым к уменьшению удельной поверхности аэрогелей. Таким образом, наиболее корректным представляется интерпретация рассеивающих неоднородностей первого и, вероятно, второго структурного уровня аэрогелей как характеризующих структуру порового пространства аэрогелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием взаимодополняющих методов малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения выполнен сравнительный анализ мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ с различным содержанием титана (от 0 до 50 мол. % TiO₂), полученных сверхкритической сушкой с использованием различных сверхкритических флюидов: СО2, изопропанола, метилтрет-бутилового эфира и гексафторизопропанола. Полученные данные позволили получить информацию о структуре аэрогелей (характеристических размерах и фрактальной размерности) в широком диапазоне масштабов (от 1 нм до ~1.5 мкм). Показано, что структура аэрогелей во всем диапазоне масштабов может быть удовлетворительно описана в рамках обобщенной двухуровневой модели, учитывающей рассеяние на индивидуальных неоднородностях и их агрегатах. Ключевым фактором, определяющим характер малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения для аэрогелей, является содержание оксида титана, а не тип используемого сверхкритического флюида, определяющего фазовый состав аэрогелей. Для аэрогелей SiO₂-TiO₂ с относительно высоким содержанием титана (20 и более мол. % TiO₂) показано соответствие размеров неоднородностей, определенных из анализа данных малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в области больших переданных импульсов (q > > 0.8 нм⁻¹), и размеров частиц нанокристаллического диоксида титана, определенных с использованием соотношения Шеррера из данных дифракции рентгеновского излучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20125). Измерения методом МУРН выполнены с использованием оборудования CANAM (NPI CAS Řež), поддерживаемого в рамках проекта MŠMT №LM2015056. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243. https://doi.org/10.1021/cr0101306
- Corma A., Garcia H. // Adv. Synth. Catal. 2006. V. 348. № 12–13. P. 1391. https://doi.org/10.1002/adsc.200606192

- Shimizu T., Kanamori K., Maeno A. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 19. P. 6860. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01936
- Amonette J.E., Matyáš J. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 250. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.055
- Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2020. P. 105099. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099
- 6. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. // Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8
- 7. *Malinowska B., Walendziewski J., Robert D. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2003. V. 46. № 3. P. 441. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00273-X
- Dusi M., Müller C.A., Mallat T. et al. // Chem. Commun. 1999. № 2. P. 197. https://doi.org/10.1039/a808374f
- Beghi M., Chiurlo P., Costa L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 145. P. 175. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80451-X
- Ingemar Odenbrand C. U., Lars S., Andersson T. et al. // J. Catal. 1990. V. 125. № 2. P. 541. https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90325-E
- Yoldas B.E. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38–39. P. 81. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90398-1
- 12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 864. https://doi.org/10.1134/S0036023619070155
- Miller J.B., Johnston S.T., Ko E.I. // J. Catal. 1994. V. 150. P. 311. https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1349
- Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A. // J. Catal. 1995. V. 153. P. 16. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118
- 15. Dutoit D.C.M., Schneider M., Hutter R. et al. // J. Catal. 1996. V. 161. № 2. P. 651. https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0227
- Ismail A.A., Ibrahim I.A. // Appl. Catal., A: Gen. 2008.
 V. 346. № 1–2. P. 200. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.031
- 17. *Ingale S.V., Wagh P.B., Tripathi A.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. № 3. P. 682. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2445-4
- Shao G.N., Hilonga A., Jeon S.J. et al. // Powder Technol. 2013. V. 233. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.025
- Schneider M., Baiker A. // Catal. Today. 1997. V. 35. № 3. P. 339. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00164-2
- Lee J.H., Choi S.Y., Kim C.E. et al. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 13. P. 3577. https://doi.org/10.1023/A:1018665910396
- Livage J., Henry M., Sanchez C. // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. № 4. P. 259. https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2
- 22. Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1134/S0036023619020220

- Kirkbir F., Murata H., Meyers D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 225. P. 14. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00003-9
- 24. Yoda S., Ohshima S. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 248. № 2–3. P. 224. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00250-1
- Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461
- Lermontov S., Malkova A., Yurkova L. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 89. P. 28. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.011
- Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S0020168516020035
- Yorov K.E., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1339. https://doi.org/10.1134/S0036023616110048
- 29. Matson D.W., Smith R.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 6. P. 871. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06237.x
- 30. *Majer V., Svoboda V., Kehiaian H.V.* // Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation. Oxford, 1985.
- 31. *Daubert T.E., Hutchison G.* Vapor pressure of 18 pure industrial chemicals // AIChE Symp. Ser., 1990. P. 93.
- 32. *Tsukahara T., Harada M., Tomiyasu H. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 40. P. 9657. https://doi.org/10.1021/jp802508h
- 33. *Blanchet C.E., Spilotros A., Schwemmer F. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 2. P. 431. https://doi.org/10.1107/S160057671500254X
- 34. https://www.embl-hamburg.de/biosaxs/software.html
- Mikula P, Lukáš P, Eichhorn F. // J. Appl. Crystallogr. 1988. V. 21. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1107/S0021889887008653
- 36. Strunz P., Saroun J., Mikula P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. № 5. P. 844. https://doi.org/10.1107/S0021889897001271
- 37. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. // Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
- Beaucage G., Ulibarri T.A., Black E.P. et al. Hybrid Organic-Inorganic Composites. Washington, 1995. https://doi.org/10.1021/bk-1995-0585
- Lermontov S.A., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Y. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 198. P. 496. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.11.022
- 40. Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Sharikov F.Y. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81. № 17. P. 174201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174201
- 41. *Kopitsa G.P., Ivanov V.K., Sharp M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 14. P. 2091. https://doi.org/10.1134/s0036023609140022
- 42. Grigor'ev S.V., Haramus V.M., Kopitsa G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 155. https://doi.org/10.1134/s0036023610020038
- 43. Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 12. P. 1270. https://doi.org/10.1134/S002016851712007X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- 44. *Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 255. https://doi.org/10.1134/S0036023620020084
- 45. *Hammouda B.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 4. P. 716.
 - https://doi.org/10.1107/S0021889810015773
- Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1955.
- 47. *Teixeira J.* Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates // Growth Form. Dordrecht, 1986. P. 145. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5_9
- 48. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. № 6. P. 717. https://doi.org/10.1107/S0021889895005292
- 49. Pierre A.C., Rigacci A. // Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. P. 21. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8 2

- 50. ten Elshof J.E., Besselink R., Stawski T.M. et al. // Sol-Gel Handbook. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. P. 673–712. https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch21
- Indrea E., Peter A., Silipas D.T. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 182. P. 012066. https://doi.org/10.1088/1742-6596/182/1/012066
- 52. *Torma V., Peterlik H., Bauer U. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 12. P. 3146. https://doi.org/10.1021/cm047996n
- 53. Sari W., Fitriyani D., Putra E.G.R. et al. // AIP Conf. Proceedings. 2010. P. 185. https://doi.org/10.1063/1.3295595
- 54. Oh C., Sorensen C.M. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 193. № 1. P. 17. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5046

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 6, с. 785-793

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРИД НАТРИЯ-ВОДА-ДИИЗОПРОПИЛАМИН

© 2021 г. Д. Г. Черкасов^{а, *}, В. В. Данилина^а, К. К. Ильин^а

^аСаратовский национальный исследовательский государственный университет, ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия *e-mail: dgcherkasov@mail.ru Поступила в редакцию 25.01.2021 г. После доработки 09.02.2021 г. Принята к публикации 10.02.2021 г.

Экстрактивная кристаллизация является перспективным способом получения солей из их водных растворов. Ее проведение при возможности регенерации растворителя для повторного использования является актуальным. Цель исследования состояла в нахождении оптимальных условий экстрактивной кристаллизации хлорида натрия путем изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид натрия—вода—диизопропиламин в интервале температур 10.0–90.0°С, а также в выявлении возможности применения хлорида натрия для высаливания диизопропиламина из его водных растворов. Система вода—диизопропиламин имеет нижнюю критическую температуру растворения 27.3°С. Визуально-политермическим методом определены температуры фазовых переходов и построены политермы фазовых состояний смесей компонентов тройной системы. Выявлены зависимости состава критического раствора и коэффициента распределения (K_p) диизопропиламина между водной и органической фазами монотектического состояния от температуры. Максимальное значение K_p (480) достигается при 90.0°С. Установлено, что выход кристаллов NaCl возрастает при увеличении концентрации амина в тройных смесях. Максимальный выход хлорида натрия (49%) из водно-солевого раствора, содержащего 26 мас. % соли, реализуется при 27.3°С при введении 90.0 мас. % диизопропиламина.

Ключевые слова: расслаивание, монотектика, фазовая диаграмма, растворимость, визуально-политермический метод

DOI: 10.31857/S0044457X21060076

введение

Одним из перспективных способов получения солей является экстрактивная (или антисольвентная) кристаллизация [1, 2]. Органический растворитель, называемый антирастворителем, добавляют в водный раствор соли, что приводит к значительному снижению ее растворимости и выпадению некоторой части в осадок. Одним из очевидных преимуществ данного способа по сравнению с традиционным упариванием раствора является его меньшая энергозатратность [2]. Он особенно актуален для солей, имеющих небольшой температурный коэффициент растворимости или же разлагающихся при упаривании растворов. В качестве антирастворителей предлагается использовать алифатические низкомолекулярные спирты и амины, кетоны, эфиры, спиртоэфиры [3]. Среди них наиболее перспективными являются те, которые вызывают расслаивание при введении в водные растворы солей. Это позволяет отделить органическую фазу и после осушки использовать ее повторно для проведения процесса кристаллизации.

Метод экстрактивной кристаллизации предложен для получения формиата и сульфата лития [4], сульфатов натрия [5-7], калия [6, 8], цезия [9], магния [10] и меди(II) [6], нитратов калия [11] и цезия [12], хлорида [1, 2, 7, 13, 14], бромида [15] и карбоната [1] натрия, хлорида лития [15] и иодида калия [15]. Во многих работах [2-4, 7, 14] указывается на то, что антирастворителями с наилучшим сочетанием свойств являются амины. Они эффективно понижают растворимость солей. причем их растворимость в водно-солевых растворах невелика. В литературе почти нет работ, в которых установлены оптимальные условия (природа антирастворителя и соли, их концентрация в растворе, температура) для получения каких-либо солей методом экстрактивной кристаллизации. На наш взгляд, нахождение таких условий возможно только на основе анализа фазовых диаграмм систем при различных температурах.

Ранее нами [16] изучены фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия—вода—дипропиламин в интервале температур 10.0—90.0°С и проведен анализ построенных изотермических фазовых диаграмм. В результате исследования показана перспективность использования дипропиламина для получения нитрата натрия путем экстрактивной кристаллизации и найдены оптимальные условия для проведения процесса с наилучшим выходом соли.

Хлорид натрия является одним из самых востребованных вешеств, поскольку его применяют при производстве более чем 1500 различных веществ и материалов; его ежегодное мировое производство достигает сотен миллионов тонн [17-19]. Приводятся схемы получения хлорида натрия из его концентрированных водных растворов при действии диизопропиламина [2, 14] и диметилизопропиламина [14]. Авторы этих работ установили, что с понижением температуры растворимость соли в водно-аминовых растворах значительно уменьшается. Поэтому они предложили проводить процесс при относительно низких температурах (0.3°С [2], 1°С [14]) и концентрации амина в смеси 90 мас. %. Процесс протекает при отсутствии расслаивания смеси, и выход соли при указанных условиях достигает 81% [2]. С целью регенерации амина из оставшегося после отделения кристаллов NaCl маточного раствора предложено его нагревать и отделять органическую фазу. Приведенные расчеты [2] для завода по производству хлорида натрия (мощность 1 млн т/год) показали возможность снижения энергозатрат на 29% при кристаллизации с антирастворителем, однако в целом затраты на основной капитал на 8-55% выше, чем при традиционном многократном упаривании раствора. В работах [2, 14] не изучено влияние температуры и концентрации добавленного амина на выход твердого хлорида натрия, не приведены фазовые диаграммы тройных систем, не определены наилучшие температуры для регенерации амина. Поэтому, на наш взгляд, полученные результаты и выводы нельзя считать оптимальными и окончательными.

Цель нашего исследования состояла в нахождении оптимальных условий экстрактивной кристаллизации хлорида натрия путем изучения фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид натрия—вода—диизопропиламин в интервале температур 10.0—90.0°С. Кроме того, предполагалось выявить возможность применения хлорида натрия для высаливания диизопропиламина из его водных растворов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Используемые в работе воду (получали на бидистилляторе DEM-20 MERA-POLNA) и диизопропиламин (Across Organics, содержание основного вещества ≥99.0 мас. %) идентифицировали по температуре кипения, показателю преломления и плотности. Поскольку полученные значения в пределах погрешности измерений совпадали со справочными данными [19], дополнительную очистку диизопропиламина не проводили. Хлорид натрия (ч. д. а., содержание соли 99.9 мас. %, Михайловский завод химреактивов) в мелкодисперсном состоянии сушили на воздухе при 120°С и досушивали над оксидом фосфора(V) до постоянной массы. Термогравиметрический анализ полученного препарата хлорида натрия показал отсутствие в нем влаги.

В смесях компонентов тройной системы NaCl-H₂O-(*i*-C₃H₇)₂NH фазовые равновесия изучали визуально-политермическим методом [20] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур 10-90°С. Методика исследования подробно изложена в работе [21]. Запаянные стеклянные ампулы со смесями поочередно помещали в ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками (рабочая жидкость – дистиллированная вода), в котором поддерживали температуру с точностью 0.1°С. Температуру измеряли с помощью электронного лабораторного термометра ЛТ-300-Н с точностью 0.1°С. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение рабочей жидкости проводили с малой скоростью (~0.5 град/мин).

Метод отношения объемов жидких фаз [22] использовали для нахождения составов смесей, отвечающих растворам в критическом состоянии. Время установления равновесия жидкостьжидкость составляло примерно 1 ч, а равновесия жидкость-твердое — около 3 ч при постоянном перемешивании смесей компонентов. Совпадение значений температуры каждого фазового перехода при повторных измерениях служило критерием установления равновесия в смесях компонентов.

Твердую фазу насыщенных растворов идентифицировали с помощью термического (дериватограф OD-102, MOM, Венгрия) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализа. Установлено, что твердой фазой во всем температурном интервале исследования являлся хлорид натрия. На основе полученных политермических данных построены изотермы фазовых состояний изученной тройной системы по методике, изложенной в [21]. С относительной погрешностью $\pm 0.5-1.0\%$ определены составы смесей, отвечающие определенным фазовым переходам при намеченных нами температурах. Оценку выхода кристаллов соли, полученного графическим методом, осуществляли с помощью гравиметрического анализа. Для этого готовили ряд смесей компонентов с наличием твердой фазы и разным содержанием диизопропиламина, выдерживали их 2 ч в термостате при непрерывном перемешивании и заданной температуре. Затем при той же температуре отфильтровывали твердую фазу каждой смеси. Полученные осадки сушили до постоянной массы и взвешивали. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В изучаемую тройную систему хлорид натриявода-диизопропиламин входят три двойные системы. Кратко их охарактеризуем. Двойная жидкостная система вода-диизопропиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР), растворимость компонентов исследована в работах [2, 4, 23-25]. Фазовая диаграмма системы построена в интервале 20-60°С [4, 23, 25]. Поскольку данные разных авторов не согласуются, нами изучены растворимость и фазовые равновесия в смесях компонентов в интервале температур -20-90°С. Построена фазовая диаграмма (рис. 1), найдены состав критического раствора (28.98 мас. % диизопропиламина) и НКТР двойной системы (27.3°С) [26]. Впервые установлено, что фазовая диаграмма характеризуется пологой и протяженной по концентрации линией кристаллизации льда (S_1) .

Растворимость хлорида натрия в воде исследована в широком интервале температур [27, 28]. В смесях компонентов обнаружены два трехфазных нонвариантных равновесия. При 0.15°С в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль (NaCl) и кристаллогидрат (NaCl · 2H₂O). При -21.2°C в системе осушествляется второе трехфазное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат хлорида натрия [28]. Соль и ее кристаллогидрат характеризуются положительными температурными коэффициентами растворимости в воде. Таким образом, в интересующем нас температурном интервале 10.0-90.0°С твердой фазой насыщенных растворов является безводный хлорид натрия.

Данных по растворимости в двойной системе хлорид натрия—диизопропиламин в литературе не обнаружено. Нами установлено, что в изученном интервале температур растворимость этой соли в диизопропиламине не превышает 0.05 мас. %.

Смеси трех компонентов по сечениям I–VII треугольника состава имели переменное содер-



Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы водадиизопропиламин.

жание хлорида натрия и постоянное содержание амина в смеси с водой: 5.00 (I), 10.00 (II), 25.00 (III), 40.00 (IV), 55.00 (V), 70.00 (VI) и 85.00 (VII) мас. %. Построенные политермические фазовые диаграммы системы по указанным сечениям (рисунки не приводятся) подобны: две плавные кривые разделяют поля гомогенного состояния ℓ , расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая, ℓ_2 – водная фазы) и монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 +$ + *S* (*S* – NaCl).

Смеси компонентов (сечения IX, X) имели переменное содержание амина и обладали постоянным содержанием хлорида натрия в смеси с водой: 28.00 (IX) и 60.00 (X). Найденные температуры фазовых переходов в смесях компонентов по этим сечениям (политермы фазовых состояний не приводятся) позволили определить положение предельных сторон монотектического треугольника при различных температурах. Аналогичное положение на концентрационном треугольнике имело сечение VIII (13.00 мас. % хлорида натрия), фазовые переходы в смесях компонентов которого изучали для уточнения границы поля расслоения.



Рис. 2. Зависимости содержания хлорида натрия и диизопропиламина в критических растворах от температуры в тройной системе хлорид натрия—вода—диизопропиламин.

Смеси компонентов с переменным содержанием хлорида натрия и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды (29.71: 70.29, 29.53 : 70.47, 30.11 : 69.89) были приготовлены для нахождения зависимости состава критического раствора равновесия жидкость-жидкость от температуры. Критические кривые (рис. 2) начинаются при 27.3°С в точке НКТ, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода-амин, и заканчиваются при 9.8°С. Видно, что введение хлорида натрия в смесь критического состава системы вода-диизопропиламин приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, эта соль вызывает уменьшение взаимной растворимости компонентов, т.е. хлорид натрия обладает высаливающим действием.

Политермы фазовых состояний системы, критические кривые (рис. 2) и данные по растворимости двойных систем вода-диизопропиламин [26] и хлорид натрия-вода [27] применили для определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при пяти температурах. На рис. 3 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0, 90.0°С, анализ которых позволил выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с повышением температуры. В табл. 1 представлены данные по растворимости в исследованной системе при указанных температурах.

Фазовая диаграмма системы в интервале температур 10.0-27.3°С отвечает высаливанию двойной гомогенной жидкостной системы: к монотектическому треугольнику $\ell_1 + \ell_2 + S$ примыкают поля двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$ и насыщенных растворов ℓ_1 + S и ℓ_2 + S. Повышение температуры приводит к приближению поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ к стороне H₂O-(*i*-C₃H₇)₂NH треугольника состава (рис. 3). При 27.3°С оно касается критической точкой указанной стороны в точке К, которая отвечает составу критического раствора двойной жидкостной системы. При более высоких температурах (40.0 и 90.0°С) фазовая диаграмма тройной системы характеризуется высаливанием гомогенных и гетерогенных смесей воды и амина (рис. 3). Качественных изменений на диаграмме не происходит; с повышением температуры уменьшается площадь монотектического треугольника, а площадь поля расслоения увеличивается.

Построенные при восьми температурах треугольники монотектического состояния позволили графически определить составы равновесных жидких фаз этого состояния (табл. 2). Количественная оценка эффекта высаливания диизопропиламина из водных растворов под действием введенного NaCl определяется значением коэффициента распределения K_p , который рассчитывали как отношение концентрации диизопропиламина в равновесных жидких фазах монотектики при данной температуре. Анализ полученных данных показывает, что во всем температурном интервале исследования органическая фаза содержит значительно больше амина по сравнению с водной фазой.

Повышение температуры является причиной разрушения гидратов амина и небольшого повышения концентрации соли в водной фазе монотектики. Действие этих двух факторов приводит к возрастанию коэффициента распределения диизопропиламина с температурой (табл. 2). Ранее сделанный вывод об эффективности хлорида натрия как высаливателя амина из его водных растворов подтверждается высокими значения K_p во всем температурном интервале исследования.

Для оценки эффективности экстрактивной кристаллизации хлорида натрия под действием диизопропиламина в изучаемой тройной системе нами проведен расчет массы твердой фазы NaCl, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами монотектики, с использованием правила центра тяжести треугольника. Расчет проводили при помощи разработанного рабочего документа компьютерной программы "Mathcad" (версия 15.0) для ненасыщенных растворов с заранее заданной концентрацией хлорида натрия 25.00 и 26.00 мас. % (табл. 3). При концентрации хлорида натрия в водном растворе ниже 24.0 мас. % выпа-



Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы хлорид натрия-вода-диизопропиламин при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 90.0°С.

дение этой соли в осадок при добавлении амина вообще не происходит. Установлено, что при любой температуре увеличение концентрации диизопропиламина, вводимого в водно-солевые растворы, приводит к увеличению выхода кристаллов хлорида натрия.

С помощью программы "Wolfram Mathematiса" построены трехмерные поверхности, описывающие зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры для указанных растворов. Внешний вид поверхностей для обоих растворов аналогичен, поэтому в качестве примера на рис. 4 она представлена для раствора с 26.0 мас. % соли. Отчетливо заметна складка на построенной поверхности при температурах, близких к 27.3°С (НКТР двойной системы вода– диизопропиламин).

Для детального анализа поверхностей нами были построены зависимости выхода кристаллов соли от температуры при постоянном содержании введенного амина (80 и 90 мас. %, рис. 5). Были выбраны эти концентрации амина, поскольку они отвечали максимальному выходу соли (табл. 3) при любой температуре из указанного интервала. Полученные закономерности указывают на то, что лучший выход соли наблюдается при температурах 10.0 и 27.3°С. Однако температура 10.0°C не является, на наш взгляд, оптимальной для проведения процесса экстрактивной кристаллизации хлорида натрия по двум причинам. Во-первых, требуются энергетические затраты на охлаждение раствора до такой температуры. Во-вторых, коэффициент распределения К_р диизопропиламина при 10.0°С имеет минимальное значение для исследованного температурного интервала (табл. 2), что приводит к некоторому увеличению его потерь в водной фазе. Несмотря на незначительно меньший выход соли при 27.3°С по сравнению с 10.0°С (табл. 3), температура 27.3°С и близкие к ней значения (20-30°С) являются оптимальными для проведения процесса экстрактивной кристаллизации. Кроме того, K_n амина при этих температурах имеет приемлемые значения (табл. 2) для последующей регенерации амина из органической фазы монотектического состояния. Этот вывод согласуется с результатами, полученными ранее [29] для тройной системы с нитратом натрия. Можно предположить, что при температурах, близких к 27.3°С (НКТР двойной системы вода-диизопропиламин), происходит перестройка структуры раствора вследствие расслаивания смесей, что находит отражение в уменьшении растворимости хлорида натрия в водно-органических растворах.

