

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 11, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений

- Влияние размера пор на биологическую активность резорбируемых макропористых керамических материалов на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, полученных методом фотополимеризации
П. В. Евдокимов, С. А. Тихонова, А. К. Киселева, Я. Ю. Филиппов, Е. С. Новоселецкая, А. Ю. Ефименко, В. И. Путляев 1507
- Синтез производных *клозо*-додекаборатного аниона на основе сложных эфиров аминокислот
А. В. Бурденкова, А. П. Жданов, И. Н. Клюкин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1514
- Окисление дифенилацетилена в присутствии гетерогенных углеродсодержащих катализаторов на основе палладия, графена и оксида графена
С. С. Шаповалов, А. С. Попова, Ю. В. Иони 1519
- О термическом разложении гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
Т. О. Козлова, А. Е. Баранчиков, К. В. Биричевская, Д. А. Козлов, Н. П. Симоненко, А. В. Гавриков, М. А. Теплоногова, В. К. Иванов 1523
- Гидротермальный синтез иерархически организованных наноструктур CoMoO_4
Т. Л. Симоненко, В. А. Бочарова, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1532

Координационные соединения

- Превращения полимеров 4,4'-дипиридила и цимантренатов кобальта(II) и марганца(II) в присутствии N-доноров различной дентатности
М. А. Уварова, С. Е. Нефедов 1538
- Координационные полиэдры MC_n ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) в структурах кристаллов
М. О. Карасев, И. Н. Карасева, Д. В. Пушкин 1547
- Синтез и кристаллическая структура *трис*-фенантролин кобальта(II/III) с различными полииодидными анионами
П. Калле, С. И. Беззубов 1561

Теоретическая неорганическая химия

- Влияние растяжения и сжатия на зонную структуру углеродных нанотрубок по данным метода цилиндрических волн
Е. П. Дьячков, П. Н. Дьячков 1568
- Квантово-химические расчеты структуры и анализ устойчивости комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2]
В. А. Исаева, Г. А. Гамов, В. А. Шарнин 1577
- Термодинамический анализ процессов получения пленок SiBCN с использованием газовой смеси триметиламинборана и тетраметилдисилазана
В. А. Шестаков, М. Л. Косинова 1585

Физические методы исследования

- Термическое расширение и термодинамические функции гафната европия при 298–1300 К
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 1593
- Взаимодействие имидазола, 2-метилимидазола с солями меди(II) и некоторыми кислотами
Н. А. Скорик, К. А. Ильина, В. В. Козик 1597

Физико-химический анализ неорганических систем

Термодинамика образования и испарения растворов системы олово–цинк <i>С. А. Требухов, В. Н. Володин, О. В. Уланова, А. В. Ниценко, Н. М. Бурабаева</i>	1605
Классификация и перечисление субсолидусных сечений пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями <i>В. А. Шестаков, Е. В. Грачев, В. И. Косяков</i>	1614
Фазовые равновесия в системе $\text{KNO}_3\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C <i>Н. С. Кистанова, А. Р. Мукминова, И. Н. Конева, О. С. Кудряшова</i>	1620

Физикохимия растворов

Расчетные исследования по разделению редкоземельных металлов методом рециркуляционной жидкость–жидкостной хроматографии <i>В. В. Белова</i>	1627
--	------

Неорганические материалы и наноматериалы

Наночастицы пероксида цинка: мицеллярный синтез, получение пленок <i>В. В. Татарчук, С. А. Громилов, Е. А. Максимовский, П. Е. Плюснин</i>	1632
---	------

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
РЕЗОРБИРУЕМЫХ МАКРОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2021 г. П. В. Евдокимов^{a, b, *}, С. А. Тихонова^b, А. К. Киселева^b, Я. Ю. Филиппов^b,
Е. С. Новоселецкая^b, А. Ю. Ефименко^b, В. И. Путляев^b

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Исследовано влияние размера пор макропористых керамических материалов на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на их биологическую активность. Определены условия получения макропористой керамики с пористостью >50% и заданным размером пор. Изучено влияние компонентов фотоотверждаемой эмульсии на размер пор в итоговой макропористой керамике. Продемонстрирована биологическая совместимость макропористых керамических материалов на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в медико-биологических тестах *in vitro*. Установлено влияние размера пор макропористых керамических материалов на пролиферацию и жизнеспособность мультипотентных мезенхимных стромальных клеток.

Ключевые слова: макропористость, биокерамика, фосфаты кальция

DOI: 10.31857/S0044457X21110064

ВВЕДЕНИЕ

Одним из востребованных направлений в области современного медицинского материаловедения является разработка персонифицированных материалов для регенерации костных дефектов [1], предназначенных для восстановления поврежденных тканей, их окружения и функционала. В идеале такие имплантаты должны обладать контролируемой скоростью резорбции для возможности их применения в различных клинических случаях [2].

Идея смоделировать кость с помощью материала, который был бы подобен ей по химическому составу [3], архитектонике [4] и механическим функциям [5], до сих пор считается актуальной. Регенеративные методы лечения используют конструкции тканевой инженерии для попытки восстановления биологических функций отдельных тканей (костная ткань, кожа, мышцы и т.д.). Создание подобных конструкций для лечения костных дефектов особенно важно, если размер дефекта превосходит критический и для восстановления костной ткани собственных возможностей организма недостаточно [6].

Остеокондуктивная биокерамика с открытой пористостью — перспективный материал для различных областей медицины, где возникает по-

требность в остеопластике [7]. Остеокондуктивные свойства требуют создания материалов с открытой пористостью не менее 40% [8]. Значительная пористость заметно изменяет механические свойства биокерамического имплантата [9], понижая прочность и другие механические характеристики, необходимые для манипуляций во время проведения операции по имплантированию материала. В литературе представлено большое количество способов получения пористых керамических материалов: вспенивание суспензий [10], прямая [11] и обратная [12] репликация, метод выгорающих добавок [13] и др. Для эффективного вставания новообразованной костной ткани в такой материал необходимо наличие взаимопересекающихся между собой пор размером не менее 100–500 мкм и связывающих их каналов диаметром не менее 50 мкм [14–18].

Несмотря на большое число работ, продемонстрировавших влияние общей пористости материалов на скорость и объем вставания новой костной ткани, до сих пор нет единого мнения относительно оптимального значения пористости. Было показано, что наличие значительной пористости у материала положительно влияет на остеогенез за счет повышения общей проницаемости материала, а также за счет увеличения пло-

щади взаимодействия материала с новообразующейся костной тканью, что способствует увеличению адсорбционных свойств для костно-индуцирующих факторов [19, 20]. В основном разделяют два класса пор, необходимых для костно-замещающих материалов: микропоры (<10 мкм) и макропоры (>100 мкм) [21, 22]. При этом было показано, что имплантаты с порами >300 мкм демонстрируют высокий остеогенез [15, 23]. Помимо объема пор и их размера на остеогенез влияет кривизна поверхности, которая может также влиять на активность остеокластов [24–27].

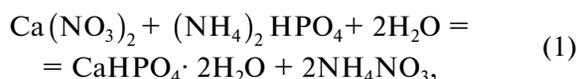
Цель настоящей работы – изучение влияния размера пор на биологическую активность макропористых керамических материалов на основе трикальциевого фосфата, а также разработка метода получения макропористых керамических материалов с управляемой пористостью, основанного на фотополимеризации прямых эмульсий под действием ультрафиолетового излучения, содержащих в водной фазе порошок трикальциевого фосфата, и последующей термической обработке композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

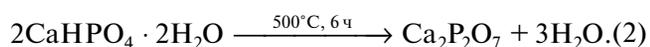
Для получения фотоотверждаемых эмульсий использовали следующие реактивы: трикальциевый фосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ПЭГДА-700 (полиэтиленгликоль диакрилат молекулярной массы 700 Да, Sigma Aldrich, Германия), дистиллированную воду, парафиновое масло (Sigma Aldrich, Германия), полиакриловую кислоту (Sigma Aldrich, Германия), эмульгатор – полиэтоксифирированное касторовое масло (Sigma Aldrich, Германия), фотоинициатор дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид (Sigma Aldrich, Германия).