ЧЕРКАСОВ и др.

+ °C	Состав насыщенного раствора, мас. %								
<i>l</i> , C	NaCl	H ₂ O	$(i-C_3H_7)_2NH$	NaCl	H ₂ O	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ NH			
10.0	26.3	73.7	0.0	5.4*	68.5*	29.1*			
	12.8	86.0	1.2	4.2	57.5	38.3			
	12.3	83.3	4.4	2.5	49.3	53.6			
	9.2	81.7	9.1	1.1	29.7	69.2			
	6.3	70.3	23.4	0.3	15.0	84.7			
25.0	26.4	73.6	0.0	1.1*	71.2*	27.7*			
	12.9	86.4	0.7	0.5	60.3	39.2			
	7.6	87.8	4.6	0.5	44.8	54.7			
	6.4	84.2	9.4	0.2	29.9	69.9			
	0.5	74.6	24.9	0.1	15.5	84.4			
27.3	26.4	73.6	0.0	0.1	74.9	25.0			
	12.9	86.5	0.6	0.0**	72.0**	28.0**			
	6.9	88.4	4.7	0.1	30.0	69.9			
	5.6	85.0	9.4	0.1	15.0	84.9			
40.0	26.7	73.3	0.0	0.0	93.7	6.3			
	12.9	86.6	0.5	0.0	17.0	83.0			
	2.0	93.1	4.9	0.1	15.0	84.9			
90.0	27.4	72.6	0.0	0.0	97.5	2.5			
	13.0	86.7	0.3	0.0	6.1	93.9			

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы хлорид натрия-вода-диизопропиламин

* Критическая точка растворимости.

** Состав, отвечающий нижней критической точке равновесия жидкость-жидкость двойной системы вода-диизопропиламин.

Таблица 2.	Составы жидких фаз монотектического со	стояния и коэффициенты распределения К	, диизопропил-
амина в тро	ойной системе хлорид натрия—вода—диизо	опропиламин	^

	Составы	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaCl, мас. %					
t, °C	водная фаза			op	органическая фаза		
	NaCl	H ₂ O	$(i-C_3H_7)_2NH$	NaCl	H ₂ O	$(i-C_3H_7)_2NH$	
10.0	23.3	75.9	0.8	1.5	7.9	90.6	113
15.0	24.2	75.1	0.7	1.5	7.5	91.0	130
20.0	24.5	74.9	0.6	1.4	7.2	91.4	152
25.0	25.0	74.5	0.5	1.3	7.1	91.6	182
27.3	25.0	74.5	0.5	1.2	7.1	91.7	184
30.0	25.7	73.9	0.4	1.0	6.6	92.6	231
40.0	26.5	73.2	0.3	0.8	6.0	93.2	310
90.0	28.5	71.3	0.2	0.2	3.8	96.0	480

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделанные выводы относительно оптимальных условий проведения экстрактивной кристаллизации хлорида натрия получены на основе построения и анализа фазовых диаграмм тройной системы соль—вода—амин при различных температурах без применения аналитических методов, а затем подтверждены экспериментально. Таким образом, из водно-солевого раствора, содержащего 26 мас. % соли, путем введения 90.0 мас. % диизопропиламина при 27.3°С получены кристаллы NaCl с выходом (49%), несколько мень-

t °C	Выход кристаллов NaCl (%) в зависимости от концентрации диизопропиламина (мас. %)					nc. %)			
ι, υ	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0
	25 мас. %-ный водный раствор NaCl								
10.0	8.3	8.9	9.6	10.6	12.0	14.0	17.4	24.2	44.7
15.0	3.8	4.3	5.0	6.0	7.3	9.4	12.7	19.4	39.6
20.0	2.3	2.9	3.6	4.6	6.0	8.1	11.6	18.6	39.5
25.0	0.2	0.5	1.4	2.6	4.2	6.7	10.8	18.9	43.5
27.3	0.1	0.6	1.5	2.7	4.5	7.0	11.4	19.9	43.6
30.0	_	_	_	0.1	1.5	3.8	7.8	15.7	39.4
40.0	_	_	_	_	_	0.1	5.0	14.8	44.4
	ļ.	ļ.	26 мас.	%-ный вод	ный раство	p NaCl			
10.0	13.0	13.6	14.2	15.2	16.5	18.5	21.8	28.3	50.0
15.0	8.7	9.2	9.9	10.8	12.1	14.1	17.3	23.8	43.2
20.0	7.3	7.9	8.6	9.6	10.9	12.9	16.3	23.0	43.1
25.0	5.0	5.6	6.4	7.5	9.0	11.3	15.1	22.7	45.4
27.3	5.0	5.7	6.6	7.8	9.4	11.9	16.1	24.3	49.1
30.0	1.6	2.3	3.2	4.4	6.1	8.6	12.9	21.4	46.8
40.0	_	—	—	0.7	2.6	5.4	10.2	19.6	48.6

Таблица 3. Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания диизопропиламина, введенного в водно-солевые растворы, при различных температурах

шим, чем в работе [2] при 0.3°С. Однако несомненными преимуществами предлагаемых нами условий получения твердой соли являются отсутствие энергозатратного процесса охлаждения раствора и возможность одновременного или последовательного отделения органической фазы, обогащенной диизопропиламином. Показано, что с повышением температуры от 27.3°С содержание амина в водной и органической фазах изменяется незначительно. Поэтому отделение органической



Рис. 4. Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия для ненасыщенного водного раствора с концентрацией 26 мас. % соли от содержания введенного диизопропиламина и температуры.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 5. Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от температуры для водных растворов с концентрациями: 25.0 мас. % соли (а – 80.0, б – 90.0 мас. % диизопропиламина), 26.0 мас. % соли (в – 80.0, г – 90.0 мас. % диизопропиламина).

фазы с целью ее повторного использования в следующем цикле кристаллизации целесообразно проводить при температурах, близких к 27.3°С.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Weingaertner D.A., Lynn S., Hanson D.N. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. № 3. P. 490. https://doi.org/10.1021/ie00051a009
- Zijlema T.G., Geertman R.M., Witkamp G.-J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 5. P. 1330. https://doi.org/10.1021/ie990221h
- 3. *Hanson D.N., Lynn S.* Method of Crystallizing Salts from Aqueours Solutions. U.S. Pat. 4.879.042-1989.
- Carton A., Bolado S., Marcos M. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 260. https://doi.org/10.1021/je990235u
- Brenner D.K., Anderson E.W., Lynn S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 4. P. 419. https://doi.org/10.1021/je00008a011
- Urréjola S., Sánchez A., Hervello M.F. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 5. P. 2687. https://doi.org/10.1021/je100979d
- Ting A.M., Lynn S., Prausnitz J.M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 2. P. 252. https://doi.org/10.1021/je00006a032
- Mydlarz J., Jones A., Millan A. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 124. https://doi.org/10.1021/je00055a033

- Hu M., Zhai Q., Jiang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 1070. https://doi.org/10.1021/je049914h
- Zafarani-Moattar M.T., Alireza S. // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1241. https://doi.org/10.1021/je970060t
- 11. *Thompson A.R., Molstad M.C.* // Ind. Eng. Chem. 1945. V. 37. № 12. P. 1244. https://doi.org/10.1021/ie50432a031
- Hu M., Jin L., Jiang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1361. https://doi.org/10.1021/je050072b
- Zijlema T.G., Witkamp G.J., Rosmalen G.M. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 6. P. 1338. https://doi.org/10.1021/je9900880
- Zijlema T.G., Oosterhof H., Witkamp G.J. et al. // Separation and Purification by Crystallization. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1997. Ch. 19. P. 230. https://doi.org/10.1021/bk-1997-0667.ch019
- Al-Sahhaf T.A., Kapetanovic E. // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 1. P. 74. https://doi.org/10.1021/je960234r
- Межуева М.А., Данилина В.В., Курский В.Ф. и др. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20. Вып. 2. С. 146. https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156
- Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, оксидов и кислот). Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 792 с.
- Фурман А.А., Бельды М.П., Соколов И.Д. Поваренная соль: Производство и применение в химической промышленности. М.: Химия, 1989. 271 с.
- Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.

- Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
- Il'in K.K., Cherkasov D.G. // Chem. Eng. Commun. 2016. V. 203. № 5. P. 642. https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1076802
- 22. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция / Пер. с англ. под ред. Кагана С.З. М.: Химия, 1966. 724 с.
- 23. Davison R.R., Smith W.H., Hood D.W. // J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 5. № 4. P. 420. https://doi.org/10.1021/je60008a005
- 24. *Davison R.R.* // J. Chem. Eng. Data. 1968. V. 13. № 3. P. 348. https://doi.org/10.1021/je60038a013
- 25. Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38.
 № 4. P. 625. https://doi.org/10.1021/je00012a039

- 26. Мохонова И.Д., Черкасов Д.Г. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. научн. тр. IX Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов: Изд-во "КУБиК", 2013. С. 10.
- 27. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. Кафарова В.В. М.–Л.: АН СССР, 1961, 1962. Т. 1. Кн. 1, 2. 1960 с.
- 28. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 248 с.
- 29. Данилина В.В. // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. тр. XIII Рос. ежегодной конф. молодых научн. сотрудников и аспирантов. М.: ИМЕТ РАН, 2017. С. 284.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.12.012

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ МЕДЬ–ПАЛЛАДИЙ

© 2021 г. П. П. Федоров^{а, *}, Ю. В. Шубин^b, Е. В. Чернова^а

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия ^bИнститут неорганической химии им. А.М. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2021 г. После доработки 28.03.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

С учетом требований третьего закона термодинамики проведена экстраполяция фазовых равновесий в системе медь–палладий до абсолютного нуля температуры. Кристаллизующийся из расплава непрерывный твердый раствор ГЦК-структуры претерпевает упорядочение с выделением двух интерметаллических фаз (фазы Курнакова), составы которых при понижении температуры стягиваются к стехиометрическим формулам CuPd и Cu₃Pd. При повышении температуры палладий частично занимает место меди в кристаллографических позициях интерметаллических фаз. Имеет место также упорядочение по механизму фазового перехода второго рода с выделением фазы идеализированного состава Cu₂₁Pd₇. В твердом состоянии в системе реализуются эвтектоид при 390° С и 30 ат. % Pd и два дистектоида с координатами 510°C, 15 ат. % Pd и 600°C, 40 ат. % Pd.

Ключевые слова: твердый раствор, упорядочение, третий закон термодинамики, интерметаллиды, фазы Курнакова, водородселективные мембраны **DOI:** 10.31857/S0044457X21050056

Систему медь—палладий тщательно исследовали на протяжении десятилетий [1—8]. Помимо фундаментального интереса она привлекает внимание благодаря тому, что соответствующие сплавы являются эффективными катализаторами [9—14]. Интерметаллид CuPd является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления водородселективных мембран [15, 16].

В системе Cu-Pd при кристаллизации расплава формируется непрерывный твердый раствор между компонентами. И медь, и палладий кристаллизуются в простейшей гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке, параметры решетки отличаются незначительно. При понижении температуры сплав претерпевает упорядочение с выделением интерметаллических фаз. Такие фазы, впервые открытые Н.С. Курнаковым с сотрудниками при изучении системы медь-золото [17-19], принято называть фазами Курнакова. Экспериментальные данные, полученные разными исследователями для системы Cu-Pd в интервале 300-600°С, значительно отличаются. Существенной причиной этого является трудность достижения равновесия при таких низких температурах. При понижении температуры время установления равновесия, определяемое диффузией, возрастает экспоненциально [20-23]. Отсюда следует, что для

каждой системы существует температура, ниже которой невозможно получить данные о фазовых равновесиях экспериментальным путем.

Соответствующая информация может быть получена термодинамическим моделированием. Простой возможностью является прямое использование третьего закона термодинамики (энтропия системы, находящейся в равновесии, стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю [24]).

В соответствии с третьим законом термодинамики, все фазы переменного состава (твердые растворы, нестехиометрические фазы) должны или распасться (на компоненты или другие фазы постоянного состава), или перейти в строго упорядоченное состояние [23, 25, 26]. Использование этих положений позволяет уверенно проводить экстраполяцию фазовых диаграмм до абсолютного нуля температуры. Надежные результаты можно получить только при использовании достоверных экспериментальных данных, отвечающих равновесному состоянию системы при исследованных температурах. Плодотворность данного подхода продемонстрирована нами на примере системы медь–золото [18].

Цель настоящей работы — применить этот подход к системе медь—палладий.



Рис. 1. Предлагаемая фазовая диаграмма системы медь—палладий: $1 - фаза \alpha$ (ГЦК-твердый раствор медь—палладий), $2 - фаза \beta$ на основе CuPd, $3 - фаза \gamma$ на основе Cu₃Pd, $4 - фаза \delta$ идеализированного состава Cu₂₁Pd₇, $5 - двух фазная область <math>\alpha + \beta$, $6 - двух фазная область <math>\delta + \beta$.

Предлагаемая нами фазовая диаграмма системы медь-палладий представлена на рис. 1. Кривые ликвидуса и солидуса проведены в соответствии с работой [7]. Фазовые равновесия в области упорядочения твердого раствора при 300-450°С тщательно изучены с помощью комплекса методов в ИНХ СО РАН [8] с контролем за установлением равновесия. Эти данные использованы при построении фазовой диаграммы. Заметим, что данные, полученные в работе [8], естественным образом экстраполируются на нулевую температуру. На рис. 1 сохранены все отрезки кривых, проведенных в [8] непрерывными линиями.

В противоположность этому, использование данных [7] не позволяет проводить экстраполяцию

такого типа. Особенно это касается линии предельной концентрации неупорядоченного твердого раствора ниже 400°С. Таким образом, можно сделать косвенный вывод о надежности данных, полученных в работе [8].

В системе Cu—Pd из расплава кристаллизуется непрерывный твердый раствор ГЦК-структуры (пр. гр. $Fm\overline{3}m$). Коэффициент распределения палладия при кристаллизации меди близок к единице, вследствие чего при малом содержании палладия кривые ликвидуса и солидуса практически сливаются и идут почти горизонтально (рис. 1).

Непрерывный твердый раствор претерпевает упорядочение с выделением двух интерметаллических фаз. В соответствии с картинами рентгеновской дифракции, они относятся к структурным типам CsCl и Cu₃Au и характеризуются пр.

гр. симметрии $Pm\overline{3}m$ [3-8]. Идеальные составы. отвечающие полной дифференциации атомов металлов по кристаллографическим позициям, соответствуют формулам CuPd и Cu₃Pd. Именно к этим составам стягиваются границы областей гомогенности двух фаз переменного состава при стремлении температуры к абсолютному нулю. Повышение температуры приводит к появлению областей гомогенности этих фаз, причем, судя по их химическому составу (обогащение медью), медь частично занимает место палладия в кристаллографических позициях интерметаллических фаз. Заметим, что в этой системе, в отличие от системы Cu-Au, не образуется третья, обедненная медью, интерметаллическая фаза идеализированного состава CuPd₃.

Кроме того, на фазовой диаграмме обозначено также упорядочение по механизму фазового перехода второго рода с выделением фазы идеализированного состава $Cu_{21}Pd_7$ пр. гр. *Р4mm* (тетрагональная решетка, одномерное упорядочение с увеличением параметра *с* в 7 раз). Еще одна упорядоченная фаза в области около 40 ат. % Pd при 400°C, отмеченная в работе [7], не зафиксирована в [8] и не показана на рис. 1. Это область фазовой диаграммы требует дальнейших исследований.

На построенной фазовой диаграмме привлекает внимание отсутствие интерметаллидов, аналогичных упорядоченным фазам, существующим в системе медь—золото, а именно тетрагональной фазы CuPd и кубической CuPd₃. Эти фазы в системе медь—палладий вытесняются фазой CuPd, построенной по другому структурному принципу.

Заметим, что термодинамическая модель фазовой диаграммы системы Cu–Pd, предложенная в работе [1], противоречит третьему началу термодинамики. Причиной этого является включение в расчет недостоверных экспериментальных данных о фазовых равновесиях при низких температурах. Моделирование из первых принципов, предпринятое в работе [2], дает правильное качественное описание термического поведения фазы CuPd, но количественного соответствия с экспериментальными данными не наблюдается.

Таким образом, в твердом состоянии в системе Cu–Pd реализуются эвтектоид при 390° C и 30 ат. % Pd и два дистектоида с координатами 510° C, 15 ат. % Pd и 600° C, 40 ат. % Pd [8].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li M., Du Z., Guo C., Li C. // Calphad. 2008. V. 32. Art. 439e446. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.04.004
- 2. Geng F., Boes J.R., Kitchin J.R. // Calphad. 2017. V. 56. Art. 224e229.
- https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.01.009
- Bärthlein S., Hart G.L.W., Zunger A. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. Art. 032201. http://stacks.iop.org/0953-8984/19/ij3/aj032201
- Volkov A.Y., Novikova O.S., Antonov B.D. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. Art. 43e48. https://doi.org/10.1134/S0020168512110167
- Novikova O.S., Volkov A.Y., Matthey J. // Technol. Rev. 2014. V. 58. Art. 195e201. https://doi.org/10.1595/147106714X684579
- Huang P., Menon S., de Fontaine D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 3. https://doi.org/10.1007/BF02663663
- Subramanian P.R., Laughlin D.E. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 231. https://doi.org/10.1007/BF02645723
- Popov A.A., Shubin Yu.V., Plyusnin P.E. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.332
- 9. Shan S., Petkov V., Prasai B. et al. // Nanoscale. 2015.
 V. 7. Art. 18936e18948. https://doi.org/10.1039/C5NR04535E
- Wu J., Shan S., Luo J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. Art. 25906e25913. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b08478
- Sanchez-Escribano V., Arrighi L., Riani P. et al. // Langmuir. 2006. V. 22. Art. 9214e9219. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0616101
- 12. *Goulas K.A., Sreekumar S., Song Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. Art. 6805e6812. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b02247
- Yan B., Wang C., Xu H. et al. // ChemPlusChem. 2017.
 V. 82. Art.1121e1128. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cplu.201700245
- Cai F., Yang L., Shan S. et al. // Catalysts. 2016. V. 6. P. 96. http://www.mdpi.com/2073-4344/6/7/96
- Krisyuk V.V., Shubin Y.V., Senocq F. et al. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 414. Art. 130e134. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S00220248140065-02?via%3Dihub
- Zhao C., Goldbach A., Xu H. // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. Art. 60e67. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738817305021?via%3Dihub
- Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М.М. // Журн. Русского физ.-хим. об-ва. 1915. Т. 47. С. 871. [Kurnakov N.S., Zemczuzny S.F., Zasedatelev M. // J. Inst. Met. London, 1916. V. 15. Р. 305.]
- Федоров П.П., Волков С.Н. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809. [Fedorov P.P., Volkov S.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. Р. 772.] https://doi.org/10.1134/S0036023616060061
- 19. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.

- Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37.
 № 8. С. 1891. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 1992. V. 37. № 8. Р. 973.]
- 21. Liu M., Yund R.A. // Am. Mineral. 1992. V. 77. P. 275.
- 22. *Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. //* Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1131.
- 23. 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

- 24. *Nernst W.* The new heat theorem. London: Methuen and Co., 1917.
- 25. Abriata J.P., Laughlin D.E. // Prog. Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 367.
- Laughlin D.E., Soffa W.A. // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.3+546.831.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ *Т*-*x*-*y* ДИАГРАММЫ ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ ДЛЯ РАЗРЕШЕНИЯ ПРОТИВОРЕЧИЙ В ИСХОДНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2021 г. В. П. Воробьева^{а, *}, А. Э. Зеленая^а, В. И. Луцык^а

^аИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru Поступила в редакцию 08.02.2021 г. После доработки 15.02.2021 г. Принята к публикации 16.02.2021 г.

С учетом противоречивого мнения об образовании циркона (ZrSiO₄) в системе ZrO₂–SiO₂ (по перитектической либо перитектоидной реакции) построены два варианта прототипов трехмерной (3D) компьютерной модели T-x-y диаграммы ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃ и на них подробно рассмотрены возможные нонвариантные превращения в субсолидусе с участием полиморфных модификаций ZrO₂ и SiO₂. Учитывая, что более поздняя публикация склоняется к образованию циркона по перитекто-идной реакции, построена и может использоваться на практике 3D модель соответствующей T-x-y диаграммы ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃, которую формируют 177 поверхностей и 67 фазовых областей.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, оксид циркония, оксид кремния, оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0044457X21060222

ВВЕДЕНИЕ

Инновационная керамика на основе ZTAкомбинации оксида алюминия и диоксида циркония чаще всего применяется в производстве изоляторов, датчиков, поршневых втулок и компонентов насоса, компонентов системы подачи жидкости, корпусов и носителей светодиодных чипов. Возможности применения высокотемпературной керамики все еще изучаются и пополняются новыми вариантами их использования.

В связи с этим возникает необходимость построения выверенных и согласованных с экспериментом компьютерных моделей фазовых диаграмм, образуемых ZTA вместе с оксидами как кремния, так и титана.

Система ZrO_2 –SiO₂ содержит область несмешиваемости двух жидкостей и соединение $ZrSiO_4$ (циркон). Однако если авторы работы [1] считали, что циркон имеет инконгруэнтный характер плавления, то позднее было установлено разложение циркона в твердой фазе [2, 3]. Обзор мнений о строении *T*–*x* диаграммы системы ZrO_2 –SiO₂ представлен в [4, 5], а термодинамическими методами расчета все же подтверждается твердофазное разложение циркона [6, 7].

Экспериментальные данные [8–10] и результаты, полученные путем термодинамического

моделирования [11, 12], говорят об эвтектическом строении фазовой диаграммы системы ZrO_2 — Al_2O_3 с образованием полиморфных модификаций ZrO_2 по эвтектоидному типу.