ТКФ синтезировали твердофазным методом из карбоната кальция CaCO_3 (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и пиррофосфата кальция (ПФК) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ПФК – термическим разложением монокальциевого фосфата моногидрата (брушита) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

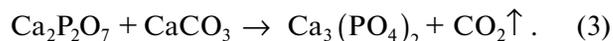
Брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждали по реакции (1) сливанием растворов с эквимолярным содержанием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Sigma Aldrich, Германия) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99.0%, Fluka Analytical, Германия) с последующим перемешиванием в течение 15 мин.



Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, высушивали и подвергали термической обработке при 500°C. В процессе термической обработки протекала реакция постепенной дегидратации брушита, которую можно выразить уравнением (2):



ПФК и карбонат кальция CaCO_3 в мольном соотношении 1 : 1 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин, соотношение мелющие тела : порошок : ацетон = 5 : 1 : 1 по массе. После помола полученные смеси высушивали на воздухе, а затем подвергали термической обработке при 900°C в течение 6 ч. В процессе термообработки протекала следующая реакция:



Для приготовления эмульсий необходимое количество эмульгатора растворяли в дистиллированной воде и смешивали с равным количеством раствора ПЭГДА с фотоинициатором, после чего добавляли в смесь порошок ТКФ (30 об. %), парафиновое масло (50 об. %) и перемешивали на лабораторном планетарном миксере SpeedMixer DAC 150 (Германия).

Композиты получали путем заполнения фотоотверждаемой эмульсией прозрачной силиконовой формы с цилиндрическим отверстием и последующего УФ-облучения в течение 20 мин. Макропористые керамические образцы получали в виде цилиндров (диаметр 6 мм, высота 12 мм) путем термической обработки композитов состава полимер–порошок ТКФ–парафиновое масло.

Рентгенографические исследования порошков проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемку вели в режиме на отражение (геометрия Брегга–Брентано) с использованием CuK_α -излучения (средняя длина волны 1.54183 Å).

Распределение частиц по размерам осуществляли методом статического светорассеяния с использованием лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия). Результаты получали с помощью программы MassControl из частотного распределения доплеровского смещения лазерного луча.

Исследование микроструктуры композитов и керамики проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с автоэмиссионным источником Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ композитов осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) с вертикальной загрузкой образцов. Измерения проводили в воздушной атмосфере.

Для исследований *in vitro* в работе использовали ASC52telo, мультипотентные мезенхимные стромальные клетки (МСК), иммортализованные с помощью человеческой теломеразы (hTERT) (ATCC® SCRC-4000™). МСК культивировали с использованием базальной среды DMEM low glucose (Gibco, США) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (HyClone, США), 1% раствора пенициллина/стрептомицина (HyClone, США), 1% GlutaMAX-1 (Gibco, США). Культивирование проводили при условиях поддержания 5% CO_2 и 37°C. Среду меняли каждые 3 дня.

Таблица 1. Средний размер частиц порошка ТКФ при разных режимах помола

Скорость, об/мин	Средний размер частиц, мкм					
	помол без ПАВ			помол с ПАВ		
	1 мин	5 мин	10 мин	1 мин	5 мин	10 мин
500	12 ± 9	12 ± 7	12 ± 7	10 ± 11	7 ± 8	7 ± 4
1500	12 ± 6	7 ± 4	3 ± 2	8 ± 9	4 ± 2	3 ± 2
3000	8 ± 4	4 ± 4	6 ± 5	6 ± 4	3 ± 3	3 ± 2

Исследуемые материалы были простерилизованы в сухожаре при 180°C в течение 60 мин в пакетах из крафт-бумаги “СтериТ®” (производство “Винар НПФ”, Россия). Качество стерилизации контролировали с помощью индикаторов “СтериТЕСТ-Вл” (производство “Винар НПФ”, Россия). Далее перед посадкой клеток образцы помещали в среду для культивирования и инкубировали в течение 1 ч. Затем среду отбирали и проводили посадку клеток.

Для оценки пролиферации МСК высаживали на материал из расчета 40 тыс. клеток на лунку, после чего проводили инкубирование в течение 15 мин при 37°C, затем добавляли питательную среду по краю лунки. Далее оценивали жизнеспособность клеток на 1-, 4- и 7-й день культивирования с помощью МТТ-теста. Для этого тетразолиевый краситель 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид (МТТ) (Панэко, Россия) растворяли в натрий-фосфатном буфере (Панэко, Россия) для получения раствора с концентрацией 5 мг/мл. Затем данный раствор в стерильных условиях пропускали через фильтр с

размером пор 0.22 мкм. В каждой временной точке среду для культивирования меняли на бессывороточную среду и добавляли стерильный раствор МТТ в соотношении 4 : 1, затем инкубировали в течение 2 ч при вышеописанных условиях культивирования. По истечении срока инкубации в каждую лунку добавляли диметилсульфоксид (AppliChem, США) в соотношении к последней смеси 2 : 3 и переносили конечный раствор в лунки 96-луночного планшета по 250 мкл. Измерения оптической плотности раствора проводили на спектрофотометре EnVision Multilabel Plate Readers (PerkinElmer, США) при $\lambda = 595$ и 630 нм.

Образцы с клетками фиксировали в 10%-ном нейтральном формалине и отмывали в фосфатном буфере (Панэко, Россия). Затем проводили дегидратацию с помощью последовательной обработки восходящими концентрациями этилового спирта. В конце к образцам добавляли гексаметилдисилазан (ЭКОС-1, Россия) на 30 мин, после чего отбирали всю жидкость и высушивали в вытяжном шкафу при комнатной температуре.

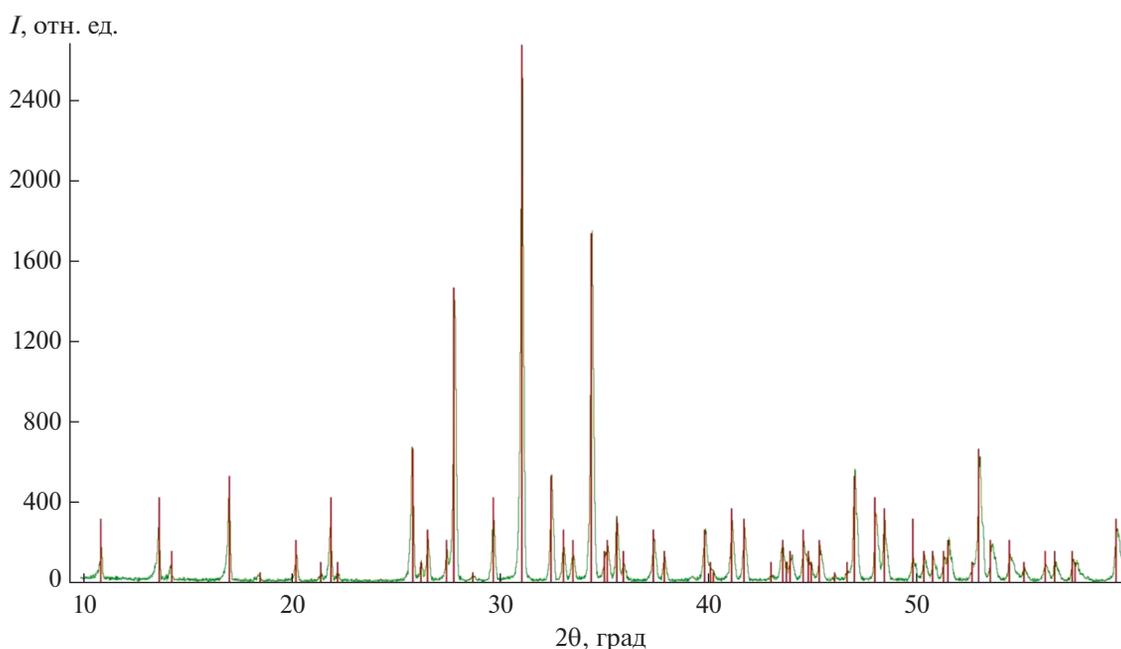


Рис. 1. Рентгенограмма β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, синтезированного при 900°C. Штрих-диаграмма соответствует файлу # 70-2065 базы ICDD PDF-2.