В системе SiO₂-Al₂O₃ по-разному интерпретируется характер плавления образующегося в ней соединения (муллита Al₆Si₂O₁₃). В работе [13] показано, что соединение плавится инконгруэнтно и имеют место две нонвариантные реакции: эвтектическая и перитектическая. Позднее авторы статьи [14] установили конгруэнтный характер плавления муллита и формирование двух эвтектических подсистем, что было подтверждено дальнейшими исследованиями [15]. Подробный анализ экспериментальных исследований системы SiO₂-Al₂O₃ приведен в [4, 16-18]. Фазовые диаграммы системы SiO₂-Al₂O₃, полученные в результате термодинамических методов расчета, тоже подтверждают конгруэнтный характер плавления муллита [19, 20].

Что касается тройной системы ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃, то основные противоречия связаны со строением ликвидуса и, в частности, поверхности, соответствующей началу первичной кристаллизации циркона ZrSiO₄. В работах [21–23] представлены результаты исследований, в которых ликвидус состоит из четырех поверхностей, отвечающих исходным компонентам и муллиту, и протеканием двух эвтектических реакций. В работах [24–27] показано образование уже не четырех, а пяти поверхностей первичной кристаллизации, в том числе внутреннего поля, соответствующего ZrSiO₄, и протекание четырех нонвариантных реакций.

Для разрешения перечисленных противоречий выбран такой подход к построению пространственных моделей изобарных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем (*T*-*x*-*y* диаграмм), при котором каждая модель представляет собой геометрический объект трехмерного (3D) пространства в координатах состав-температура, составленный из нелинейчатых и линейчатых поверхностей [28–30].

Линейчатые поверхности формируются образующим отрезком и двумя направляющими линиями и являются границами соответствующего трехфазного превращения. Все другие поверхности (ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и т.п.) являются нелинейчатыми. Очевидно, что принцип образования линейчатой поверхности — это кинематический способ ее построения. Однако во многих случаях этот способ позволяет адекватно представлять и нелинейчатую поверхность тоже как перемещение образующего элемента по направляющим. В случаях, когда кинематический способ не может охватить всю поверхность (например, при наличии складки, т.е. разрыва растворимости), она разбивается на фрагменты. Тогда проблема адекватного представления поверхности сводится к склейке поверхности из фрагментов при обязательном контроле приравнивания производных в местах их склеивания. Технология создания пространственных моделей фазовых диаграмм из геометрических элементов реализована в программе "Конструктор фазовых диаграмм" (PD Designer) [31].

Сборка T-x-y диаграммы состояния из поверхностей и фазовых областей для построения пространственной (3D) компьютерной модели осуществляется в несколько шагов: 1) схема моно- и нонвариантных состояний в табличном и графическом виде; 2) прототип T-x-y диаграммы; 3) 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы реальной системы.

Схема моно- и нонвариантных состояний в табличном виде представляет собой ту же схему фазовых реакций Шейла, только с приписанными траекториями изменения составов фаз в трехфазных превращениях. Это незначительное, на первый взгляд, дополнение позволяет сразу из схемы узнавать о полном составе T-x-y диаграммы, т.е. о количестве поверхностей, их типе (ликвидус, трансус, линейчатая и т.п.) и фазовых областях (сколько и каких). Далее табличная схема переводится в графическую форму. Сначала в координатах состав-температура строятся все

плоскости, отвечающие нонвариантным превращениям в тройной системе, затем к ним подводятся отрезки, концы которых обозначены в таблице и которые соответствуют изменениям составов фаз — участников трехфазных превращений [29].

Прототип получается из схемы моно- и нонвариантных состояний в графическом виде, к которой как на основу достраиваются нелинейчатые поверхности. Прототип – это некая идеальная конструкция фазовой диаграммы, которую затем нужно приближать к реальной. Для этого в него сначала вводят реальные координаты всех базовых точек, и вырождаются те поверхности, которые сливаются с огранением остова диаграммы ребрами и гранями призмы. Далее начинается борьба за точность и адекватное отображение имеющегося экспериментального материала либо полученного из разных источников, в том числе из термодинамических расчетов [30]. Для этого уточняется кривизна линий, поверхностей, и в итоге получается пространственная компьютерная модель конкретной Т-х-у диаграммы. Процесс получения совершенной модели может быть долгим, он может потребовать дополнительных уточняющих экспериментов. Однако можно быть уверенным, что в построенной таким образом компьютерной модели Т-х-у диаграммы нет методологических ошибок, вызванных некорректной интерпретацией эксперимента, и которые встречаются при построении фазовых диаграмм обычными традиционными методами [32, 33].

ПРОТИВОРЕЧИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Для выполнения первых двух этапов построения 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ — схемы моно- и нонвариантных состояний и построения прототипа — необходимо сначала разобраться с бинарными системами, представляя их схематично (рис. 1 и 2). Особая необходимость в этом возникает еще и потому, что исходные компоненты обладают полиморфизмом: ZrO_2 имеет три (кубическая, тетрагональная, моноклинная), а SiO₂ — четыре (кристобалит, тридимит, высокотемпературный и низкотемпературный кварц) полиморфные модификации.

Перед построением 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы с помощью программы PD Designer все компоненты системы и образуемые соединения переобозначаются: $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ как A–B–C, соединение $ZrSiO_4$ как R1, $Al_6Si_2O_{13}$ как R2. Соответственно, полиморфные модификации ZrO_2 (A) с понижением температуры обозначаются как A, A1, A2, SiO₂ (B) – как B, B1, B2, B3 (рис. 1 и 2).



Рис. 1. Схемы *T*-*x* диаграмм ZrO₂-Al₂O₃ (A-C) (а) и SiO₂-Al₂O₃ (B-C) (б).



Рис. 2. Схемы двух вариантов *T*–х диаграммы ZrO_2 –SiO₂ (A–B) с образованием соединения $ZrSiO_4$ (R1): по перитектической реакции L + $ZrO'_2 \rightarrow ZrSiO_4$ (L + A1 \rightarrow R1) (a), по перитектоидной реакции ZrO'_2 + SiO₂ \rightarrow ZrSiO₄ (A1 + B \rightarrow \rightarrow R1) (6).



Рис. 3. Схемы ликвидуса T-x-y диаграммы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (A–B–C) в зависимости от образования соединения $ZrSiO_4$ (R1) по перитектической (а) или перитектоидной (б) реакции.

Аллотропия ZrO_2 (A) при высоких температурах проявляется в виде перитектической реакции $A \rightarrow A1 + L1$. Все остальные модификации ZrO_2 и SiO_2 образуются, скорее всего, по эвтектоидным реакциям: $A1 \rightarrow A2 + R1$, $B \rightarrow B1 + R1$, $B1 \rightarrow B2 + R1$, $B2 \rightarrow B3 + R1$ в системе ZrO_2 –SiO₂ (A–B) и $B \rightarrow B1 + R2$, $B1 \rightarrow B2 + R2$, $B2 \rightarrow B3 + R2$ в системе SiO_2 –Al₂O₃ (B–C).

Помимо полиморфных переходов в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ (A–C) протекает эвтектическая реакция e_{A1C} : L \rightarrow Al + C (рис. 1a), а в системе SiO₂-Al₂O₃ (B–C) формируются две подсистемы, разделенные соединением Al₆Si₂O₁₃ (R2) (рис. 16), в каждой из которых тоже протекают эвтектические реакции e_{BR2} : L \rightarrow B + R2 и e_{CR2} : L \rightarrow C + R2.

В системе ZrO_2 –SiO₂ (A–B) имеет место расслаивание жидкости: L1 \rightarrow L2 + A1 (рис. 2). Основное противоречие в этой системе состоит в различных трактовках способа образования соединения ZrSiO₄ (R1): либо по перитектической реакции p_{A1R1}: L2 + A1 \rightarrow R1 [1] (рис. 2а), либо по перитектоидной реакции p_{A1B}: A1 + B \rightarrow R1 [2–7] (рис. 26). В зависимости от способа образования циркона эвтектическая реакция либо следует за перитектической e_{A1R1}: L2 \rightarrow A1 + R1 (рис. 2а), либо предшествует перитектоидной e_{A1B}: L2 \rightarrow A1 + B (рис. 26).

ВАРИАНТЫ 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Для тройной системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (A-B-C), следуя логике ее моно- и нонвариантных реакций, можно сформировать две схемы, соответствующие двум вариантам образования циркона (табл. 1).

В случае его образования в бинарной системе А–В по перитектической реакции (рис. 2а) в тройной системе формируется поле ликвидуса, отвечающее первичной кристаллизации циркона и его участию в нонвариантных реакциях Q1: L + $+ A1 \rightarrow R1 + R2$ и E2: L \rightarrow B + R1 + R2 (рис. 3а, табл. 1а). Кроме них в системе выполняется еще одна эвтектическая реакция E1: L \rightarrow A1 + C + R2. Из схемы также видно, что, помимо уже упомянутых нонвариантных реакций E1, Q1 и E2, в субсолидусе следует ожидать одну квазиперитектоидную реакцию Q2 и четыре эвтектоидные реакции E3–E6.

В целом, согласно табл. 1а, Т-х-у диаграмма должна состоять из 165 поверхностей, включая шесть поверхностей ликвидуса и шесть – солидуса, купол расслаивания жидкости, 32 поверхности сольвуса и 10 – трансуса, восемь комплексов, соответствующих нонвариантным реакциям и поделенных каждый на четыре симплекса, 78 линейчатых поверхностей (27 – границы трехфазных областей с расплавом, 51 – границы трехфазных областей без расплава). Эти поверхности служат границами 64 фазовых областей: 10-ти однофазных (A, A1, A2, B, B1, B2, B3, C, R1, R2), шести двухфазных с расплавом L + I и одной L1 + + L2, 21-й двухфазной области без расплава I + J, восьми трехфазных с расплавом L + I + J, а также L1 + L2 + А1 и 17-ти трехфазных областей без расплава I + J + K.

Другой вариант бинарной системы A–B с образованием циркона по перитектоидной реакции

Таблица 1. Схемы моно- и нонвариантных состояний системы ZrO_2 -SiO₂-Al₂O₃ (A-B-C) для двух вариантов образования соединения $ZrSiO_4$ (R1)

а) по перитектической реакции (рис. 2а, рис. 3а)



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

Таблица 1. Окончание

б) по перитектоидной реакции (рис. 26; рис. 36)





Рис. 4. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (A–B–C) с соединениями $Al_6Si_2O_{13}$ (R2) и $ZrSiO_4$ (R1), образованным по перитектоидной реакции $ZrO_2' + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ (или A1 + B \rightarrow R1): T-x-y диаграмма (a); T-x-y (б) и x-y (b) проекции поверхностей ликвидуса.

приводит к формированию внутреннего поля ликвидуса R1 и, кроме уже упомянутых реакций Q1 и E2, еще одной нонвариантной реакции перитектического типа P: L + A1 + B \rightarrow R1 (рис. 36; табл. 16). В этом варианте, как и в предыдущем, выполняется еще одна эвтектическая реакция E1: L \rightarrow A1 + C + R2, а в субсолидусе – одна квазиперитектоидная Q2 и четыре эвтектоидные реакции E3–E6.

Итоговая T-x-y диаграмма в этом случае состоит из 177 поверхностей, включая шесть пар поверхностей ликвидус + солидус, купол расслаивания жидкости, 34 поверхности сольвуса и 10 – трансуса, девять комплексов, соответствующих нонвариантным реакциям и поделенных каждый на четыре симплекса, 84 линейчатых поверхностей (30 – границы трехфазных областей с расплавом, 54 – границы трехфазных областей без расплава), которые разграничивают 67 фазовых областей, в том числе 10 однофазных (A, A1, A2, B, B1, B2, B3, C, R1, R2; шесть двухфазных с расплавом L + I, а также одну область L1 + L2, 22 двухфазные без расплава I + J, девять трехфазных с расплавом L + I + J и одну L1 + L2 + A1, 18 трехфазных без расплава I + J + K.

Из известной информации по тройной системе есть лишь сведения по ликвидусу [21–27], которым отвечает второй вариант образования циркона — по перитектоидной реакции (рис. 3в). После решения о том, что соединение R1 все-таки образуется не по перитектической, а по перитектоидной реакции, строится соответствующий этому варианту прототип, который затем переводится в 3D модель T-x-y диаграммы реальной системы (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в результате сборки из поверхностей и фазовых областей была получена 3D компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы ZrO_2 -SiO₂-Al₂O₃. Она предоставляет следующие возможности: 2D и 3D визуализацию любыми проекциями и сечениями; сравнение модельных разрезов с сечениями, полученными экспериментально; верификацию и поиск рассо-

гласований в данных по диаграмме, построенной разными исследователями; построение разных вариантов одной и той же T-x-y диаграммы в случае принципиальных расхождений по данным, полученным из разных источников; конструирование T-x-y диаграммы даже при отсутствии некоторых данных, т.е. прогнозирование элементов диаграммы.

Очевидно, что для уточнения рассмотренной системы и, соответственно, 3D модели требуются дополнительные экспериментальные исследования. Однако и теперь построенная модель дает возможность получать дополнительные данные об изучаемой системе по запросу пользователя, что значительно сокращает объем экспериментальной работы.

Важно отметить, что в исследуемой фазовой диаграмме ограниченная растворимость SiO₂, Al₂O₃ и ZrSiO₄ пренебрежимо мала, тем не менее ни одна из поверхностей и фазовых областей не "потерялась". Поскольку все они, даже в вырожденном виде, учтены в 3D модели. Вследствие этого модельная T-x-y диаграмма защищена от ошибок в представлении геометрического объекта в целом.

А сам подход к построению пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и более сложных систем в виде сборки из поверхностей и фазовых областей той же размерности открывает большие перспективы в цифровизации материаловедения [34].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке, согласно проекту РФФИ-Росатом № 20-21-00056.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geller R.F., Lang S.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1949.
 V. 32. № 12. P. 157.
- Toropov N.A., Galakhov F.Ya. // Bull. Acad. Sci. USSR, Division of Chemical Science. 1956. № 5. P. 153. [Toponog H.A., Галахов Ф.Я. // Изв. АН СССР. 1956. № 2. С. 157.] https://doi.org/10.1007/BF01177636
- 3. Butterman W.C., Foster W.R. // Am. Mineral. 1967. V. 52. № 5–6. P. 880.
- 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 542 с.
- 5. Альмяшев В.И., Гусаров В.В., Хабенский В.Б. // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2020. Т. 20. № 2. С. 80.

- Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. Р. 200. [Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 207.] https://doi.org/10.1007/s11167-005-0259-2
- 7. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105.
- https://doi.org//10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008 8. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997.
- V. 80. № 4. P. 893. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x
- 9. Fischer G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3447.
- Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V. // Ceram. Int. 2000. V. 26. P. 821. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7
- Lakiza S., Fabrichnayab O., Wang Ch. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 233. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011
- Fabrichnaya O., Aldinger F. // Z. MetaIlkd. 2004. V. 95. P. 27. https://doi.org/10.3139/146.017909
- Bowen N.L., Greig J.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1924. V. 7. № 4. P. 238.
- https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1924.tb18190.x
 14. *Toropov N.A., Galakhov F.Ya.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Division of Chemical Science. 1958. V. 7. № 1. P. 5.
- [*Toponoв H.A., Галахов* Ф.Я. // Изв. АН СССР. 1958. T. 7. № 1. С. 8.] https://doi.org/10.1007/BF01170853
- 15. *Aramaki S., Roy R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. Nº 5. P. 229.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x

- 16. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American. Ceramic Society, 1964. 600 p.
- 17. Атлас шлаков. Справочник: пер. с нем. / Под ред. Куликова И.С. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
- Strelov K.K., Kashcheev I.D. // Refractories. 1995.
 V. 36. № 7-8. P. 244. https://doi.org/10.1007/BF02227394
- 19. Fabrichnaya O., Costa e Silva A., Aldinger F. // Z. Metallkd. 2004. V. 95. № 9. P. 793. https://doi.org/10.3139/146.017909
- de Noirfontaine MN., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C. et al. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 1471. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7
- 21. Будников П.П., Литваковский А.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 106. № 2. С. 267.
- Greca M.C., Emiliano J.V., Segadães A.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. P. 271. https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I
- 23. *Ferrari C.R., Rodrigues J.A.* // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 2003. V. 42. P. 15.
- 24. *Quereshi M.H., Brett N.H.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1968. V. 67. № 11. P. 569.
- 25. *Pena P., De Aza S.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 135. https://doi.org/10.1007/BF02403119
- 26. *Pena P.* // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1989. V. 28. P. 89.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- 27. Sánchez Soto P.J., Pérez Rodríguez J.L. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1998. V. 37. P. 359.
- Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25. https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0
- *29. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. Р. 188. [*Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200.] https://doi.org/10.1134/S0036023616020121
- Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // J. Phase Equil. Diffuse. 2021. https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3

- Lutsyk I.V., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. // J. Materials, Methods Technologies. Int. Scien. Publ. 2008. V. 2. № 1. P. 176.
- 32. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 10. Р. 1715. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1511.] https://doi.org/10.1134/S0036024415100192
- 33. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. Р. 858. [Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 898.] https://doi.org/10.1134/S0036023616070123
- 34. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212. https://doi.org/10.31857/S0044457X2002018X

806

_____ ФИЗИКОХИМИЯ ___ РАСТВОРОВ ____

УДК 541.123.3

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА-МОНОЭТАНОЛАМИН

© 2021 г. Ж. С. Шукуров^{а, *}, Э. С. Хусанов^а, М. Ш. Мухитдинова^а, А. С. Тогашаров^а

^аИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан *e-mail: kumush1984@mail.ru

> Поступила в редакцию 24.12.2020 г. После доработки 22.01.2021 г. Принята к публикации 25.01.2021 г.

Изучено взаимное влияние компонентов в водной системе, состоящей из моноэтаноламина и уксусной кислоты, в широком интервале концентраций при температуре от -72.1 до 0°С. Построена диаграмма растворимости, выделено новое соединение ацетат моноэтаноламмония, которое идентифицировано методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: дефолианты, моноэтаноламин, ацетат моноэтаноламмония **DOI:** 10.31857/S0044457X21060179

введение

Известно, что этаноламины, аминоспирты и карбоновые кислоты [1], а также их производные обладают физиологической активностью [2, 3]. Благодаря наличию в их составе молекул этиленовой –СН₂–СН₂-группы они проявляют ретардантные свойства [4, 5], увеличивая содержание этилена в зоне опадения листьев [6].

Настоящая работа является продолжением наших систематических исследований по взаимодействию уксусной кислоты с моноэтаноламинами [7, 8]. Этаноламины входят в состав действующих веществ ряда стимуляторов роста и развития [9], являются эффективными синергистами для хлоратсодержащих дефолиантов [10], усиливая их дефолиирующую активность [11–13].

С целью определения температурно-концентрационных параметров синтеза физиологически активных веществ нами изучена растворимость в водной системе, включающей уксусную кислоту и моноэтаноламин, в широком интервале температур и концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали уксусную кислоту и моноэтаноламин квалификации "ч.", дополнительно очищенный перегонкой в вакууме.

Для исследования растворимости системы применяли визуально-политермический метод [14]. Содержание моноэтаноламина определяли по амидному азоту спектрофотометрическим методом (ГОСТ 20851), элементный анализ на углерод, азот, водород проводили согласно [15].

Для выяснения характера взаимодействия между составляющими компонентами синтезированных соединений нами выполнен ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры поглощения исходных компонентов и исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 в области частот 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили с помощью прессования таблеток с бромидом калия [16].

Термический анализ новых фаз проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей при атмосферном давлении и скорости нагрева 10 град/мин (навеска вещества 100 мг, чувствительность гальванометров ДТА 1/5, ДТГ 1/10, 900°С). Эталоном служил прокаленный оксид алюминия [17].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном излучении медного анода при напряжении 40 кВ, силе тока 20 мА, скорости движения диска счетчика 2 град/мин. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику согласно углу отражения, а интенсивность дифракционных линий оценивали по стобалльной шкале [18, 19].

Для подтверждения индивидуальности соединений использовали рентгеноструктурный анализ. Эксперименты проводили на дифрактометре Oxford Diffraction (Cu K_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы прямым методом с помощью комплекса программ



Рис. 1. Диаграмма растворимости системы уксусная кислота-моноэтаноламин-вода.

SHELXS-97 [20] и уточнены с помощью SHELXL-97 [21].

Для физико-химического обоснования процесса синтеза производных этаноламинов, используемых в качестве этиленпродуцирующих добавок [22–25] к хлоратсодержащим дефолиантам, представляет интерес изучение поведения моноэтаноламина и уксусной кислоты в системе CH₃COOH–NH₂C₂H₄OH₂–H₂O в широком интервале температур и концентраций.

Составляющие данную систему бинарные системы уксусная кислота—вода и моноэтаноламин—вода изучены авторами. Полученные нами данные согласуются с литературными.

Растворимость в системе $CH_3COOH-NH_2C_2H_4OH_2-H_2O$ изучена нами визуально-политермическим методом в интервале температур от -72.1 до 0°C. На ее политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, уксусной кислоты, двух- и одноводного моноэтаноламина, моноэтаноламина и ацетата моноэтаноламмония (рис. 1).

Установлены четыре тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (табл. 1).

Из диаграммы растворимости системы уксусная кислота-моноэтаноламин-вода видно, что интервал температур $-61.4...-24.8^{\circ}$ С отвечает совместной кристаллизации соединения $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$ со льдом, уксусной кислотой, двух- и одноводным моноэтаноламином, моноэтаноламином.

В интервале температур –48.5...–55.9°С из равновесного раствора кристаллизуется двухводный моноэтаноламин совместно со льдом, в интервале температур –46.1...–49.0°С – двухводный моноэтаноламин с одноводным моноэтаноламином. Лед и уксусная кислота совместно кристаллизуются в интервале температур –25.6...–40.2°С.

Синтезированное соединение было выделено из предполагаемой области кристаллизации, идентифицировано и подтверждено современными методами химического и физико-химического анализа.

Ниже представлены результаты химического анализа полученного соединения.

	N _{амид}	С	Н	0
Найдено, мас. %:	11.65;	39.61;	9.07;	39.67.
Для $NH_2C_2H_4OH \cdot C$	H ₃ COO	Н		
вычислено, мас. %:	11.57;	39.64;	9.09;	39.70.