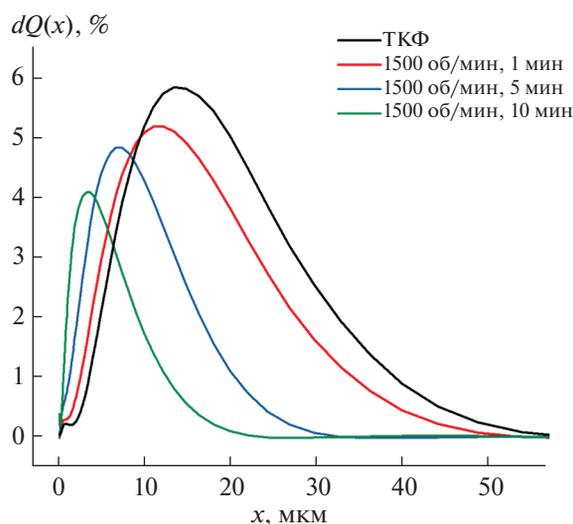


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц ТКФ, измельченного в планетарной мельнице при разном времени помола.

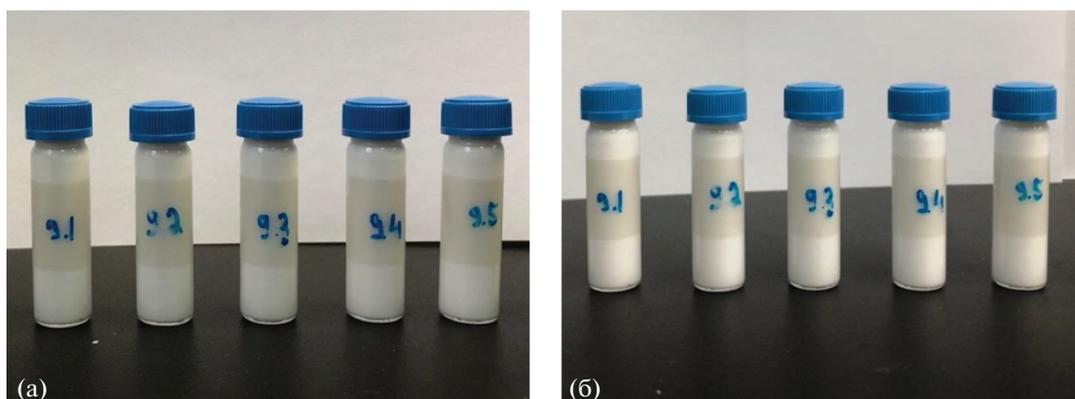


Рис. 3. Внешний вид суспензий с различным содержанием эмульгатора: а – сразу после получения суспензий, б – неделю спустя (увеличение содержания эмульгатора от 0 до 1 мас. % слева направо).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1), твердофазным методом синтезирован однофазный ТКФ. Полученный порошок подвергали дополнительному помолу в среде ацетона с использованием ПАВ для модификации поверхности, которое использовали в качестве наполнителя для приготовления фотоотверждаемых эмульсий. Согласно данным динамического светорассеяния, использование ПАВ позволяет стабилизировать частицы и избежать образования агломератов при использовании высоких скоростей и длительного времени размала. В последующих экспериментах использовали порошок ТКФ со средним размером частиц 3 мкм (табл. 1) с достаточно узким распределением (рис. 2).

Макроэмульсии являются сложными, кинетически нестабильными системами. Наличие капель дисперсной фазы большого диаметра (в диа-

пазоне от 10 до 1000 мкм) приводит к разделению фаз со временем. Фотоотверждаемая “керамическая” макроэмульсия имеет сложный состав: дисперсионная среда представляет собой суспензию порошка ТКФ в воде, что накладывает дополнительные сложности в формулировке стабильной макроэмульсии. С увеличением содержания эмульгатора (от 0.05 до 1 мас. %) происходит уменьшение среднего размера капель масла в исследуемых эмульсиях от 500 до 14 мкм, что в итоге приводит к повышению их вязкости, при этом все эмульсии остаются стабильными и не расслаиваются спустя 1 нед. (рис. 3).