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ

Состав жидкой фазы, %			Transachara	
NH ₂ C ₂ H ₄ OH	CH ₃ COOH	H ₂ O	$\iota_{\rm Kpuct}, C$	твердая фаза
_	63.6	36.4	-25.6	Лед + CH ₃ COOH
8.8	57.0	34.2	-28.4	»
19.6	50.8	29.6	-40.2	»
32.4	45.2	22.4	-72.1	$Лед + CH_3COOH + NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$
38.4	61.6	_	-61.4	$CH_3COOH + NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$
32.8	47.6	19.6	-71.8	»
34	39.6	26.4	-70.1	Лед + $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$
44.8	25.6	29.6	-64.0	»
59.0	18.4	22.6	-57.2	$Лед + NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH + NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$
72.0	15.0	13.0	-50.4	$\begin{split} \mathrm{NH}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{OH} \cdot \mathrm{CH}_3\mathrm{COOH} + \mathrm{NH}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{OH} \cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + \\ + \mathrm{NH}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{OH} \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O} \end{split}$
82.8	13.2	6.0	-34.2	$NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH + NH_2C_2H_4OH \cdot H_2O + NH_2C_2H_4OH$
87.22	12.8	_	-24.8	$NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH + NH_2C_2H_4OH$
58.4	16.8	24.8	-55.9	Лед + NH ₂ C ₂ H ₄ OH · 2H ₂ O
55.8	9.0	35.2	-51.2	»
55.2	7.8	37.0	-50.9	»
54.0	4.6	41.4	-50.1	»
52.0	_	48.0	-48.5	»
71.0	12.0	17.0	-49.0	$NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O + NH_2C_2H_4OH \cdot H_2O$
69.0	6.4	75.4	-47.2	»
7.8	3.2	89	-46.4	»
66.4	—	33.6	-46.1	»
82.0	10.8	7.2	-31.9	$NH_2C_2H_4OH \cdot H_2O + NH_2C_2H_4OH$
81.2	7.8	11.0	-29.2	»
80.0	4.0	16.0	-27.2	»
79.2	2.0	81.2	-26.2	»

Таблица 1. Двойные и тройные точки системы уксусная кислота-моноэтаноламин-вода

Рентгенофазовый анализ показал, что полученное соединение состава $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$ характеризуется собственными значениями межплоскостных расстояний, подтверждающими его индивидуальность (рис. 2).

21.6

-25.2

78.4

Кривая нагревания соединения $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$ характеризуется тремя эндотермическими эффектами с максимумами при 78, 230 и 290°C и одним экзоэффектом при 560°C (рис. 3).

Эндотермический эффект при 78°С соответствует плавлению соединения, а эндоэффект при 230°С – началу его разложения, потеря массы при этом составляет 33.94%. Экзотермический эффект при 560°С отвечает дальнейшему разложению соединения, потеря массы составляет 73.79%. Последующие эффекты связаны с продолжением разложения и горением продуктов термолиза.

»

В ИК-спектре моноэтаноламина наблюдаются полосы при 3360 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородными связями, 3290 и 3190 см⁻¹, отвечающие асимметричным (v_{as}) и симметричным (v_s) колебаниям NH- и NH₂-групп, 1590 см⁻¹, связанные с деформационными (β) колебаниями NH₂-группы, полосы при 1360 см⁻¹, характеризующие плоские колебания β (OH) и C–O, 1085 см⁻¹ – ν (CN), 1040 см⁻¹ – ν (C–O), 1170 см⁻¹ – β (OH), 870 см⁻¹, соответствующие неплоским колебаниям β (NH₂).



Рис. 2. Рентгенограмма $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$.



Рис. 3. Дериватограмма соединения $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 4. ИК-спектры: а – уксусная кислота, б – моноэтаноламин, в – ацетат моноэтаноламмония.

R ИК-спектре полученного соединения NH₂C₂H₄OH · CH₃COOH отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы NH₂ (рис. 4, табл. S1). При 3240 и 3110 см⁻¹ появляются новые полосы, которые относятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям иона NH₃⁺, и полосы при 1580 и 1500 см⁻¹, отвечающие деформационным колебаниям NH₃⁺. Валентные колебания группы NH₃⁺ проявляются в виде широкой полосы поглощения в области ~3120 см⁻¹, которая обычно перекрывается с полосой валентных колебаний СН-групп. В ИК-спектре $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$ остаются без изменения полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям CH₂-групп, появляется ряд новых полос, которые отсутствуют в спектрах исходных соединений.

Следовательно, при взаимодействии моноэтаноламина с уксусной кислотой происходит протонизация азота с образованием ацетата моноэтаноламмония. Это подтверждается появлением полос поглощения при 1600 и 1430 см⁻¹, принадлежащих валентным асимметричным и симметричным колебаниям СОО[–]-группы. Таким образом, все это свидетельствует о том, что одна из групп (СООН) молекулы уксусной кислоты находится в ионизированном состоянии. Происходит сдвиг в низкочастотную область полос колебаний ОН⁻-группы моноэтаноламина, указывающий на образование водородных связей между молекулой амина и кислотой.

Индивидуальность ацетата моноэтаноламмония подтверждена также методом рентгеноструктурного анализа. Для исследования был отобран кристалл размером 0.64 × 0.55 × 0.52 мм. Поскольку ацетат моноэтаноламмония является гигроскопичным веществом, для предотвращения поглощения влаги извне его покрывали пленкой эпоксидной смолы. Определение параметров элементарной ячейки и сбор экспериментальных данных проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX CCD, оснащенном криосистемой (Оксфорд), при 293 К (2069 отражений, Cu K_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Основные кристаллографические данные ацетата моноэтаноламмония приведены в табл. 2.

Кристаллическая структура построена из катиона моноэтаноламмония с протонированной NH₂-группой и аниона уксусной кислоты. На рис. 5 показана проекция кристаллической



Рис. 5. Кристаллическая структура ацетата моноэтаноламмония.

структуры ацетата моноэтаноламмония на плоскость. Кислород O(3) карбоксильной группы образует водородные связи с атомами O(1) и N первой молекулы моноэтаноламина длиной 2.700 и 2.796 Å соответственно. Атом O(2) образует водородные связи с атомами N первой и второй молекулы моноэтаноламина. Это единственный атом кислорода группы COO⁻, который посредством водородной связи одновременно связан с первой и второй молекулами моноэтаноламина.

Таким образом, у атомов O(2) и O(3) имеется по два, у атома O(1) — один, а у атома N — по три контакта, образованных водородными связями (при этом учитываются только межмолекулярные водородные связи). Кристаллическая структура характеризуется сложной сетью водородных связей (табл. 3).

Длины контактов водородной связи О–Н....О, N–H....О имеют следующие значения: O(1)– H(8)...O(3) 2.700 Å, N–H(1)...O(2) 2.783 Å, N– H(2)...O(2) 2.835 Å, N–H(3)...O(3) 2.796 Å.

Ацетат моноэтаноламмония — белое кристаллическое вещество. Эмпирическая формула NH₂C₂H₄OH · CH₃COOH, M = 121.14. Температура плавления равна 78°C. Растворимость его в воде при температуре —40, —30, —20, —10, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70,0°C составляет соответственно 62.8, 73.0, 78.6, 80.2, 85.0, 87.1, 89.2, 91.8, 93.9, 96.0, 98.2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в изученной системе установлено образование нового соединения состава $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$, которое идентифицировано методами химического и физико-химического анализа. В системе наблюдается взаимное высаливающее действие компонентов с ростом температуры. Полученные данные представляют интерес и являются физико-химической основой для дальнейшей разработки технологии получения физиологически активного вещества для сельскохозяйственных культур.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Частота колебаний и отнесение полос поглощения $NH_2C_2H_4OH$, CH_3COOH , $NH_2C_2H_4OH \cdot CH_3COOH$ в ИК-спектрах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.
813

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения ацетата моноэтаноламмония

Параметр	Значение
Брутто-формула	CH ₂ COO ⁻ NH ⁺ ₂ C ₂ H ₄ OH
М	121.14
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 21/ <i>n</i> (№ 14)
$\alpha, \beta, \gamma, \Gamma pad$	90, 104.84(3), 90
Параметры элементарных	7.7040(15), 9.1409(18),
ячеек <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9.846(2)
Ζ	4
<i>V</i> , Å ³	670.2 (2)
$ρ_{\rm BbIY}$, $Γ/cM^3$	1.201
Сбор эксперимента.	льных данных
Излучение (λ, Å)	CuK_{α} (1.54178)
Т, К	293
Область сканирования 20	6.5, 62.0
(min, max), град	
Диапазон индексов данных	$-4 \le h \le 8, -9 \le k \le 10,$
	$-11 \le l \le 10$
Дифрактометр	Bruker SMART APEX
	CCD
I_{hkl} изм./независ./ R_{int}	2069/1024/0.041
Наблюдаемые	758
отражения [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	
Уточнен	ие
$N_{\rm ref}, N_{\rm par}$	1024, 86
$R, wR_2, GOOF$	0.0830, 0.2881, 2.11
Остаточные экстремумы,	-0.41, 0.28
$e/Å^3$	

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре ацетата моноэтаноламмония

Связь	D–H, Å	HA, Å	DA, Å
O(1)-H(8)O(3)	0.8200	1.8800	2.700 (4)
N-H(1)O(2)	0.88 (2)	1.91(2)	2.783 (4)
N-H(2)O(2)	0.86 (3)	2.02(3)	2.835 (4)
N-H(3)O(3)	1.09 (4)	1.72(4)	2.796 (4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajaeian S.O., Ehsanpour A.A.* // Russ. J. Plant. Physiol. 2015. V. 62. P. 246.

https://doi.org/10.1134/S1021443715020156

- 2. Цыпленкова А.Ю., Кольцова О.В., Лобанов Н.Н. и др. // Бутл. сообщ. 2013. Т. 36. № 11. С. 146. https://roi: jbc-01/13-36-11-146]
- 3. Скворцов В.Г., Кольцова О.В., Пыльчикова Ю.Ю. и др. // Вестн. Чуваш. гос. педаг. ун-та им. И.Я. Яковлева. 2009. № 2. С. 101.
- Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др.// Физиол. раст. 2016. Т. 63. С. 649. [Veselova S.V., Burkhanova G.F., Nuzhnaya T.V. et al. // Russ. J. Plant. Physiol. 2016. V. 63. P. 609. https://doi.org/10.1134/S1021443716050150]

- 5. Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др. // Биомика. 2018. Т. 10. № 4. С. 387. https://doi.org/10.31301/2221-6197.bmcs.2018-50
- Raghavendra T., Rama Reddy Y. // Indian J. Agrico. Res. 2020. V. 54. P. 404. https://doi.org//10.18805/IJARe.A-5288
- Balabaev N.K., Rodnikova M.N., Solonina I.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. P. 195. https://doi.org/10.1134/S0036024417010058
- Ibragimov A.B., Ashurov Z.M., Ibragimov A.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 380. https://doi.org/10.1134/S1070328417060021
- Broekgaarden C., Caarls L., Vos I.A. et al. // Plant Physiol. 2015. V. 169. P. 2371. https://doi.org/10.1104/pp15.01020
- 10. Shukurov Z.S., Ishankhodzhaev S.S., Askarova M.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 3. Р. 463. https://doi.org/10.1134/S0036023611010207 [Шукуров Ж.С., Ишанходжаев С.С., Аскарова М.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 502.]
- 11. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. 143 с.
- Sidikov A.A., Toghasharov A.S., Shukurov J.S. et al. // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Tech. 2020. V. 7. № 5. P. 13619.
- 13. Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С., Дадамухамедова Н. // Universum: техн. науки. 2018. Т. 55. № 10. С. 42. https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6412
- 14. *Трунин А.С. Петрова Д.Г.* Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977.
- 15. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
- Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И. и др. Практическое руководство по термографии. Казань, 1976.
- 18. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М., 1969.
- Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975.
- 20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 1990. V. 46. P. 467.
- 21. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany. 1997.
- 22. Shukurov Z.S., Askarova M.K., Tukhtaev S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. Р. 275. [Шукуров Ж.С., Аскарова М.К., Тухтаев С. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 261.] https://doi.org/10.1134/S0036023618020201
- 23. Toghasharov A.S., Askarova M.K. Tukhtaev S. // East Europ. Sci. J. Wschodnioeur. Czasop. Nauk. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
- 24. *Khamdamova Sh.Sh.* // Proc. Universe. Appl. Chem. Biotech. 2017. V. 7. № 2. P. 9. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-9-15
- 25. Хамдамова Ш.Ш. Разработка технологии получения комплексно действующего хлораткальцийсодержащего дефолианта с использованием промышленных отходов. Автореф. ... канд. хим. наук. Ташкент, 2018.

_ ФИЗИКОХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ ____

УДК 544.723;546.98;546.92;546.59

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

© 2021 г. Л. М. к. Алифханова^{*a*, *}, К. Я. Лопунова^{*a*}, А. А. Марчук^{*a*}, Ю. С. Петрова^{*a*}, А. В. Пестов^{*a*, *b*}, Л. К. Неудачина^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108 Россия *e-mail: alifkhanova@rambler.ru Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 20.01.2021 г.

Получены зависимости сорбции хлоридных комплексов палладия(II), золота(III) и платины(IV) из индивидуальных и бинарных растворов сорбентами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина и полиаминостирола. Установлено, что преобладающим механизмом сорбции золота(III) и палладия(II) является комплексообразование с функциональными группами сорбентов, платины(IV) – ионный обмен. Показано, что возрастание степени сульфоэтилирования аминополимерной матрицы приводит к уменьшению сорбции платины(IV) и, как следствие, к увеличению селективности сорбции палладия(II) относительно данного иона. Наиболее значительным этот эффект является для сорбентов на основе полиаллиламина. Определены условия количественной десорбции исследуемых металлов с поверхности сорбентов. Показано, что сорбция золота(III) сорбентом на основе полиаллиламина осложняется его восстановлением в фазе сорбента.

Ключевые слова: сульфоэтилированный полиаминостирол, сульфоэтилированный полиаллиламин, палладий(II), золото(III), платина(IV), селективная сорбция **DOI:** 10.31857/S0044457X21060027

введение

Разработка методик сорбционного разделения и концентрирования благородных металлов в настоящее время имеет важное практическое значение как с точки зрения извлечения ценных компонентов из вторичного сырья и других объектов, так и улучшения метрологических характеристик существующих способов их аналитического определения. Особое значение при этом приобретают селективные свойства используемых сорбентов. Применение сорбционных материалов для селективного разделения и концентрирования близких по свойствам ионов платиновых металлов позволяет использовать для их конечного определения недорогие и доступные методы анализа, например спектрофотометрические, а также избежать возможных наложений спектральных линий при их атомно-спектроскопическом определении [1].

Во многих случаях [2, 3] промышленные растворы благородных металлов являются солянокислыми, в них ионы металлов присутствуют в виде анионных хлоридных комплексов. При этом

концентрирование может протекать за счет электростатического взаимодействия с протонированными аминогруппами сорбента и/или за счет комплексообразования с функциональными группами сорбента. Последний механизм является преобладающим при сорбции ионов благородных металлов серо- или серо- и азотсодержащими материалами – полимерами или неорганическими оксидами, модифицированными тиольными [4], тиомочевинными [5, 6], дитиокарбаматными [7], дитиооксамидными [8], дипропилдисульфидными [9] и другими группами. Такие сорбенты в большинстве случаев образуют устойчивые комплексы со многими ионами благородных металлов и позволяют осуществлять их групповое отделение от избыточного количества сопутствующих цветных металлов [9, 10]. В случае азотсодержащих сорбентов могут реализовываться оба механизма [3, 11, 12]. При преобладании электростатического взаимодействия функциональных групп сорбента с хлоридными комплексами ионов благородных металлов процесс сорбции является неселектив-



Рис. 1. Структурная формула сульфоэтилированного палиаминостирола.

ным и для разделения целевых компонентов необходимо подбирать условия их избирательного элюирования [3].

Наименее распространенным классом сорбшионных материалов. применяемых для разделения и концентрирования благородных металлов, являются сорбенты, функциональные группы которых содержат донорный атом кислорода [13]. Тем не менее применение таких сорбентов позволяет в ряде случаев достичь более высокой селективности сорбшии [14, 15]. Так, на примере хитозана нами показано [16], что селективность концентрирования отдельных ионов благородных металлов может быть значительно повышена путем введения в состав аминополимера сульфоэтильных групп. Это приводит, во-первых, к уменьшению основности атома азота в составе аминогрупп сорбента (уменьшению степени протонирования аминогрупп, устойчивости образуемых ими комплексов) и, во-вторых, к возникновению электростатического отталкивания между сульфогруппами и отрицательно заряженными хлоридными комплексами ионов благородных металлов. Как следствие, значительно возрастает селективность сорбционного концентрирования палладия(II) в присутствии платины(IV).

Настоящая работа продолжает исследование свойств сульфоэтилированных аминополимеров по отношению к ионам благородных металлов и посвящена исследованию сорбции золота(III), платины(IV) и палладия(II) материалами на основе полиаллиламина и полиаминостирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования представляют собой сорбенты на основе сульфоэтилированного полиаминостирола со степенями модифицирования 0.5, 0.7 и 1.0 (СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0 соответственно) и сорбенты на основе сульфоэтилированного полиаллиламина, сшитого эпихлоргидрином, со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 соответственно). Синтез и идентификация сорбентов описаны в работах [17, 18]. На рис. 1 и 2 представлены структурные формулы сорбентов.

Значения статической обменной емкости СЭПАС со степенями замещения 0.5, 0.7 и 1.0 составили 2.31, 2.59 и 2.79 ммоль/г [17] соответственно для СЭПАА со степенью замещения 0.5–2.00 ммоль/г [18]. В настоящей работе методом обратного кислотно-основного титрования определена статическая обменная емкость по гидроксид-ионам СЭПАА 1.0, значение которой составило 1.37 ммоль/г.

Сорбцию палладия(II), платины(IV) и золота(III) СЭПАС и СЭПАА исследовали в статических условиях методом ограниченного объема. Изучена сорбция исследуемых ионов металлов из индивидуальных растворов объемом 50.0 мл при их исходной концентрации $(0.6-1.5) \times 10^{-4}$ моль/л в интервале pH 0.5–5.0 и в интервале концентраций раствора HCl 0.5–2 моль/л. Необходимое значение кислотности создавали с помощью растворов HCl и NaOH, значение pH контролировали на иономере И-160МИ, растворы оставляли на 5 сут при периодическом перемешивании. После проведения сорбции проводили разделение фаз фильтрованием и определяли концентрацию



Рис. 2. Структурная формула сульфоэтилированного полиаллиамина.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 3. Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов золота(III) СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования. Исходная концентрация золота(III) 1×10^{-4} моль/л, g(сорбента) = 0.0200 г. 1 -СЭПАС 0.5, 2 -СЭПАС 0.7, 3 -СЭПАС 1.0 (а); 1 -СЭПАА 0.5, 2 -СЭПАА 1.0 (б).

ионов металлов в растворах методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientifіс iCAP 6500. Аналогично исследовали сорбцию ионов металлов СЭПАС и СЭПАА из бинарных растворов, содержащих золото(III) и палладий(II), палладий (II) и платину(IV).

Значение сорбции (*a*, ммоль/г) иона металла рассчитывали в соответствии со следующим выражением:

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{Mg},\tag{1}$$

где C_0 , C — концентрация исследуемого металла в растворе до и после сорбции, моль/л; V — объем раствора; M — молярная масса металла, г/моль; g — масса навески сорбента.

Коэффициенты селективности сорбции палладия по отношению к платине ($K_{Pd/Pt}$) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения ионов металлов между раствором и сорбентом [19].

После сорбции ионов металлов проводили их десорбцию с использованием 30.0 мл раствора регенеранта (3.5 моль/л HCl) в течение суток. Концентрацию ионов металлов в растворе после десорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. По полученным данным рассчитывали степень десорбции как отношение количества десорбированного иона металла к количеству сорбированного иона металла, умноженному на 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние степени сульфоэтилирования сорбентов на извлечение ионов благородных металлов из индивидуальных растворов

На рис. 3, 4 и 5 приведены зависимости, характеризующие влияние кислотности раствора и степени сульфоэтилирования сорбентов на основе полиаминостирола и полиаллиламина на сорбцию золота(III), палладия(II) и платины(IV) соответственно. Установлено, что в случае СЭПАС в интервале pH 2-5 степень модифицирования (СМ) полимера и кислотность раствора практически не влияют на сорбцию золота(III). В интервале концентраций соляной кислоты 0.5-2 моль/л наблюдается уменьшение сорбции золота(III) с ростом степени модифицирования сорбента. В случае СЭПАА влияние степени сульфоэтилирования сорбента на сорбцию золота(III) солянокислых растворов более значительное: при увеличении СМ сорбента от 0.5 до 1.0 степень извлечения рассматриваемых ионов при рН 1 уменьшается от 98 до 7%. Возрастание сорбции золота(III), которое в растворе находится преимущественно в виде анионных хлоридных комплексов, с ростом рН, а значит с уменьшением доли протонированных аминогрупп, указывает на преобладание в механизме сорбции процесса комплексообразования.

Аналогичными закономерностями характеризуется сорбция хлоридных комплексов палладия(II) исследуемыми сорбентами (рис. 4). Вопервых, в случае СЭПАС влияние степени сульфоэтилирования СЭПАА на сорбцию палладия(II) менее значительное, чем в случае СЭПАА. Во-вторых, извлечение палладия(II) СЭПАА 1.0 значи-



Рис. 4. Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов палладия(II) СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования. Исходная концентрация палладия(II) СЭПАС 0.8 × 10⁻⁴ моль/л, СЭПАА 1.0 × 10⁻⁴ моль/л, g(сорбента) = 0.0200 г. *1* – СЭПАС 0.5, *2* – СЭПАС 0.7, *3* – СЭПАС 1.0 (а); *1* – СЭПАА 0.5, *2* – СЭПАА 1.0 (б).



Рис. 5. Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов платины(IV) СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования. Исходная концентрация платины(IV) СЭПАС 1×10^{-4} моль/л, СЭПАА 0.6×10^{-4} моль/л, g(сорбента) = 0.0200 г. *1* – СЭПАС 0.5, *2* – СЭПАС 0.7, *3* – СЭПАС 1.0 (а); *1* – СЭПАА 0.5, *2* – СЭПАА 1.0 (б).

тельно возрастает с увеличением pH, достигая максимального значения при pH 4–5.

В наибольшей степени степень сульфоэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина влияет на сорбцию хлоридных комплексов платины(IV) (рис. 5): при ее возрастании от 0.5 до 1.0 степень извлечения платины(IV) падает от 100 до 24% (рН 1.6) в случае СЭПАС и от 87 до 7% в случае СЭПАА (рН 1.1). Обращает на себя внимание тот факт, что сорбция платины(IV) СЭПАС является максимальной при рН 1.6. В данных условиях функциональные аминогруппы сорбента в значительной степени протонированы, это позволяет предположить, что преобладающим механизмом сорбции платины(IV) является электростатическое взаимодействие отрицательно заряженных хлоридных комплексов платины(IV) и положительно заряженных аминогрупп сорбента. При pH < 1.6 сорбция платины(IV) уменьшается вследствие значительного увеличения концентрации хлорид-ионов в растворе и, как следствие, конкуренции с их стороны за сорбционные центры. При pH > 1.6 извлечение хлоридных комплексов платины(IV) падает по причине уменьшения степени протонирования аминогрупп СЭПАС.