Полученные эмульсии склонны к укрупнению капель дисперсионной фазы из-за первичной коалесценции, а также остальдовского созревания крупных капель за счет поглощения капель меньшего размера. Для определения стабильности эмульсии во времени и возможности сохранения

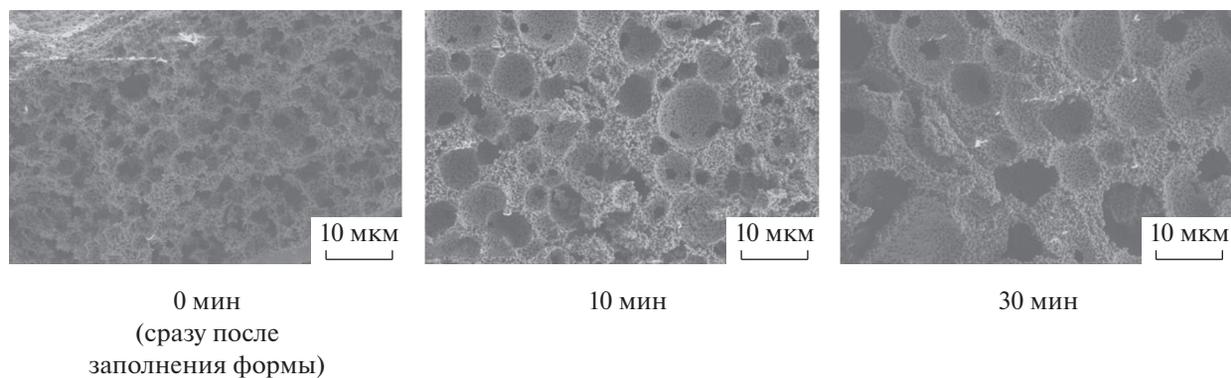


Рис. 4. Данные РЭМ для макропористых керамических материалов на основе ТКФ, полученных УФ-полимеризацией эмульсии, содержащей 0.25 вес. % эмульгатора, спустя различные промежутки времени.

капель масла заданного размера при хранении было исследовано влияние времени выдержки эмульсии до УФ-облучения на размер и распределение пор по размерам в итоговых керамических образцах. Для этого эмульсию с 0.25 вес. % эмульгатора помещали в силиконовую форму для изготовления композитов цилиндрической формы и подвергали УФ-облучению спустя различные промежутки времени: 0 (сразу после заполнения формы), 10 и 30 мин. На рис. 4 представлены данные РЭМ для керамических материалов, полученных из указанных композитов. Отчетливо видно увеличение размера пор, которое сопровождается ростом толщины керамического каркаса. На рис. 5 представлены данные по распределению пор по размерам в керамических материалах. Происходит увеличение среднего размера

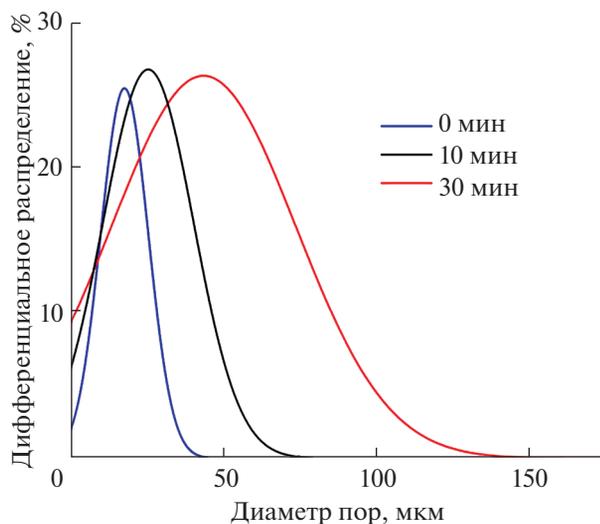


Рис. 5. Распределение пор по размерам для керамических материалов полученных из фотоотверждаемых эмульсий с различной задержкой перед УФ-полимеризацией.