Для исследуемых сорбентов наблюдается общая закономерность уменьшения степени извлечения исследуемых ионов металлов из солянокислых растворов с ростом степени их сульфоэ-



Рис. 6. Влияние степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА на селективность сорбции хлоридных комплексов палладия(II) и золота(III) при их совместном присутствии в растворе. Исходная концентрация ионов палладия(II) и золота(III) СЭПАС 1×10^{-4} моль/л, ионов палладия(II) СЭПАА 1.5×10^{-4} моль/л, ионов золота(III) СЭПАА 1.0×10^{-4} моль/л, g(сорбента) = 0.0200 г. 1 -Au(III) СЭПАС 0.5, 2 -Au(III) СЭПАС 1.0, 3 -Pd(II) СЭПАС 0.5, 4 -Pd(II) СЭПАС 1.0 (a); 1 -Pd(II) СЭПАА 0.5, 2 -Pd(II) СЭПАА 1.0, 3 -Au(III) СЭПАА 0.5, 4 -Pd(II) СЭПАС 1.0 (a);

тилирования. Она объясняется, во-первых, понижением основности атома азота в составе аминогрупп полимера вследствие отрицательного индуктивного эффекта со стороны сульфогруппы и, как следствие, понижением устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбента. Во-вторых, с ростом количества сульфогрупп в составе матрицы возрастает электростатическое отталкивание между ними и отрицательно заряженными хлоридными комплексами ионов благородных металлов. Возрастание степени сульфоэтилирования аминополимера наибольшее влияние оказывает на сорбцию платины(IV): степень ее извлечения СЭПАС и СЭПАА с максимальными степенями сульфоэтилирования не превышает 24 и 7% соответственно. Аналогичными закономерностями характеризуется сорбция палладия(II) и платины(IV) из солянокислых растворов сорбентами на основе сульфоэтилированного хитозана [16].

Влияние степени сульфоэтилирования сорбентов на извлечение ионов благородных металлов из бинарных растворов

На рис. 6 приведены зависимости сорбции палладия(II) и золота(III) СЭПАС и СЭПАА с различными степенями сульфоэтилирования от кислотности раствора. В случае сорбента на основе полиаминостирола СМ сорбента не влияет на селективность сорбции ионов металлов и степень их извлечения: для всех исследуемых материалов она является количественной. Увеличение степени сульфоэтилирования полиаллиламина приводит в равной степени к уменьшению сорбции как палладия(II), так и золота(III). Зависимости сорбции рассматриваемых ионов СЭПАА от рН имеют схожий вид. Очевидно, что комплексные соединения, образуемые золотом(III) и палладием(II) с функциональными группами СЭПАА и СЭПАС с различными степенями модифицирования, характеризуются близкими значениями констант устойчивости. Это обстоятельство позволяет использовать рассматриваемые материалы для совместного извлечения указанных ионов металлов.

Сорбция палладия(II) и платины(IV) СЭПАА и СЭПАС при их совместном присутствии в растворе характеризуется несколько другими закономерностями влияния кислотности раствора и степени сульфоэтилирования полимера на селективность извлечения. Во-первых, зависимости сорбции палладия(II) и платины(IV) СЭПАС из бинарных растворов отличаются от аналогичных зависимостей, полученных для индивидуальных растворов. Так, в присутствии палладия(II) сорбция платины(IV) СЭПАС с различными СМ в значительной степени подавляется. Это обстоятельство дополнительно подтверждает преобладание в механизме сорбции процесса комплексообразования иона металла с функциональными аминогруппами сорбента. Во-вторых, рост степени модифицирования сорбентов приводит к возрастанию селективности сорбции палладия(II) в присутствии платины(IV).

Значения коэффициентов селективности сорбции палладия(II) по отношению к платине(IV) СЭПАА и СЭПАС в зависимости от степе-

. ,	-		* *			
Степень						
модифици- рования	pH 0.6	pH 1.1	pH 2.1	pH 3.0	pH 4.0	pH 4.8
0.5	0.73	0.84	2.20	12.6	63.6	37.2
1.0	_	0.93	2.50	≥10 ³	$> 10^{3}$	748

Таблица 1. Влияние pH раствора на коэффициенты селективности сорбции палладия(II) по отношению к платине(IV) СЭПАА с различными степенями модифицирования

ни их модифицирования приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Из значений коэффициентов селективности видно, что как сорбенты на основе полиаллиламина, так и сорбенты на основе полиаминостирола характеризуются закономерностью возрастания селективности извлечения палладия(II) по сравнению с платиной(IV). В случае СЭПАС данная закономерность соблюдается в интервале pH 1.2–2.7. При сорбции ионов металлов СЭПАА наблюдается наиболее значительное возрастание коэффициентов селективности с ростом СМ сорбента, при этом значения являются максимальными при pH 3.0–5.0.

Подводя итог исследованию влияния природы аминополимерной матрицы на сорбцию ионов благородных металлов, можно заключить, что взаимодействие СЭПАС с ионами металлов сопровождается образованием более устойчивых комплексных соединений по сравнению с СЭПАА. Этот вывод сделан на основании того, что, во-первых, рост степени модифицирования СЭПАА в гораздо большей степени влияет на сорбцию ионов благородных металлов, уменьшая ее; во-вторых, рассматриваемые ионы извлекаются СЭПАА в гораздо более узком интервале кислотности по сравнению с СЭПАС. В-третьих, на основании сравнения зависимостей сорбции платины(IV) и палладия(II) сульфоэтилированными аминополимерами при индивидуальном (рис. 4, 5) и совместном присутствии в растворе (рис. 7) можно заключить, что повышение селективности сорбции палладия(II) с ростом СМ полиаминостирола связано с подавлением сорбции платины(IV) в присутствии палладия(II), в случае

Таблица 2. Влияние pH раствора на коэффициенты селективности сорбции палладия(II) по отношению к платине(IV) СЭПАС с различными степенями модифицирования

Степень		K	Pd(II)/Pt(IV)	
модифици- рования	pH 1.2	pH 1.9	pH 2.7	pH 3.6	pH 4.1
0.5	3.6	11	26	190	163
0.7	15	19	33	107	83
1.0	27	26	39	38	38

же СЭПАА степень извлечения платины(IV) в равной степени падает с ростом СМ полиаллиламина при сорбции как из бинарных, так и из индивидуальных растворов. В целом меньшая устойчивость комплексов, образуемых функциональными группами СЭПАА с ионами металлов, приводит к большей селективности сорбции палладия(II) данным сорбентом по сравнению с СЭПАС, что полностью согласуется с известным принципом достижения высокой селективности [20].

Несмотря на то, что аминогруппы в составе полиаминостирола связаны непосредственно с бензольным кольцом, согласно литературным данным [21], они характеризуются большей основностью по сравнению с полиаллиламином [22]. Этим обстоятельством объясняется более низкая устойчивость комплексов СЭПАА с ионами благородных металлов по сравнению с СЭПАС. Определенный вклад в высокую устойчивость комплексов СЭПАС с ионами металлов также вносит благоприятное расположение аминогрупп в его составе: они в большей степени удалены друг от друга по сравнению с СЭПАА, что приводит к уменьшению электростатического отталкивания между сорбированными ионами металлов.

Регенерационные свойства сорбентов на основе сульфоэтилированных аминополимеров

Десорбция благородных металлов с поверхности сорбентов во многих случаях осложняется образованием чрезвычайно устойчивых комплексных соединений или протеканием окислительновосстановительных процессов в фазе сорбента [8, 23]. Регенерационные свойства СЭПАА исследовали при использовании в качестве десорбентов 3.5 моль/л HCl и 1%-ного раствора тиомочевины в 2 моль/л HCl. Показано, что палладий количественно десорбируется с поверхности СЭПАА 30.0 мл 3.5 моль/л соляной кислоты, платина – 30.0 мл 1%-ного раствора тиомочевины в 2 моль/л HCl.

Результаты исследования возможности регенерации поверхности СЭПАА после сорбции золота(III) приведены в табл. 3. Установлено, что десорбция золота с поверхности СЭПАА в обоих случаях не является количественной, что связано



Рис. 7. Влияние степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА на селективность сорбции хлоридных комплексов платины(IV) и палладия(II) при их совместном присутствии в растворе. Исходная концентрация ионов металлов 1×10^{-4} моль/л, g(СЭПАС) = 0.0200 г. 1 - Pd(II) СЭПАС 0.5, 2 - Pd(II) СЭПАС 0.7, 3 - Pd(II) СЭПАС 1.0, 4 - Pt(IV) СЭПАС 0.5, 5 - Pt(IV) СЭПАС 0.7, 6 - Pt(IV) СЭПАС 1.0 (a); 1 - Pd(II) СЭПАА 0.5, 2 - Pd(II) СЭПАА 1.0, 3 - Pt(IV) СЭПАА 0.5, 4 - Pt(III) СЭПАА 1.0 (6).

с частичным восстановлением золота в фазе сорбента. На это также указывает значительное потемнение сорбента после сорбции золота(III) в интервале pH 3.0–4.5. Показано, что степень десорбции золота с поверхности СЭПАА существенно больше при использовании в качестве регенеранта раствора тиомочевины (табл. 3). При этом после обработки сорбента раствором данного регенеранта он приобретает свой исходный цвет.

В отличие от сорбентов на основе полиаллиламина, в случае СЭПАС количественная десорбция всех исследуемых металлов (золота, палладия, платины) достигается с применением 30.0 мл 1%-ного раствора тиомочевины в 2 моль/л HCl. Сорбция ионов металлов при этом не сопровождается изменением окраски сорбента, что в совокупности с данными исследования десорбции свидетельствует об отсутствии протекания в фазе СЭПАС окислительно-восстановительных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены закономерности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов в виде их хлоридных комплексов сорбентами на основе сульфоэтилированных полиаллиламина и полиаминостирола. Показано, что преобладающим механизмом сорбции золота и палладия является комплексообразование с функциональными группами сорбентов, платины – электростатическое взаимодействие с протонированными аминогруппами исследуемых модифицированных аминополимеров. Установлена перспективность использования СЭПАС лля совместного извлечения золота(III) и палладия(II) с последующей десорбцией 1%-ным раствором тиомочевины в 3.5 моль/л HCl из бинарных растворов.

рН исходного раствора	3.5 мол	њ/л HCl	1%-ный раствор тиомочевины в 2 моль/л HCl		
	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0	
0.6	3.1	—	53.6	—	
1.0	2.5	—	55.7	—	
2.1	2.6	—	63.3	—	
3.1	2.6	5.6	64.0	47.2	
4.0	2.4	7.0	70.3	40.6	
5.0	2.7	16.7	67.9	41.7	

Таблица 3. Степени десорбции золота с поверхности СЭПАА с различными СМ

Примечание. Прочерк в таблице означает, что в выбранных условиях золото(III) не сорбируется.

Использование СЭПАА для концентрирования золота(III) осложняется восстановлением данного иона в процессе сорбции. Однако сорбент с максимальной степенью модифицирования может быть рекомендован для селективного концентрирования палладия(II) в присутствии платины(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90081 и Правительства Российской Федерации (постановление № 21), контракт № 02.А03.21.0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П.* Аналитический контроль благородных металлов. М.: Техносфера, 2019. 400 с.
- Кононова О.Н., Дуба Е.В., Медовиков Д.В. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1641. https://doi.org/10.1134/S0044453718100138
- Lee J., Kurniawana, Honga H.J. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 246. Art. 116896. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896
- Абовский Н.Д., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. и др. // Сорбц. хромат. процессы. 2007. Т. 7. № 2. С. 264.
- Адеева Л.Н., Миронов А.В. // Вестн. Омского ун-та. 2013. № 4. С. 128.
- 6. Пестов А.В., Братская С.Ю., Слободюк А.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 7. С. 1273.
- Biswas F.B., Rahman I.M.M., Nakakubo K. et al. // Chem. Eng. J. 2020. V. 407. Art. 127225. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127225
- Неудачина Л.К., Холмогорова А.С., Пузырев И.С. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1779.

- 9. Лосев В.Н., Бородина Е.В., Буйко О.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 5. С. 462.
- Xie Q., Lin T., Chen F. et al. // Hydromet. 2018. V. 178. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.04.007
- Nikoloski A.N., Ang K.-L., Li D. // Hydromet. 2015. V. 152. P. 20.
- https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006 12. *Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Босенко С.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4.
- https://doi.org/10.31857/S0044457X21040036 13. Fujiwara K., Ramesh A., Maki T. et al. // J. Hazard.
- Mat. 2007. V. 146. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.049
- Liu F, Wang S., Chen S. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 152. P. 1242. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.221
- Wei W., Reddy D.H.K., Bediako J.K. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 289. P. 413. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.104
- 16. *Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 54. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1505912
- 17. Alifkhanova L.M.k., Pestov A.V., Mekhaev A.V. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 1. Art. 102846. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846
- Alifkhanova L.M.k., Lopunova K.Ya., Pestov A.V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2020. In press. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175
- Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. 545 с.
- Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- 21. Басаргин Н.Н., Островская Е.Р., Юшкова Е.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 127.
- 22. Suh J. // Bioorganic Chemistry. 1994. V. 22. № 3. P. 318. https://doi.org/10.1006/bioo.1994.1025
- Bui T.H., Lee W., Jeon S.-B. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116989

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 6, с. 822-829

____ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ___ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.832'31

СЕЛЕКТИВНОЕ РАДИОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ, ПО ОТНОШЕНИЮ К НОРМАЛЬНЫМ И МАЛИГНИЗИРОВАННЫМ КЛЕТКАМ

© 2021 г. Н. Р. Попова^{*a*, *b*, *, Г. С. Таран^{*a*}, А. Л. Попов^{*a*, *b*}, Д. Д. Колманович^{*b*}, А. Е. Баранчиков^{*a*}, С. С. Сорокина^{*b*}, К. Ю. Жижин^{*a*}, В. К. Иванов^{*a*}}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bИнститут теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Институтская, 3, Пущино, 142290 Россия *e-mail: nellipopovaran@gmail.com Поступила в редакцию 14.01.2021 г. После доработки 18.01.2021 г. Принята к публикации 19.01.2021 г.

Гидротермальной обработкой аморфного гидратированного диоксида гафния в присутствии цитрата аммония получены водные золи диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, обладающие выраженными люминесцентными свойствами. Показано, что малигнизированные клетки человека линий U-251, MCF-7 и MNNG/Hos поглощают полученные наночастицы в существенно более высокой степени, чем мезенхимальные стволовые клетки человека. В условиях рентгеновского излучения (15 Гр) полученные наночастицы проявляют радиосенсибилизирующие свойства в отношении малигнизированных клеток линий U-251 и MCF-7, значительно снижая их жизнеспособность. Напротив, по отношению к клеткам остеосаркомы человека линии MNNG/Hos радиосенсибилизирующие свойства полученного материала существенно менее выражены.

Ключевые слова: гафний, коллоидные растворы, цитрат аммония, радиосенсибилизатор, рентгеновское излучение

DOI: 10.31857/S0044457X21060167

введение

Материалы на основе оксидных соединений гафния находят широкое применение в различных отраслях промышленности, включая микроэлектронику, производство специальных стекол и огнеупоров, стержней для ядерных реакторов [1–3]. Широкий спектр областей промышленного применения таких соединений основан на их уникальных физических и химических свойствах, включающих в себя термическую устойчивость, высокую диэлектрическую проницаемость и высокое сечение захвата тепловых нейтронов [4, 5].

С недавних пор соединения гафния используются в ядерной медицине [6]. В частности, нанокристаллический диоксид гафния рассматривают в качестве перспективного радиосенсибилизатора в лучевой терапии онкологических заболеваний, поскольку он обладает комплексом необходимых свойств, включая эффективное поглощение рентгеновского и гамма-излучения, а также

относительную биоинертность [7]. Основной принцип использования радиосенсибилизаторов заключается в их способности накапливаться в раковых клетках, а во время облучения эффективно поглощать ионизирующее излучение, вызывая локальные повреждения клеточных структур [8]. Благодаря этому удается снизить дозу ионизирующего излучения и локализовать его эффект в зоне опухолевого роста.

На сегодняшний день предложен ряд эффективных методов синтеза нанокристаллического диоксида гафния [9–13]. Отметим, что биомедицинское применение материалов на основе соединений гафния требует получения устойчивых водных золей, которые обеспечивают возможность прецизионного дозирования препарата, а также его эффективного накопления в зоне опухолевого роста и контроля локализации с помощью современных методов визуализации [14]. В рамках настоящей работы был создан новый биосовместимый материал на основе диоксида гафния, характеризующийся выраженными люминесцентными свойствами, проведено исследование его цитотоксичности и радиосенсибилизирующих свойств на культурах раковых клеток линий U-251, MCF-7 и MNNG/Hos, а также мезенхимальных стволовых клеток человека *in vitro*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в два этапа, которые включали получение гидратированного диоксида гафния и его последующую гидротермальную обработку в присутствии цитрата аммония. Гидратированный диоксид гафния получали добавлением аммиака (3 М) к водному раствору хлорида гафния (0.1 М) при постоянном перемешивании до достижения pH 9. Полученный осадок $HfO_2 \cdot xH_2O$ тщательно промывали дистилированной водой с промежуточным центрифугированием (~20000g), полученную пасту не высушивали. Навески пасты $HfO_2 \cdot xH_2O$ (0.40 г в пересчете на безводный оксид) смешивали с раствором цитрата аммония (0.19 г) и добавляли аммиак таким образом, чтобы объем полученной суспензии составлял 8 мл, а рН суспензии – 6 или 10. Полученные суспензии помещали в стальные автоклавы емкостью 12 мл (степень заполнения ~67%) и проводили гидротермальную обработку при 160°С в течение 24 ч.

УФ-видимые спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ "Спектр", Россия) с использованием дейтериевой лампы в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм с шагом 0.1 нм, ширина оптической щели составляла 0.2 нм. В некоторых случаях перед проведением анализа образцы разбавляли дистиллированной водой.

Спектры люминесценции регистрировали с помощью люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS55 и модульной оптической системы Ocean Optics, включающей в себя спектрометр QE 65000. Спектры испускания регистрировали в диапазоне 420–550 нм, спектры возбуждения – в диапазоне 230–350 нм при комнатной температуре.

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали в области 400– 4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре Bruker Alpha.

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных высушиванием коллоидных растворов при 50°С, проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, θ -2 θ -геометрия) в диапазоне углов 10°-80° 2 θ с шагом 0.02° и временем накопления сигнала не менее 0.3 с на точку.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии $(\Pi \Im M)$ на электронном микроскопе Leo912 AB Отеда при ускоряющем напряжении 100 кB.

Анализ распределения частиц по размерам в золях проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью лазерного анализатора Photocor Complex, в качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 657.8 нм). Измерения проводили в одноразовых кюветах, объем измеряемой пробы составлял 3 мл.

Анализ цитотоксичности и радиосенсибилизирующих свойств золей в условиях воздействия рентгеновского излучения проводили с использованием МТТ-теста на четырех клеточных культурах человека: мезенхимальных стволовых клетках (нормальные клетки, использовали в качестве контроля), аденокарциномы молочной железы линии MCF-7, глиобластомы линии U-251, остеосаркомы линии MNNG/Hos. Клетки высевали в плотности 30 тыс/см² в культуральную среду ДМЕМ/Ф12, содержащую 10% эмбриональной телячьей сыворотки и комплекса антибиотиков (пенициллин и стрептомицин 5000 ед.) и культивировали в условиях СО₂ инкубатора при 5% СО₂ и температуре 37°С. Через 12 ч после посева среду заменяли на свежую, содержащую анализируемые коллоидные растворы различной концентрации (1.25-15 мкг/мл в пересчете на безводный диоксил гафния), далее после 6 ч культивирования клетки подвергали воздействию рентгеновского излучения в дозе 15 Гр с использованием медицинской терапевтической установки РУТ-15. Через 96 ч после облучения жизнеспособность клеточных культур определяли с помощью стандартного МТТ-теста.

Анализ внутриклеточной локализации и механизма проникновения наночастиц диоксида гафния выполняли методом конфокальной флуоресцентной микроскопии на микроскопе Zeiss Cell Observer A1, используя функцию Z-stack.

Статистическая обработка данных была проведена с использованием GraphPad 8.5 и Origin 7.0. Для выявления достоверных различий применяли *t*-критерий Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидротермальный синтез коллоидных растворов проводили при 160° С в течение суток, используя в качестве исходных соединений гидратированный диоксид гафния и цитрат аммония. Были получены коллоидные растворы HfO₂CitNH₄ (гидротермальная обработка суспензии при pH 6) и HfO₂CitNH₄(NH₃) (гидротермальная обработка суспензии при pH 10). Дополнительно гидротермальной обработкой были получены коллоидные растворы HfO₂CitNH₄×5 и HfO₂CitNH₄×10, для синтеза которых в исходные суспензии

ПОПОВА и др.



Рис. 1. УФ-видимые спектры поглощения золей, синтезированных при различных значениях pH (a) и спектры их фотолюминесценции (б): $1 - \text{HfO}_2\text{CitNH}_4$, $2 - \text{HfO}_2\text{CitNH}_4$ (NH₃).

 $HfO_2 \cdot xH_2O$ добавляли увеличенное в 5 или 10 раз количество цитрата аммония, а обработку проводили при рН 6. Концентрация диоксида гафния во всех полученных коллоидных растворах, определенная гравиметрическим методом, составляла ~7 г/л.

Согласно данным рентгенофазового анализа, наночастицы в полученных золях являются рентгеноаморфными, на дифрактограммах наблюдаются гало с максимумами при ~30° и ~55° 20, что может свидетельствовать о наличии в полученном материале аморфного гидратированного диоксида гафния. Известно, что в гидротермальных условиях скорость кристаллизации диоксида гафния является достаточно низкой даже при повышенных температурах (до 250°С) [10].

Отличительной особенностью всех полученных коллоидных растворов является их интенсивная синяя люминесценция при облучении ультрафиолетовым светом. Наиболее вероятно, что в ходе гидротермальной обработки гидратированного диоксида гафния в присутствии цитрата аммония происходит разложение последнего с формированием производных цитразиновой кислоты [15], в том числе так называемых органических квантовых точек. Органические квантовые точки были ранее получены нами [16] путем термолиза лимонной кислоты в присутствии мочевины. Гидротермальная обработка солей лимонной кислоты в относительно мягких условиях (160-180°С) также приводит к формированию органических квантовых точек, причем полученные материалы, как правило, характеризуются высокой стабильностью оптических свойств и достаточно высоким квантовым выходом (>20%) [17, 18].

На рис. 1а приведены спектры поглощения золей HfO₂CitNH₄ и HfO₂CitNH₄(NH₃), из кото-

рых видно, что максимум поглощения в УФ-области соответствует 345 нм, что хорошо согласуется с оптическими характеристиками органических квантовых точек [16]. Эта длина волны была выбрана для анализа люминесцентных характеристик коллоидных растворов. На рис. 16 представлены спектры люминесценции золей HfO₂CitNH₄ и HfO₂CitNH₄(NH₃), характеризующиеся широкой полосой испускания с максимумом около 450 нм (2.8 эВ), что полностью соответствует люминесцентным характеристикам органических квантовых точек [16]. Данные ДРС полученных золей (табл. 1) указывают на наличие в них двух фракций частиц с размерами порядка 10 и 100 нм, которые, вероятнее всего, соответствуют индивидуальным частицам и их агрегатам. Отметим, что данные ДРС удовлетворительно коррелируют с результатами ПЭМ образцов.

Важным свойством полученных коллоидных растворов является сохранение их оптических характеристик после высушивания (при 50°С в течение суток) и последующего редиспергирования в дистиллированной воде. В частности, это иллюстрируют приведенные на рис. 2 спектры поглощения и люминесценции золя HfO₂CitNH₄×10 до

Таблица 1. Данные динамического рассеяния света для золей аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками

Образец	<i>R</i> _{ср} , нм	Стандартное отклонение
HfO ₂ CitNH ₄	13	3
	100	45
HfO ₂ CitNH ₄ (NH ₃)	25	6
	119	40



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции золя $HfO_2CitNH_4 \times 10$ до (*1*) и после (*2*) редиспергирования (a), соответствующие УФ-видимые спектры поглощения (б). Для сравнения приведен спектр фотолюминесценции золя HfO_2CitNH_4 (*3*).

и после редиспергирования, из которых следует, что положение максимумов поглощения и люминесценции, а также форма соответствующих максимумов в результате редиспергирования не изменяются. Параметры распределения частиц по размерам в исходном и редиспергированном золе, определенные по данным динамического рассеяния света, также остаются практически неизменными (табл. 2). Из результатов, приведенных в табл. 2, также следует, что увеличение концентрации цитрата аммония в исходной реакционной смеси в 10 раз приводит к увеличению гидродинамического радиуса коллоидных частиц в получаемых золях примерно в 3 раза.

Из рис. 2 также следует, что интенсивность люминесценции золя HfO_2CitNH_4 существенно ниже, чем аналогичная характеристика золя $HfO_2CitNH_4 \times 10$ при той же концентрации по гафнию. На рис. 3 приведены спектры возбуждения и испускания золей HfO_2CitNH_4 , $HfO_2CitNH_4 \times 5$, $HfO_2CitNH_4 \times 10$, характеризующихся одинаковой концентрацией оксида гафния. Спектры возбуждения, зарегистрированные для соответствующих полос люминесценции, существенно не

Таблица 2. Данные динамического рассеяния света для золей аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, до и после редиспергирования в воде

Образец	<i>R</i> _{ср} , нм	Стандартное отклонение
$HfO_2CitNH_4 \times 10$	31	4
	348	55
Редиспергированный	52	8
$HfO_2CitNH_4 \times 10$	368	73

различаются для всех исследованных золей и характеризуются одной интенсивной полосой при 450 нм. Из приведенных данных следует, что интенсивность люминесценции коллоидных растворов практически линейно зависит от концентрации цитрата аммония в исходной реакционной смеси. Это, очевидно, обусловлено возрастанием концентрации органических квантовых точек, образующихся в гидротермальных условиях.

На рис. 4 приведены данные ИК-спектроскопии полученных образцов. В ИК-спектре образца диоксида гафния, полученного в гидротермальных условиях при 160°С в течение 1 сут (контрольный образец, синтезирован по идентичной методике в отсутствие цитрата аммония при pH 6), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие литературным данным для кристаллического гидратированного диоксида гафния [19]. Две низкочастотные полосы с максимумами при 763 и 652 см⁻¹ соответствуют модам валентных колебаний HfO₂ (моноклинная модификация) [20]. В области 3000–3500 см⁻¹ наблюдается малоинтенсивная широкая полоса, характерная для молекул воды и гидроксогрупп.

В ИК-спектре образца HfO_2CitNH_4 положение полос, отвечающих валентным колебаниям Hf-O, несколько смещено относительно ИКспектра образца гидратированного диоксида гафния (779 и 681 см⁻¹), что указывает на присутствие оксокомплексов гафния в анализируемом материале. Для ИК-спектра образца HfO_2CitNH_4 также характерно меньшее расщепление полос валентных колебаний –СОО (1574 и 1351 см⁻¹) по сравнению с цитратом аммония (1595 и 1330 см⁻¹), что указывает на образование бидентатных или мостиковых карбоксильных комплексов гафния.



Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и испускания (б) золей, полученных при различный концентрации цитрата аммония в исходной реакционной смеси: $HfO_2CitNH_4(I)$, $HfO_2CitNH_4 \times 5$ (2), $HfO_2CitNH_4 \times 10$ (3). Справа приведены соответствующие зависимости интенсивности возбуждения и испускания от относительного количества цитрата аммония в исходной реакционной смеси.

В ИК-спектре образца HfO_2CitNH_4 также присутствует широкая полоса валентных колебаний гидроксогрупп, но на нее накладываются полосы валентных (2500–3300 см⁻¹) и деформационных (1350–1500 см⁻¹) колебаний N–H-групп, характерных для иона аммония. Наиболее вероятно, что в составе органических продуктов поликонденсации лимонной кислоты часть карбоксильных групп выступает в качестве лигандов по отношению к металлоцентрам (гафнию), а часть остается в свободном виде, образуя ионные связи с катионами аммония.

Таким образом, совокупность полученных данных указывает, что в результате гидротермальной обработки гидратированного диоксида гафния в присутствии цитрата аммония происходит образование оксосоединений гафния, координационно связанных с органическими квантовыми точками. Известно, что материалы на основе органических квантовых точек обладают не только выраженными люминесцентными свойствами, но и характеризуются высокой биосовместимостью, низкой токсичностью, эффективным эндоцитозом клетками эукариот и стабильностью физико-химических характеристик [16]. В связи с этим нами была проанализирована цитотоксичность полученных материалов (на примере образца HfO₂CitNH₄) на различных культурах клеток in vitro. Для оценки внутриклеточной локализации наночастиц был использован метод конфокальной микроскопии в режиме Z-stack, который позволяет анализировать локализацию наночастиц непосредственно в цитоплазме, а не на поверхности клетки. Согласно полученным данным, наночастицы эффективно поглощались клетками аденокарциномы молочной железы линии MCF-7, глиобластомы линии U-251 и остеосаркомы линии MNNG/Hos, что подтверждалось яркой флуоресценцией цитоплазмы уже через 2 ч после внесения наночастиц. Эндоцитоз





Рис. 4. ИК-спектры образцов $HfO_2 \cdot xH_2O$ (а), цитрата аммония (б) и HfO_2CitNH_4 (в).

наночастиц мезенхимальными стволовыми клетками происходил в незначительной степени (<20%) в сравнении с раковыми культурами U-251, MNNG/Hos и MCF-7, что подтверждалось методом конфокальной флуоресцентной микроскопии (рис. 5).



Рис. 5. Поглощение наночастиц золя HfO_2CitNH_4 клетками культуры мезенхимальных стволовых клеток, аденокарциномы молочной железы линии MCF-7, глиобластомы линии U-251, остеосаркомы линии MNNG/Hos через 2 ч после внесения. Данные представлены как средняя интенсивность флуоресценции цитоплазмы клеток через 24 ч после инкубации. n = 15, *** $p \le 0.001$, *t*-test.

Анализ цитотоксичности и радиосенсибилизирующих свойств наночастиц аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, проводили в концентрациях от 1.25 до 15 мкг/мл (рис. 6). Облучение клеточных культур осуществляли рентгеновским излучением в дозе 15 Гр, которая была заранее подобрана [21] с учетом плотности посева клеточной культуры и времени анализа жизнеспособности после облучения, с целью выявления величины ЛД₅₀. Облучение достоверно снижало жизнеспособность клеточных культур раковых линий MCF-7 и U-251, в то время как культура клеток остеосаркомы MNNG/Hos не показала снижения жизнеспособности. Предварительная обработка наночастицами культур клеток MCF-7 и U-251 не показала достоверного снижения их жизнеспособности, однако при сочетанном воздействии наночастиц в концентрациях выше 2.5 мг/мл и рентгеновского излучения в дозе 15 Гр происходило снижение жизнеспособности более чем на 30%. Мезенхимальные стволовые клетки человека лишь незначительно снижали свою жизнеспособность (не более чем на 10%) при внесении наночастиц в высоких концентрациях (свыше 10 мг/мл), но при этом сочетанное воздействие наночастиц и рентгеновского облучения не приводило к гибели клеток. Такой различный отклик клеточных культур, по всей видимости, связан с различной эффективностью интернализации на-



Рис. 6. Жизнеспособность культуры мезенхимальных стволовых клеток (нормальные клетки в качестве контроля), культуры аденокарциномы молочной железы линии MCF-7, культуры глиобластомы линии U-251, культуры остеосаркомы линии MNNG/Hos в присутствии золя HfO₂CitNH₄ через 96 ч после облучения рентгеновским излучением в дозе 15 Гр.

ночастиц диоксида гафния в цитоплазму нормальных и раковых клеток. При этом стоит отметить, что клетки остеосаркомы проявляют более низкую радиочувствительность в присутствии наночастиц диоксида гафния при относительно высокой эффективности их эндоцитоза в сравнении с клетками аденокарциномы и глиобластомы человека, что требует дальнейшего детального изучения молекулярных механизмов проникновения и процессинга наночастиц аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, для данного типа клеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения водных золей аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками. Синтезированные золи с концентрацией ~7 г/л в пересчете на диоксид гафния демонстрируют интенсивную люминесценцию (450 нм при возбуждении УФ-излучением с длиной волны 345 нм), при этом оптические характеристики золей не изменяются при их высушивании и последующем редиспергировании в воде. Показан селективный эндоцитоз наночастиц раковыми клетками глиобластомы, остеосаркомы и аденокарциномы человека по сравнению с мезенхимальными стволовыми клетками человека. Показан селективный радиосенсибилизирующий эффект полученных наночастиц по отношению к культурам глиобластомы и аденокарциномы человека.

Таким образом, предложен метод получения гибридного материала на основе аморфного диоксида гафния, модифицированного органическими квантовыми точками, проявляющего избирательный цитотоксический эффект в отношении некоторых линий раковых клеток при совместном действии рентгеновского излучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-518.2019.3 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Giacobbe J., Dunning D.N. // Nucl. Sci. Eng. 1958. V. 4. P. 467.
 - https://doi.org/10.13182/NSE58-A25543
- Cunningham G.W., Foulds A.K., Keller D.L., Ray W.E. // Nucl. Sci. Eng. 1958. V. 4. P. 449. https://doi.org/10.13182/NSE58-A25541
- Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Kitchai V.N. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 685. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.123
- Lee B.H., Kang L., Nieh R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1926. https://doi.org/10.1063/1.126214
- Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. P. 458. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x
- Maggiorella L., Barouch G., Levy L. et al. // Future Oncol. 2012. V. 8. P. 1167. https://doi.org/10.2217/fon.12.96
- *Li Y., Qi Y., Zhang H. et al.* // Biomaterials. 2020. V. 226. P. 119538.
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119538
 8. *Rancoule C., Magné N., Vallard A. et al.* // Cancer Lett. 2016. V. 375. P. 256.
- 2010. v. 373. P. 236. https://doi.org/10.1016/j.canlet.2016.03.011
- 9. *Wan Y., Zhou X.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 7763. https://doi.org/10.1039/C6RA26663K

- Meskin P.E., Sharikov F.Yu., Ivanov V.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 104. P. 439. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.042
- Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 2091. https://doi.org/10.1134/S0036023609140022
- Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Ivanova O.S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. P. 296. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.10.006
- Taran G.S., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 800. https://doi.org/10.1134/S0036023620060236
- Buha J., Arčon D., Niederberger M., Djerdj I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 15537. https://doi.org/10.1039/C0CP01298J
- Masoud M.S., Mohamed G.B., Abdul-Razek Y.H. et al. // J. Korean Chem. Soc. 2002. V. 46. № 2. P. 99. https://doi.org/10.5012/JKCS.2002.46.2.099
- Zholobak N.M., Popov A.L., Shcherbakov A.B. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1905. https://doi.org/10.3762/bjnano.7.182
- Qu D., Zheng M., Zhang L. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5294. https://doi.org/10.1038/srep05294
- Guo Y, Wang Z., Shao H. et al. // Carbon. 2013. V. 52. P. 583. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.028
- Kumar P.H., Vidya S., Kumar S.S. et al. // J. Asian Ceram. Soc. 2015. V. 3. P. 64. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.009
- Rochat N., Dabertrand K., Cosnier V. et al. // Phys. Status Solidi. 2003. V. 0(8). P. 2961. https://doi.org/10.1002/pssc.200303858
- Popova N., Popov A., Ermakov A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 2957. https://doi.org/10.3390/molecules25132957

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 6, с. 830-835

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 535.538.9.546

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ CaNb₂O₆:Yb, Er, Ho

© 2021 г. Е. А. Москвитина^{а,} *, В. А. Воробьев^а

^аООО НПФ "ЛЮМ", 1-я Промышленная, 13, Ставрополь, 355000 Россия *e-mail: katya92l@yandex.ru Поступила в редакцию 23.11.2020 г. После доработки 19.01.2021 г. Принята к публикации 20.01.2021 г.

Люминофоры на основе CaNb₂O₆:Yb, Er, Но получены методом твердофазного синтеза. Изучены их оптические свойства, дифракционные спектры, а также механизмы формирования люминесценции в твердых растворах. Установлено, что исследуемые образцы представляют собой однокомпонентный люминофор. Соединение на основе CaNb₂O₆:Yb, Er, Но обладает ИК-люминесценцией при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм. Спектр ИК-люминесценции состоит из 4 стоксовых полос люминесценции с максимумами при 1010, 1200, 1540 и 2070 нм. Оптимальные концентрации активаторов CaNb₂O₆:xYb, yEr, *z*Ho составляют: x = 15, y = 0.5, z = 1 мол. %. При этих условиях достигается максимальная интенсивность люминесценции в области 2 мкм.

Ключевые слова: люминесценция, ниобат, люминофор, твердотельная реакция, CaNb₂O₆ **DOI:** 10.31857/S0044457X21060143

введение

Сегодня существуют эффективные полупроводниковые источники излучения в области 940— 980 нм. Однако эффективных и стабильных люминофоров, генерирующих излучение в области 2 мкм, пока не обнаружено. Существует необходимость в материалах, способных преобразовывать энергию из ближнего инфракрасного диапазона в область >2 мкм. Такое излучение невидимо для человеческого глаза, и, как следствие, такие люминофоры обладают широким спектром применений, например, в качестве флуоресцентных меток, средств маркировки продуктов и произведений искусства.

Разработка люминесцентных материалов требует внимания к физико-химическим свойствам матрицы. Основа люминофора должна быть стойкой к различным эксплуатационным воздействиям [1, 2]. Анализ литературы показал, что ниобат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов, может использоваться в качестве материала для преобразования энергии из ближнего инфракрасного диапазона в область 2 мкм. Оксидные люминесцентные матрицы, легированные редкоземельными ионами, обладают хорошими показателями термической и химической стабильности [1, 3-6]. Ниобаты щелочноземельных элементов колумбитового типа успешно сочетают химическую инертность с механической прочностью [3, 5–8]. Кроме того, они демонстрируют высокую устойчивость к температуре и влаге [7]. Колумбитные ниобаты не требуют высоких температур при обработке, в отличие от перовскитов тантала и ниобия [2, 7, 9, 10]. Кристаллы ниобата кальция, легированные редкоземельными ионами, используются в твердотельных лазерах, электронно-лучевых трубках и голографии [11–15].

Управление процессами миграции энергии и подбор люминесцентной основы позволяют повышать люминесцентные свойства соединений. Ионы иттербия возбуждаются в ближней ИК-области спектра и являются эффективной легирующей примесью для $CaNb_2O_6$ [16–19]. Ниобат кальция, легированный ионами иттербия и гольмия, позволяет получить эмиссию в области 2 мкм [20]. Дополнительный активатор может увеличить интенсивность люминесценции в области 2 мкм.

Разработка нового люминофора на основе ниобата кальция, активированного ионами иттербия, эрбия и гольмия, является актуальной научной и практической задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и подготовка. Люминофор на основе ниобата кальция, легированный ионами $Yb^{3+}/Er^{3+}/Ho^{3+}$, синтезировали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовали CaCO₃ (ос. ч.), Nb₂O₅ (ос. ч.), Yb₂O₃ (ос. ч.), Er₂O₃ (ос. ч.) и Ho₂O₃ (ос. ч.). Концентрация



Рис. 1. Рентгенограмма соединения (Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb₂O₆.

гольмия в соединении (Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb₂O₆ изменялась в пределах $0 \le x \le 0.07$. В качестве минерализатора добавляли LiCl в количестве 3 мас. %. Исходные материалы смешивали в стехиометрическом соотношении. Гомогенизацию смеси проводили при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученные порошки прокаливали при температуре 1200°C в течение 12 ч на воздухе.

Измерения. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с помощью установки Дифрей 401 с использованием CuK_{α} -излучения в диапазоне углов 20 0°—75° при комнатной температуре. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS. Анализ кристаллической структуры соединения проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения BaseDifract.

Люминесценцию образцов, возбуждаемую лазером с излучением на длине волны 940 нм мощностью 50 мВт в слое порошка без связующего, регистрировали с применением монохроматора МДР-204. В качестве фотоприемника использовали: в видимой области – ФЭУ, в области 950– 2100 нм – ФПУ-ФС (PbS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ. Кристаллическую структуру синтезированных образцов на основе CaNb₂O₆:Yb, Er, Но исследовали методом рентгеновской дифракции. Все синтезированные образцы представляют собой однокомпонентный люминофор с орторомбической структурой. Ле-

гирующие ионы Yb³⁺, Er³⁺ и Ho³⁺ встраиваются в решетку без каких-либо существенных структурных изменений или примесных фаз. На рис. 1 представлена рентгенограмма люминофора (Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb₂O₆. При введении ионов Yb³⁺, Er³⁺ и Ho³⁺ образуются твердые растворы замещения. Ионные радиусы активаторов аналогичны ионному радиусу Ca²⁺ в матрице люминофора $(Yb^{3+} = 0.99 \text{ Å}, Er^{3+} = 0.89 \text{ Å}, Ho^{3+} = 0.86 \text{ Å} \text{ \mu Ca}^{2+} =$ = 1.02 Å) [21]. На рентгенограмме соединения (Ca_{0.75}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.03})Nb₂O₆ наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для орторомбической структуры CaNb₂O₆ (JCPDS 391392). Параметры ячейки: *a* = 5.766, *b* = 14.923, $c = 6.275 \text{ Å}; Z = 4; V = 453.909 \text{ Å}^3.$

Люминесцентные свойства. На рис. 2 представлены спектры люминесценции соединений (Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07})Nb₂O₆ и (Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb₂O₆ при длине волны возбуждения 940 нм в области 970-2150 нм. Образец состава (Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb₂O₆ содержит четыре полосы стоксова излучения. Все полосы стоксовой люминесценции обладают развитой структурой. Такой вид полос излучения является следствием расщепления энергетических уровней кристаллическим полем матрицы. Самая интенсивная полоса излучения в районе 1010 нм соответствует излучательному переходу в Yb³⁺. Пики излучения при 1200 и 2070 нм соответствуют переходам внутри Ho³⁺. Схожие результаты наблюдались в работах [20, 22]. Линии в диапазоне 1482-1687 нм можно отнести к переходам в Er³⁺ [23].

Анализ спектров ИК-излучения показал, что введение Ho^{3+} в ($Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07}$) Nb_2O_6 приводит к перераспределению интенсивности люминесценции в полосах при 1010 и 1540 нм по сравнению с соединением без гольмия. Изменение соотношения интенсивностей полос люминесценции связано со способом миграции энергии возбуждения в кристалле люминофора. Такая зависимость указывает на наличие процессов передачи энергии между легирующими примесями. С увеличением концентрации гольмия в соединении ($Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x$) Nb_2O_6 также увеличивается вероятность заселения уровней с более низкой энергией. В результате интенсивность люминесценции в области 2 мкм возрастает.

На рис. 3 показана интенсивность ИК-люминесценции в зависимости от концентрации Ho^{3+} для образцов ($Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x$)Nb₂O₆, где $0 \le \le x \le 0.07$. Зависимости интенсивности люминесценции полос с максимумами при 1010 и 1540 нм имеют убывающий характер. Интенсивность люминесценции Yb³⁺ и Er³⁺ уменьшается с увеличением концентрации Ho³⁺. Наблюдается миграция энергии возбуждения с эмиссионных уровней Yb³⁺ и Er³⁺ на более низкий уровень Ho³⁺ в соединениях на основе CaNb₂O₆:Yb, Er, Ho. Интенсивность излучения полосы люминесценции с максимумом при 2070 нм сначала возрастает с увеличением концентрации Ho³⁺, достигая максимума при 1 мол. %, а затем уменьшается. Такой вид концентрационной зависимости показывает, что при увеличении концентрации гольмия более 1 мол. % преобладают процессы, приводящие к тушению люминесценции. Повышается вероятность безызлучательных переходов в люминофоре. Такой тип зависимостей характерен для концентрационного тушения люминесценции. Макинтенсивность симальная люминесценции соединения (Ca_{0.78 - x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb₂O₆ для полосы с максимумом при 2070 нм достигается при концентрации гольмия 1 мол. %.

Проведено сопоставление интенсивности люминесценции соединений ($Ca_{0.84}Yb_{0.15}Ho_{0.01}$) Nb_2O_6 и ($Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01}$) Nb_2O_6 . Введение Er^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области 2 мкм на 10% в результате перераспределения энергии между энергетическими уровнями активаторов (рис. 4).

В табл. 1 приведены значения среднего времени жизни возбужденных состояний при возбуждении 940 нм для соединения (Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb₂O₆ при комнатной температуре. Длины волн наблюдения: 1010, 1200, 2070 и 1540 нм. Кривые затухания люминесценции хорошо описываются одной экспоненциальной формулой:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) + A, \qquad (1)$$

где *I* – интенсивность люминесценции в момент времени t, I₀ – начальная интенсивность люминесценции, t – время, τ – время жизни, A – коэффициент, зависящий от природы соединения [24]. Время жизни уменьшается с ростом концентрации Ho³⁺ из-за увеличения вероятности безызлучательных электронных переходов. Такой вид зависимостей для кинетики затухания характерен для люминесценции, вызванной *f*-*f*-переходами внутри ионов активаторов. Эти результаты подтверждают, что в центрах люминесценции происходит процесс концентрационного тушения. Из вышесказанного можно заключить, что стоксова люминесценция соединения CaNb₂O₆:Yb, Er, Ho при возбужлении лазерным излучением с длиной волны 940 нм обусловлена переходами внутри ионов активаторов.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

На основании анализа спектров люминесценции и концентрационных зависимостей был предложен механизм переноса энергии в соединении CaNb₂O₆:Yb, Er, Ho. На рис. 5 представлена схема энергетических уровней в соединении



Рис. 2. Спектры ИК-люминесценции соединений $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ и $(Ca_{0.78}Yb_{0.15}Er_{0.07})Nb_2O_6$ ($\lambda_{воз6} = 940$ нм).

СаNb₂O₆, легированном ионами Yb³⁺, Ег³⁺ и Ho³⁺ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм. Ионы иттербия поглощают фотоны с длиной волны 940 нм и переходят из основного состояния ${}^{2}F_{7/2}$ на уровень возбужденного состояния ${}^{2}F_{5/2}$. Часть возбужденных центров тратит энергию на излучательный переход обратно в основное состояние ${}^{2}F_{7/2}$, а часть в результате фононной релаксации переходит на уровень ${}^{4}I_{13/2}$ Ег³⁺. Некоторые из возбужденных активированных центров в ионе эрбия тратят энергию на переход ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ с эмиссией на длине волны

Таблица 1. Зависимость среднего времени жизни возбужденных состояний (τ , мкс) от концентрации Ho³⁺ в соединении (Ca_{0.78 – x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb₂O₆ при комнатной температуре и возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм (длины волн наблюдения 1010, 1200, 1540 и 2070 нм)

<i>C</i> (Ho ³⁺), мол. %	$\tau_{1010 \text{ hm}}$	$\tau_{1200 \text{ hm}}$	$\tau_{1540 \text{ hm}}$	$\tau_{2070 \text{ hm}}$
0.5	121	132	1794	118
1	100	111	1657	85
3	79	96	1428	79
5	62	95	1108	74
7	60	90	868	68

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021



Рис. 3. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от концентрации Ho^{3+} в соединении $(\text{Ca}_{0.78-x}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.07}\text{Ho}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\lambda_{\text{возб}} = 940$ нм).

1540 нм. Другие активированные центры безызлучательно передают возбуждение на уровень ${}^{5}I_{7}$ Ho³⁺. Наконец, с возбужденного состояния ${}^{5}I_{7}$ в Ho³⁺ происходит переход в основное состояние ${}^{5}I_{8}$ с эмиссией на длине волны 2070 нм.

Параллельно возможно протекание конкурирующего процесса миграции энергии, при котором передача осуществляется непосредственно от ионов Yb³⁺ к ионам Ho³⁺. При этом с возбужденного состояния ${}^{2}F_{7/2}$ иттербия энергия в результате фононных колебаний передается на уровень ${}^{5}I_{6}$ гольмия. Часть энергии, запасенной на уровне ${}^{5}I_{6}$, возвращается в основное состояние на уровень ${}^{5}I_{8}$ с испусканием излучения с длиной волны в области 1200 нм. Другая часть безызлучательно передается на уровень ${}^{5}I_{7}$, с которого осуществляется длинноволновый переход в области 2 мкм ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований осуществлен твердофазный синтез серии соединений $(Ca_{0.78-x}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_x)Nb_2O_6$ ($0 \le x \le 0.07$) в окислительной атмосфере. Проведены исследования кристаллической структуры и люминесцентных свойств. Исследуемые соединения, возбужденные лазерным излучением с длиной волны 940 нм, обладают стоксовыми полосами люми-



Рис. 4. Спектры ИК-люминесценции соединений ($Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01}$)Nb₂O₆ и ($Ca_{0.84}Yb_{0.15}Ho_{0.01}$)Nb₂O₆ ($\lambda_{B036} = 940$ нм).



Рис. 5. Схема возможных энергетических переходов в соединении $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.07}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

несценции с максимумами при 1010, 1200, 1540 и 2070 нм. Анализ концентрационных серий позволил выявить оптимальный состав – $(Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.007}Ho_{0.01})Nb_2O_6$ – с максимальной интенсивностью в длинноволновой области спектра. Дополнительное легирование CaNb₂O₆:Yb, Ho

ионами эрбия позволило увеличить интенсивность люминесценции в области 1900—2100 нм на 10%. Среднее время жизни возбужденных состояний в соединении ($Ca_{0.77}Yb_{0.15}Er_{0.005}Ho_{0.01}$)Nb₂O₆ для длин волн 1010, 1200, 1540 и 2070 нм составляет 100, 111, 1657 и 85 мкс соответственно. Предложена схема возможных энергетических переходов в кристалле ниобата кальция с тремя активаторами Yb³⁺, Er³⁺ и Ho³⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. // Prog. Mat. Sci. 2016. V. 80. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001
- Blasse G., Corsmit A.F. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 513.
- https://doi.org/10.1016/S0022-4596(73)80008-8 3. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent Materials. Ber-
- lin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- Cho I.-S., Bae S.T., Kim D.H. et al. // Int. J. Hyd. Eng. 2010. V. 35. P. 12954. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.057
- Ballman A.A., Porto S.S., Yariv A. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3155. https://doi.org/10.1063/1.1729154
- Blasse G., van Leur M.G.J. // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1037. https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90202-8
- McAlister W.A. // Tech. Notes. 1984. V. 31. P. 1207. https://doi.org/10.1149/1.2115779
- Li K., Liu X., Zhang Y. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 54. P. 323. https://doi.org/10.1021/ic502493c

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

2021

№ 6

том 66

- 9. Blasse G., Bril A. // J. Chem. Phys. 1947. V. 47. P. 5139.
- Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al. // Solid State Phenom. 2014. V. 230. P. 172. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.172
- İlhan M., KaanEkmekçi M., Demir A. et al. // J. Fluoresc. 2016. V. 26. P. 1637. https://doi.org/10.1007/s10895-016-1849-5
- Li J.H., Lui X.H., Wu J.B. // Laser Phys. Lett. 2012.
 V. 9. P. 199. https://doi.org/10.1002/lapl.201110118
- Zhou Ru, Wei Xiantao, Duan Changkui et al. // J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. P. 147. https://doi.org/10.1149/2.014206jss
- 14. *Radzhabov E.A., Shendrik R.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. 2019. V. 83. P. 360.
- Li N., Wang W., Duana P. et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 644. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.041
- 16. Gao Zi-Ye., Zhu J.-F., Wei Z.-Y. et al. // Mater. Sci. 2017. V. 5. P. 27292. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2774843

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Zhou R., Wei X., Yin M. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 4196. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8050
- Zhou R., Wei X., Huang S. et al. // J. Alloys. Compd. 2012. V. 537. P. 123.
- Li J.H., Liu X.H., Wu J.B. et al. // Las. Phys. Lett. 2012.
 V. 9. P. 199. https://doi.org/10.1002/lapl.201110118
- Воробьев В.А., Леденева Е.А. Исследование ИК-люминесценции ниобата кальция, активированного иттербием и гольмием. Сб. материалов II научнопракт. семинара. М.: НИЦ "Курчатовский институт" ИРЕА, 2018, С. 41.
- 21. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. P. 1111.
- Ballman A.A., Porto S.P.S., Yariv A. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 3155. https://doi.org/10.1063/1.1729154
- 23. de Camargo A.S.S., Ferrari C.R., Silva R.A. et al. // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 223.
- 24. Cao R., Qin Z., Jiang S. et al. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 39. P. 187. https://doi.org/10.1007/s12034-015-1128-0

___ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _ И НАНОМАТЕРИАЛЫ _

УДК 546.873+546.284+541.145

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР β-Ві₂O₃/Ві₂SiO₅

© 2021 г. О. Д. Арефьева^{*a*, *b*, *, М. С. Васильева^{*a*, *b*}, И. В. Лукиянчук^{*b*}, Е. С. Сединкина^{*a*}, Л. А. Земнухова^{*b*}, А. И. Писарцева^{*a*}}

^аДальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия ^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: arefeva.od@dvfu.ru Поступила в редакцию 14.12.2020 г. После доработки 30.12.2020 г. Принята к публикации 05.01.2021 г.

Механическим перемешиванием смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи (BiSi-X, X = 1-50% SiO₂) с последующим прокаливанием при 600°С получены оксидные гетероструктурные фотокатализаторы Bi₂O₃/Bi₂SiO₅. Представлена характеристика материалов методами ИК- и электронной спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализов. Определено влияние содержания кремнезема на морфологию образцов. Точка нулевого заряда данных материалов находится в диапазоне от 7.20 (BiSi-1) до 8.64 (BiSi-50). Изучена фотокаталитическая активность образцов в реакции деградации метилового оранжевого в условиях ультрафиолетового и солнечного облучения. Показано, что степень разложения метилового оранжевого при солнечном облучении составляет 27% и не зависит от состава образцов. Установлен диапазон содержания SiO₂ (23–39%) в образцах фотокатализаторов, при котором степень разложения метилового оранжевого в условиях УФ-облучения составляет 78–87%.

Ключевые слова: оксид висмута, силикат висмута, кремнезем, гетероструктурные катализаторы, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X21060039

введение

На сегодняшний день гетерогенный фотокатализ привлекает внимание исследователей в связи с возможностью его использования при разложении загрязняющих веществ в воде [1, 2]. В настоящее время активно исследуются различные полупроводниковые фотокатализаторы, в том числе на основе оксидов висмута(III) [1-8]. По фотокаталитической активности модификации Bi2O3 можно расположить в следующий ряд: β -Bi₂O₃ > α -Bi₂O₃ > δ -Bi₂O₃. Наиболее высокая фотокаталитическая активность β-Bi₂O₃ связана с его меньшей запрещенной зоной, однако β-Bi₂O₃ является метастабильным и неустойчивым при нормальной температуре [9]. Для улучшения стабильности и активности фотокатализаторов на основе оксида висмута интерес могут представлять смешанные оксиды, например, Bi₂SiO₅[10-13] и гетероструктуры Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ [14]. В настоящее время предложены различные методы получения данных соединений [15]: гидротермальный [12, 13, 16], сольвотермический [17, 18], золь-гель [19], темплатный [10, 11, 20]. Вышеперечисленные методы получения фотокатализаторов на основе оксида висмута(III) осуществляют в водных растворах или органических растворителях. Но более соответствуют принципам зеленой химии методы без использования растворителей, например, механохимический синтез [21] или механическое перемешивание [14].

Для получения фотокатализаторов на основе смешанных оксидов висмута и кремния в качестве источника кремнезема перспективно использовать отходы производства риса — рисовую шелуху и солому. Биогенный аморфный диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи, характеризуется высокой удельной поверхностью [22], химической стойкостью и отсутствием токсичности.

Цель настоящей работы состояла в получении экологически приемлемым методом механического перемешивания смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅, исследовании их состава, строения и фотокаталитической активности в реакции деградации метилового оранжевого при возбуждении ультрафиолетовым и солнечным светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для приготовления фотокатализаторов на основе смешанных оксидов висмута и кремния использовали $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч. д. а.); для исследования фотокаталитической активности — раствор метилового оранжевого, приготовленный из реактива квалификации "ч. д. а.".

Методика синтеза фотокатализаторов. В настоящей работе из смеси безводного нитрата висмута и биогенного кремнезема из рисовой шелухи было получено девять образцов фотокатализаторов с массовым содержанием SiO₂ от 1 до 50% (BiSi-X, X = 1-50% SiO₂) и α -Bi₂O₃ по методике, предложенной в [14].

Образцы аморфного диоксида кремния получали из шелухи риса сорта "Долинный", созданного в ФГБНУ "ФНЦ агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки" (Приморский край, п. Тимирязевский), гидролизом сырья 1 М раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором соляной кислоты до рН 5–6 [23]. Далее аморфный диоксид кремния подвергали очистке согласно [24].

Реактив $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ был высушен при температуре 60°С в течение 2 ч для получения порошка $Bi(NO_3)_3$ без кристаллизационной воды.

Очищенный кремнезем и $Bi(NO_3)_3$ помещали в агатовую ступку, перемешивали и измельчали в течение 15 мин. Полученную смесь нагревали в муфельной печи (WiseTherm, Южная Корея) до 600°С в течение 2.5 ч и выдерживали при данной температуре 4 ч [14].

Образцы обозначали в зависимости от массовой доли оксида кремния в смеси $Bi(NO_3)_3$ и SiO_2 , т.е. образцы, в которых массовая доля SiO_2 составляла 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 50%, были обозначены как BiSi-1, BiSi-3, BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15, BiSi-20, BiSi-25, BiSi-30, BiSi-50 соответственно. Для сравнения при 600°С из Bi(NO_3)₃ был получен образец α -Bi₂O₃.

Методы исследования образцов. Элементный анализ образцов фотокатализаторов был выполнен с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлюоресцентного анализа на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили в Cu K_{α} -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Удельную поверхность образцов определяли по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности "Сорбтометр М" (ЗАО "Катакон", Новосибирск) с использованием азота в качестве адсорбата. Предварительно для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода проводили термотренировку образцов в потоке азота при температуре 150°С в течение 60 мин.

Морфологию и элементный состав поверхности катализаторов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения S5500 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (Thermo Scientific, США).

Точку нулевого заряда устанавливали по следующей методике. В потенциометрическую ячейку вносили 25 мл раствора дистиллированной воды и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой через определенные промежутки времени (5–10 мин) последовательно добавляли малыми порциями (по 0.05 г) исследуемый образец фотокатализатора BiSi-X, где X = 1-50% SiO₂, до достижения неизменяемых значений потенциала стеклянного электрода. Для сравнения были изучены оксид висмута(III) и диоксид кремния.

Методика фотокаталитической деградации метилового оранжевого (МО). Фотокаталитические свойства полученных образцов оценивали на примере реакции деградации метилового оранжевого (рН 6.8) в УФ-области спектра и при облучении солнечным светом. Концентрация МО в обоих случаях составляла 10 мг/л. В качестве фотокатализаторов использовали образцы BiSi-X, где X = 1-50% SiO₂. Контрольными образцами служили индивидуальные оксиды Bi₂O₃ и SiO₂ (биогенный кремнезем). Загрузку катализатора на 1 л раствора МО.

Фотокаталитическое разложение в УФ-области проводили в кварцевой ячейке объемом 100 мл, в которую помещали 50 мл раствора МО (10 мг/л) и 0.05 г катализатора. Источником облучения служила УФ-лампа 100Р/F (максимум излучения при $\lambda = 365$ нм). Раствор облучали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч.

При облучении солнечным светом раствор метилового оранжевого (35 мл) и 0.035 г порошкового катализатора помещали в чашку Петри. Процесс проводили при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (625 об/мин) в течение 3 ч в одинаковых условиях: в солнечные дни между 9 и 13 ч в октябре-декабре. Температура окружающей среды составляла ~25°C.

В обоих случаях параллельно проводили контрольные эксперименты с раствором МО без катализатора. Оптическую плотность раствора МО определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США) при длине волны 460 нм. Степень разложения МО (χ , %) вычисляли по формуле:

$$\chi = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%,$$

где A_0 и A — оптическая плотность раствора МО до и после фоторазложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов. В табл. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа различных образцов, пересчитанные на оксиды висмута и кремния. Из-за разложения Bi(NO₃)₃ состав образцов после прокаливания отличается от исходного.

На рис. 1 показаны ИК-спектры Ві2О3 и смешанных оксидных систем Bi₂O₃-SiO₂. ИК-спектры оксида висмута(III) и BiSi-1 практически идентичны между собой (рис. 1а). В ИК-спектрах образцов с более высоким содержанием оксида кремния появляются сначала перегибы и полосы слабой интенсивности (BiSi-3, BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15, рис. 16, 1в), а затем более отчетливые полосы (BiSi-20, BiSi-25, рис. 1г) при 1036, 951 и 868 см⁻¹, указывающие на наличие силиката вис-мута. В спектрах данных образцов, в отличие от Bi_2O_3 и BiSi-1 (рис. 1а), присутствует полоса поглощения при 1036 см⁻¹, характерная для связи Si-O в силикатной структуре, и полоса при 951 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям SiO₅²⁻-группы, образующей искаженный тетраэдр. В ИК-спектрах также наблюдается полоса поглощения около 868 см⁻¹, свидетельствующая об образовании связи Bi-O-Si. Этот результат подтверждает образование связей Bi-O-Si и Si-O с увеличением количества SiO₂.

Согласно данным РФА (табл. 2), образцы Bi_2O_3 и BiSi-1 содержат моноклинную модификацию α -Bi₂O₃, в то время как остальные образцы состоят из тетрагонального β -Bi₂O₃ и ортором-бического Bi₂SiO₅. Кроме того, в образцах BiSi-1, BiSi-3, BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15 дополнительно обнаружен SiO₂ в модификации кварц.

В работе [25] было показано, что при нагревании аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи и соломы переходит в кристаллическое состояние при 820°С. Учитывая, что образцы BiSi-X прокаливали при температуре 600°С, на понижение температуры фазового перехода, очевидно, влияют примеси в виде оксида висмута.

Таблица 1. Химический состав исследуемых фотокатализаторов, мас. %

Образец	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	Na ₂ O
SiO ₂	98.3	_	1.7
Bi ₂ O ₃	—	100.0	—
BiSi-1	2.1	97.9	_
BiSi-3	5.4	94.6	—
BiSi-5	19.5	90.5	—
BiSi-10	18.4	81.6	—
BiSi-15	22.5	77.5	—
BiSi-20	30.7	69.3	—
BiSi-25	39.1	60.9	—
BiSi-30	42.5	57.5	—
BiSi-50	61.8	38.2	—

Таблица 2. Данные по фазовому составу гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅, %

Образец	Данные РФА
Bi ₂ O ₃	α-Bi ₂ O ₃
BiSi-1	α-Bi ₂ O ₃ , SiO ₂ (кварц)
BiSi-3	β-Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (кварц)
BiSi-5	β-Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (кварц)
BiSi-10	β-Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (кварц)
BiSi-15	β -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (кварц)
BiSi-20	β -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅
BiSi-25	β -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅
BiSi-30	β -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅
BiSi-50	β -Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ SiO ₅

На рис. 2–4 представлены СЭМ-изображения фотокатализаторов. Частицы порошка Bi_2O_3 размерами 10 ± 20 мкм, образовавшиеся при термическом разложении нитрата висмута, имеют монолитную структуру, состоящую из более мелких оплавленных частиц (рис. 2). При небольшом содержании SiO₂ в образцах (BiSi-1) эта структура становится менее оплавленной, а частицы, из которых она собрана, имеют более четкие границы раздела (рис. 3). При более высоком содержании SiO₂ (BiSi-15) на снимках высокого разрешения наблюдается образование кристаллов с линейными размерами 200–500 нм (рис. 4). Образование таких кристаллов коррелирует с наличием силиката висмута согласно данным РФА (табл. 2).

Важной характеристикой фотокатализаторов являются точка нулевого заряда (**т.н.з.**) и удельная поверхность. Значение т.н.з. для Bi_2O_3 находится в нейтральной области (pH_{тнз} 6.9). С увели-



Рис. 1. ИК-спектры гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅.

чением содержания SiO_2 т. н. з. образцов фотокатализаторов смещается в щелочную сторону – от 7.20 для BiSi-1 до 8.64 для BiSi-50. Такое смещение обусловлено высоким значением рН_{тнз} диоксида кремния, равным 10.09 (рис. 5).

По сравнению с Bi_2O_3 удельная поверхность образцов фотокатализаторов BiSi-X, установленная многоточечным БЭТ, значительно выше, однако определенной корреляции между удельной поверхностью и содержанием SiO₂ не наблюдается (табл. 3). Можно сказать, что значения удельной поверхности для образцов BiSi-5, BiSi-10, BiSi-15 и BiSi-20 находятся в пределах ошибки измерения (~20%). Рост удельной поверхности этих образцов можно связать с морфологией их поверхности, в частности, с образованием мелких кристаллов Bi₂SiO₅ (рис. 4).

Фотокаталитическая активность образцов. Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции деградации органического загрязнителя — МО — в условиях облучения солнечным и УФ-светом. Параллельно проводили эксперименты без использования катализаторов, которые показали, что независимо от способа облучения разложения красителя не происходит.

При облучении солнечным светом все исследуемые образцы в условиях эксперимента (масса катализатора, pH, продолжительность облучения) проявляют определенную фотокаталитическую активность в реакции деградации MO (рис. 6). Степень разложения красителя для всех образцов статистически не отличается друг от друга и не превышает 27%. Величины стандартных отклонений имеют высокие значения, что свидетельствует о нестабильности процесса деградации MO при воздействии солнечного света.

Результаты фотокаталитических испытаний при облучении образцов УФ-светом приведены на рис. 7, из которого видно, что Bi_2O_3 имеет низкую фотокаталитическую активность. Увеличение содержания кремнезема в образцах до 23% (образец BiSi-15 в табл. 1) приводит к возрастанию степени разложения МО до 87%. Значения χ для образцов BiSi-15, BiSi-20 и BiSi-25 (с содержанием кремнезема 23, 31, 39% соответственно) статистически не отличаются и находятся в пределах от 78 до 87%. Дальнейшее увеличение количества кремнезема до 43% (образец BiSi-30) приводит к снижению фотокаталитической активности образцов.

По-видимому, первоначальное увеличение фотокаталитической активности образцов происходит по ряду причин. Во-первых, поскольку рН раствора МО составляет 6.8, поверхность образца Bi_2O_3 практически не имеет заряда, в то время как поверхность остальных образцов заряжена положительно. Поэтому анионный краситель практически не реагирует с поверхностью Bi_2O_3 и взаимодействует с поверхностью остальных BiSi-X фотокатализаторов. Во-вторых, с возрастанием



Рис. 2. СЭМ-изображения фотокатализатора α-Ві₂O₃.





Рис. 3. СЭМ-изображения фотокатализатора BiSi-1.



Рис. 4. СЭМ-изображения фотокатализатора BiSi-15.

2021



Рис. 5. Изменение значения pH водной суспензии гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅.



Рис. 6. Степень разложения МО в присутствии гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ при возбуждении солнечным светом.

доли SiO₂ удельная поверхность увеличивается, что также способствует лучшему контакту между фотокатализатором и красителем. В-третьих, добавление SiO₂ приводит к образованию Bi₂SiO₅ и β -Bi₂O₃. Bi₂SiO₅ является типичным полупроводником *n*-типа, а β -Bi₂O₃ – полупроводником *p*-типа, что способствует образованию *p*–*n*-гетероперехода и, как следствие, эффективному разделению фотогенерируемых дырок и электронов [14].

Снижение фотокаталитической активности при дальнейшем увеличении доли кремнезема до 43%, возможно, связано с тем, что диоксид кремния как типичный диэлектрик блокирует генерацию электронно-дырочных пар.



Рис. 7. Степень разложения МО в присутствии гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ при возбуждении УФ-светом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотокаталитически активные оксидные гетероструктуры Bi_2O_3/Bi_2SiO_5 были получены простым методом механического перемешивания без применения каких-либо растворителей, что соответствует принципам зеленой химии. В качестве источника оксида кремния впервые использовали биогенный кремнезем из рисовой шелухи. Показано влияние содержания оксида кремния в образцах на состав, структуру и их фотокаталитические свойства.

Методом РФА установлено, что образцы, включающие в состав фотоактивные фазы β -Bi₂O₃ и силикат висмута Bi₂SiO₅, формируются при содержании SiO₂ \geq 5.4%. Результаты РФА согласуются с данными ИК-спектроскопии, подтверждающими образование связей Bi–O–Si.

Показано, что сформированные гетероструктуры Bi_2O_3/Bi_2SiO_5 проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления метилового оранжевого как при облучении солнечным светом, так и при УФ-облучении. Степень деградации метилового оранжевого (рН 6.8) при УФ-облучении в присутствии образцов с содержанием SiO₂ от 23 до 39% составляет 78–87%.

Полученные материалы могут быть использованы как недорогие и экологичные фотокатализаторы для очистки сточных вод от стойких органических загрязнителей.

Таблица 3. Удельная поверхность гетероструктурных фотокатализаторов Bi₂O₃/Bi₂SiO₅

Образец	Bi ₂ O ₃	BiSi-5	BiSi-10	BiSi-15	BiSi-20	BiSi-25	BiSi-30	SiO ₂
$S_{ m yd},{ m m}^2/{ m r}$	0.2	9.1	21.9	16.9	12.2	35.5	35.5	160.6

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69. https://doi.org/10.1021/cr00033a004
- Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088. [Козлов Д.А., Козлова Т.О., Щербаков А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 1003. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070132] https://doi.org/10.1134/S003602362007013X
- 3. *Han Q.* // Chem. Eng. J. 2020. Art. 127877. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127877
- Chen L., He J., Liu Y. et al. // Chinese J. Catal. 2016.
 V. 37. № 6. P. 780. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61061-0
- Dhatshanamurthi P., Subash B., Senthilraja A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 7. P. 4930. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8693
- 6. *Blake D.M.* Bibliography of work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air: Technical Report. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2001. 167 p.
- Buslaeva E.Y., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. Р. 5. https://doi.org/10.1134/S0036023620010040 [Буслаева Е.Ю., Краевский С.В., Грошкова Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 8. https://doi.org/10.31857/S0044457X20010043]
- Pronin I.A., Averin I.A., Donkova B.V. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. № 7. Р. 842. [Пронин И.А., Донкова Б.В., Дмитров Д.Ц. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 7. С. 868.] https://doi.org/10.1134/S1063782614070173
- 9. *Cheng H., Huang B., Lu J. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. № 47. P. 15468. https://doi.org/10.1039/C0CP01189D
- Liu D., Wang J., Zhang M. et al. // Nanoscale. 2014.
 V. 6. № 24. P. 15222. https://doi.org/10.1039/C4NR05058D

- Zhang L., Wang W., Sun S. et al. // Appl. Catal. B. 2010.
 V. 100. № 1-2. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.018
- Chen R., Bi J., Wu L. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 19. P. 9072. https://doi.org/10.1021/ic901084s
- Wei W., Xiea J., Meng S. et al. // J. Mater. Res. 2013.
 V. 28. № 13. P. 1658. https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65
- Lu H., Hao Q., Chen T. et al. // Appl. Catal. B. 2018. V. 237. P. 59. https://doi.org/0.1016/j.apcatb.2018.05.069
- 15. *Reverberi A.P., Varbanov P.S., Vocciante M. et al.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2018. V. 12. № 4. P. 878. https://doi.org/10.1007/s11705-018-1744-5
- Chen C.-C., Yang C.-T., Chung W.-H. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 157. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.021
- Dou L., Jin X., Chen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020.
 V. 527. Art. 146775. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775
- Dou L., Zhong J., Li J. et al. // Mater. Res. Bull. 2019.
 V. 116. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031
- Wu Y., Li M., Wang X. et al. // Mater. Manuf. Process. 2017. V. 32. № 5. P. 480. https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081
- Dou L., Xiang Y., Zhong J. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 261. Art. 127117. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117
- Belik Yu., Kharlamova T., Vodyankin A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 10797. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.090
- 22. Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Fedorishcheva G.A. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. Р. 75. [Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82. https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205] https://doi.org/10.1134/S0020168514010208
- 23. Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Fedorishcheva G.A. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 1. Р. 24. [Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27.] https://doi.org/10.1134/S0020168506010067
- 24. Пат. 2394764 Российская Федерация, МПК7 С 01В 33/12. Способ получения диоксида кремния.
- 25. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 3. С. 116.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.06+546.26-162+546.03

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНКИ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ (*изо*-C₃H₇OH; H₂O)

© 2021 г. Ю. В. Иони^{а, b, *}, Ю. А. Грошкова^а, Е. Ю. Буслаева^а, С. П. Губин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия *e-mail: acidladj@mail.ru Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 06.02.2021 г. Принята к публикации 08.02.2021 г.

Пленка оксида графена, полученная удалением воды из дисперсии оксида графена, представляет собой характеристический диэлектрик. Слои оксида графена в такой пленке связаны между собой за счет ван-дер-вальсовых взаимодействий функциональных кислородсодержащих групп и кластерной межслоевой воды. Показано, что после обработки пленки сверхкритическими флюидами на основе воды и изопропилового спирта ее прочная структура не разрушается, но происходит "графенизация" поверхности и она приобретает новые свойства. Полученные материалы исследованы методами физико-химического анализа (С,Н,N-анализ, РФА, ИК- и КР-спектроскопия). Электрофизическое исследование пленки, обработанной сверхкритическим изопропанолом, показало, что температурная зависимость соответствует узкощелевому полупроводнику, а удельное сопротивление, определенное четырехзондовым методом, при комнатной температуре составило ~3 Ом м/мм².

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, сверхкритический изопропиловый спирт, сверхкритическая вода

DOI: 10.31857/S0044457X21060118

введение

Химическая реакционная способность сверхкритических флюидов (СКФ) изучена в гораздо меньшей степени, чем традиционные области их применения в качестве экстракционных агентов или растворителей [1-3]. Сверхкритическим флюидам уделяется большое внимание как альтернативным реакционным средам, поскольку они легко доступны, экологичны, недороги, растворяют многие органические [4, 5] и неорганические материалы [6-9]. Они также обладают уникальными свойствами, промежуточными между свойствами газов и жидкостей. Таким образом, они имеют низкую вязкость, высокий коэффициент массопереноса, высокий коэффициент диффузии и способность растворяться в зависимости от давления [10]. В сверхкритическом состоянии получается гомогенная фаза, способная проникать внутрь пористых материалов и полностью растворяться в них. Перечисленные свойства в сочетании с высокой растворимостью органических материалов делают сверхкритические спирты отличными кандидатами для реакций экстракции и пиролиза, при

которых материал субстрата может быть расширен или разрыхлен, подвергнут пиролизу и легко извлечен [11, 12].

Ранее в работах [7, 13–15] мы показали, что изопропиловый спирт в сверхкритических условиях (СКИ) способен передавать два подвижных атома Н большому числу субстратов, а разработанный нами метод восстановления стал препаративным. Вполне естественно было применить его в активно развивающейся химии графена и его производных, например таких, как оксид графена (ОГ).

Оксид графена сегодня так же широко применяется в различных областях, как и графен. Несмотря на то, что он является основным прекурсором при синтезе графена способом сверху вниз, ОГ часто рассматривают как производное графена, содержащее от 30 до 60 мас. % кислорода в виде функциональных групп (-C=O, -COOH, -OH, C-O) [16, 17]. Оксид графена получают посредством УЗ-диспергирования предварительно полученного оксида графита в воде или других растворителях [18]. В отличие от графена, в структуре ОГ

отсутствует протяженная π -система связей, что определяет его диэлектрические свойства. Однако при нагревании или действии восстановителей в пластинках ОГ вновь возникают графеновые участки, что приводит к возникновению электропроводности в образцах [19-22]. Известная высокая электропроводность отдельных чешуек графена стимулировала появление работ по введению графена в полимеры [23], однако к созданию материалов с перспективным набором свойств пока это не привело. В полимерных матрицах невозможно в принципе реализовать протяженную структуру контактирующих между собой плоских чешуек графена, способную обеспечить высокую проводимость материала: непроводящая полимерная матрица изолирует чешуйки ОГ друг от друга, искажает их плоскую морфологию и т.п.

В нашей предылушей работе [24] найдены условия гомополимеризации чешуек ОГ с образованием достаточно прочной эластичной полимерной пленки, где чешуйки ОГ достаточно прочно связаны между собой без добавления каких-либо связующих веществ. Прочная пленка ОГ полностью сохраняет свойства исходного вещества, химический и фазовый состав; она также является диэлектриком. Еще ранее было обнаружено, что порошок ОГ взаимодействует с СКИ с образованием графена, так называемого восстановленного оксида графена [25]. Поэтому настоящее исследование является логическим продолжением работ по изучению взаимодействия пленки ОГ со сверхкритическими флюидами на основе u_{30} -C₃H₇OH и H₂O (**СКВ**), получены образцы с достаточно высокой электропроводностью, определена температурная зависимость проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена получали по модифицированному методу Хаммерса, описанному в [26], путем предварительной интеркаляции графита (graphite, powder, Sigma Aldrich) концентрированной серной кислотой H₂SO₄, персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и оксидом фосфора(V) P₂O₅ и дальнейшего окисления избытком перманганата калия KMnO₄. Полученный продукт промывали путем центрифугирования смесью серной и соляной кислот и пероксида водорода для удаления продуктов реакции, а также избытком воды до нейтрального рН. Далее полученный осадок диспергировали в воде при помощи ультразвука до получения стабильной дисперсии оксида графена. Из дисперсии ОГ путем удаления воды получали плотную пленку ОГ черного цвета. Толщина пленки зависела от концентрации оксида графена; в настоящей работе она составляла 0.1 мм.

Восстановление пленок ОГ проводили в автоклавах при описанных ниже условиях. Для проведения синтеза брали нарезанную на небольшие полоски пленку (0.03 г) и 5.8 мл изопропанола. Автоклав помещали в воздушный термостат и после достижения критической температуры (280°С) выдерживали сутки при этой температуре. Для экспериментов с водой также брали пленку оксида графена массой 0.03 г, 5.1 мл воды и выдерживали в автоклаве в течение 24 ч при температуре 410°С. Переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и одновременно внутреннего давления флюида.

После вскрытия автоклавов, промывания и высушивания пленки наблюдали существенное (40–50%) уменьшение массы. Уменьшение массы происходило за счет протекания процессов восстановления кислородсодержащих групп и превращения ОГ в графеновую структуру.

Анализ образцов проводили на C,H,N-анализаторе EA1108 Carlo Ebra Instruments (Италия). Сгорание пленок оксида графена обеспечивалось добавлением в капсулу Co_2O_3 . Навеску образца массой до 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при 980°С при импульсной подаче кислорода. Продукты сгорания поступали в нижнюю часть реакционной трубки, соединенную с катализатором окисления и восстановленной медью. Полный анализ продуктов сгорания осуществляли с помощью детектора по теплопроводности с обработкой полученных хроматографических данных на компьютере.

Фазовый состав образцов полученных пленок определяли методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на спектрометре Bruker D8 Advance, работающем в режиме отражения на Cu K_{α} -излучении (35 кB, 30 мA, $\lambda = 1.54056$ Å) с шагом сканирования 4 град/мин.

Спектры комбинационного рассеяния образцов снимали на рамановском спектрометре Renishaw In Via. Длина волны лазера 514 нм (Ar, 20 мВт), мощность варьировали в интервале 0.00005—100% с помощью ND-фильтров. Исследование образцов осуществляли при комнатной температуре на воздухе в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM (100' объектив), фокусное расстояние 250 мм, размер пучка лазера меняли от 1 до 300 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В водных коллоидных дисперсиях системой таких сильно анизотропных наночастиц, в которых соотношение латеральных размеров к толщине больше 1 : 1000, можно управлять лишь в определенных пределах [27]. Полифункциональные чешуйки ОГ в водной дисперсии при комнат-



Рис. 1. Фотография пленки оксида графена (а) и схематическое изображение укладки слоев оксида графена при ее образовании (б).

ной температуре выстраиваются параллельно плоскому дну сосуда. При этом происходит их седиментация с образованием прочной пленки гомополимера ОГ (рис. 1а). Важно отметить, что существенную роль играет скорость удаления воды. Если удалять воду посредством быстрого нагрева, то пленка будет образовываться неравномерно, с большим количеством дефектов и неоднородной толщиной. Напротив, медленное постепенное испарение воды приводит к получению гладкой равномерной пленки, подобной классическим полимерным пленкам (рис. 1б). Толщина ее легко контролируется и зависит от концентрации исходной дисперсии ОГ и объема сосуда. Она представляет собой плотный однородный материал черно-коричневого цвета, стабильна на воздухе при комнатной температуре и не изменяется с течением времени. Пленка ОГ прекрасно изгибается, скручивается, обладает определенной прочностью, т.е. ведет себя подобно обычному полимерному материалу. Пленка ОГ легко редиспергируется в воду или в систему вода-спирт с образованием стабильного коллоидного раствора.

Элементный (табл. 1) и рентгенофазовый анализ полученной из дисперсии пленки указывает на то, что ее состав не отличается от состава исходного порошка ОГ; ИК- и КР-спектры также практически совпадают [22]. Иными словами, можно говорить о гомополимерной структуре оксида графена, которая содержит только протяженную систему чешуек ОГ и находящуюся между ними межслоевую воду в виде 2D-кластеров. Прочность пленки обеспечивается ван-дер-вальсовыми взаимодействиями, возникающими между чешуйками и водородными связями кислородсодержащих функциональных групп с входящей в структуру пленки кластерной водой.

Элементный состав пленки после обработки в СКФ показал, что содержание углерода, а следовательно, и степень "графенизации" увеличива-

офазовый ана-

Таблица 1. Элементный состав образцов исходного порошка ОГ и пленки до и после обработки СК Φ

ются за счет удаления большинства О-содержа-

 $2\theta = 11.5^{\circ}$ (рис. 2), соответствующего фазе оксила

графена, и появление пика фазы графита при $2\theta =$

= 26.5° после обработки в СКФ. Следует отме-

тить, что пик пленки ОГ-СКВ более размытый по

сравнению с пиком пленки ОГ-СКИ, что, скорее

всего, свидетельствует о разной степени восста-

новления ("графенизации"). Те же самые выводы

получены и при изучении ИК-спектров, в которых

отсутствуют основные пики, характерные для

структуры оксида графена и присутствующие в исходной пленке до восстановления СКФ (рис. 3).

пленки ОГ (рис. 3) содержит все три типичных

диапазона поглощения: высокочастотный (3600-

2400 см⁻¹), средней частоты (отчетливые пики в

области 1600-1700 см⁻¹) и так называемая область

"отпечатков пальцев" – диапазон с пиками в ин-

тервале 900-1500 см⁻¹. Пленка ОГ представляет

собой протяженную ароматическую углеродную

систему, покрытую разнообразными функцио-

Зарегистрированный ИК-спектр исходной

По данным РФА очевидно исчезновение пика

щих функциональных групп с поверхности ОГ.

Вещество	С	Н	О* (расчет)
		%	
Порошок ОГ	58	2.15	37.0
Пленка ОГ исходная	60	2.25	37.75
Пленка ОГ после обработки в СКИ (ОГ-СКИ)	86.5	0.67	12.83
Пленка ОГ после обработки в СКВ (ОГ-СКВ)	92.28	0.39	7.33

* Приведены усредненные данные анализа; образцы также содержат в своем составе S, N.



Рис. 2. РФА исходной и обработанной в СКФ пленок оксида графена.

и C=O. Стоит также отметить интенсивный размытый пик, соответствующий колебаниям – OH-группы в связанной воде в оксиде графена (~3100 см⁻¹). После обработки в СКФ отчетливо видно исчезновение основных кислородсодержащих групп с поверхности оксида графена, а также связанной воды.



Рис. 3. ИК-спектры исходной и обработанных в СКИ и СКВ пленок оксида графена.

Кроме ИК-спектроскопии, которая затрагивает поверхностные группы образцов, провели исследования методом КР-спектроскопии (Раманспектроскопии) (рис. 4). Из полученных данных видно, что в образцах присутствует ароматическая структура атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии, характеризуемая D-пиками в области 1590 см⁻¹ и G-пиками в области 1350 см⁻¹.

После обработки сверхкритическими флюидами и вскрытия автоклавов, промывания и высушивания пленки наблюдали существенное (40–50%) уменьшение массы, которое происходило за счет протекания процессов восстановления кислородсодержащих функциональных групп и "графенизации" ОГ. Наиболее значимым и до сих пор требующим объяснения остается тот факт, что после восстановления в жестких условиях СКФ пленка не рассыпалась (хотя остаточного количества кислорода в ее структуре явно не должно было хватать для связывания чешуек между собой), как это происходило в ОГ.

Электрофизические исследования

Электрофизические измерения исходной пленки оксида графена, проведенные четырехзондовым методом, показали, что ее удельное поверхностное сопротивление составляет 3.7 МОм/м. Съемку образцов после обработки СКФ также производили четырехконтактным методом, чтобы исключить вклад контактного сопротивления; расстояние между потенциальными электродами составляло 6 мм, измерительный ток 150 мА (рис. 5). Эффектов непостоянства сопротивления во времени замечено не было. Температурная зависимость соответствует узкощелевому полупроводнику. Оцененное удель-



Рис. 4. Спектры КР исходной и обработанных в СКИ и СКВ пленок оксида графена.

ное сопротивление пленки, обработанной СКИ, при комнатной температуре (считая, что сечение образца составляет 1 мм^2) составило ~3 Ом м. По справочным данным, сопротивление графитовых соединений (при 20°С) находится в интервале 0.3–0.6 Ом м. Можно предположить, что в данном образце много аморфной составляющей либо дефектов, которые сильно повышают сопротивление.

После обработки СКВ (4 контакта, измерительный ток 100 мкА, расстояние между контактами 0.6 см) видно, что сопротивление стало ниже примерно в 2.5 раза. Несмотря на то, что кри-



Рис. 5. Электрофизические измерения сопротивления пленки оксида графена после обработки СКФ.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

вые не вполне гомотетичны, энергия активации, по-видимому, становится ниже. Сопротивление также становится ниже, что хорошо согласуется с уменьшением количества О-групп и увеличением "графенизации" поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленку оксида графена, полученную медленным удалением воды из дисперсии, можно рассматривать как полимер, где в рамках классической теории строения полимеров первичные чешуйки оксида графена представляют собой макромолекулы, связанные между собой в надмолекулярные структуры и определяющие физико-механические свойства пленки. Полученная нами пленка ОГ сохраняет свою прочную структуру при обработке в сверхкритических флюидах при достаточно жестких условиях; полностью объяснить данное явление пока невозможно. Установлено, что после обработки в СКФ происходит удаление связанной воды, восстановление кислородсодержащих функциональных групп и частичное "залечивание" структурных дефектов, т.е. идет процесс "графенизации" полимерной пленки.

После СКФ-обработки пленка из типичного полимерного диэлектрика превращается в электропроводящий полимер, проводимость которого увеличивается в 2.5 раза при замене СК C_3H_7OH на СК H_2O .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н., проф. А.Р. Каулю за проведение электрофизических измерений пленок оксида графена после обработки в СКФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-893.2020.8. Испытания образцов пленок оксида графена выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Lubentsova K.I. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 1116.
- 2. *Hyde J.R., Lester E., Kingman S. et al.* // Appl. Sci. Manufact. 2006. V. 37. № 11. P. 2171.
- 3. *Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C. //* J. Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications. Netherlands: Springer, 2000. 596 p.
- 4. *Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Petrovskii P.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 8. P. 883.
- Polevaya V., Vorobei A., Gavrikov A. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2468.
- 6. *Егорышева А.В., Бурков В.И., Буслаева Е.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 6. С. 992.
- Каргин Ю.Ф., Кожбахтеев Е.М., Буслаева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 1948. [Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. Т. 49. № 12. С. 1807.]
- 8. Ustinovich K.B., Ivanov V.V., Tokunov Y.M. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 18. P. 4061.
- Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2021. P. 105009. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099

- 10. *Madras G., Kolluru C., Kumar R.* // Fuel. 2004. V. 83. № 14–15. P. 2029.
- 11. *Houng P., Murakami Y., Shimoyam Y. //* J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 163. P. 104885.
- 12. Cossey H.L., Guigard S.E., Underwood E. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 154. P. 104599.
- Soloveva A.Y., Ioni Y.V., Buslaeva E.Y. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 51. № 8. P. 923.
- Ioni Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 60. № 6. P. 783.
- 15. Buslaeva E.Y., Kraevskii S.V., Groshkova Y.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020.V. 65. № 1. P. 5. https://doi.org/10.1134/S0036023620010040
- Dimiev A.M., Siegfried E. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2017. 464 p.
- 17. Dreyer D.R., Park S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228.
- Ahmad R.T.M., Hong S.-H., Shen T.-Z. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 188.
- Бабаев А.А., Зобов М.Е. Корнилов Д.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 43.
- 20. Бабаев А.А., Зобов М.Е., Корнилов Д.Ю. и др. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 6. С. 820.
- 21. Park S., Ruoff R.S. // Nat. Nanotech. 2009. V. 4. P. 217.
- 22. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133. https://doi.org/10.1134/S0036023620010210
- 23. *Kuilla T., Bhadra S., Yao D. et al.* // Progress Polymer Sci. 2010. V. 35. № 11. P. 1350.
- 24. Иони Ю.В., Грошкова Ю.А., Губин С.П., Буслаева Е.Ю. // Рос. нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 2. С. 45.
- 25. *Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
- Tian L., Wang X., Cao L. et al. // J. Nanomater. 2010. V. 2010. Art. 742167. https://doi.org/10.1155/2010/742167
- 27. Padmajan Sasikala S., Lim J., Hokim I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 16. P. 6001.