пор, а также уширение распределения пор по размерам с общей долей пор >55%.

Исследование процессов удаления органической составляющей из полученных композитов масло-гидрогель/ТКФ с помощью дифференциального термического анализа (рис. 6) показало, что использование эмульсий позволяет получить непрерывную сетку масляной фазы, которая при термической обработке не влияет на каркас гидрогель/ТКФ, что позволяет легко удалить парафиновое масло из композита. В свою очередь, высокопористый композитный каркас имеет достаточно тонкие стенки (от 10 до 200 мкм), что позволяет использовать более щадящие температурные программы для удаления полимера несмотря на большое количество экзотермических эффектов во время нагревания.

Согласно результатам эксперимента по оценке пролиферации и жизнеспособности клеток с помощью МТТ-теста, все образцы поддерживали

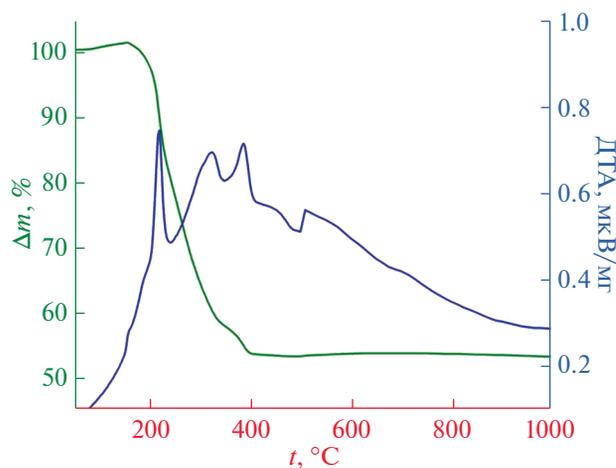


Рис. 6. Данные ТГ/ДТА для композитного материала масло-гидрогель/ТКФ, полученного методом фотополимеризации.

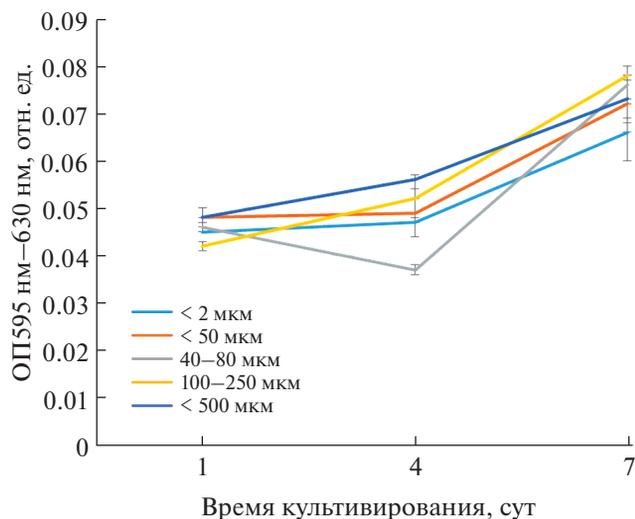


Рис. 7. Пролiferация МСК на поверхности образцов с разным размером пор в течение 7 сут. Данные представлены в виде медианы (25.75%). Статистическая значимость при $p < 0.05$ согласно тесту Краскела–Уоллиса с применением критерия Данна для учета множественных сравнений.

деление клеток на протяжении всего времени эксперимента (рис. 7). При этом в конечной точке эксперимента статистически значимые различия наблюдались для образцов с размером пор < 50 мкм с диапазоном 100–250 мкм и < 500 мкм по сравнению с контрольным образцом с размером пор < 2 мкм (рис. 8, 9). По данным РЭМ, морфология клеток керамических образцов со средним размером пор 100–250 мкм отличается от контроля, у них больше отростков и, по-видимому, более активна синтетическая функция, что, скорее всего, будет существенно влиять на дифференци-

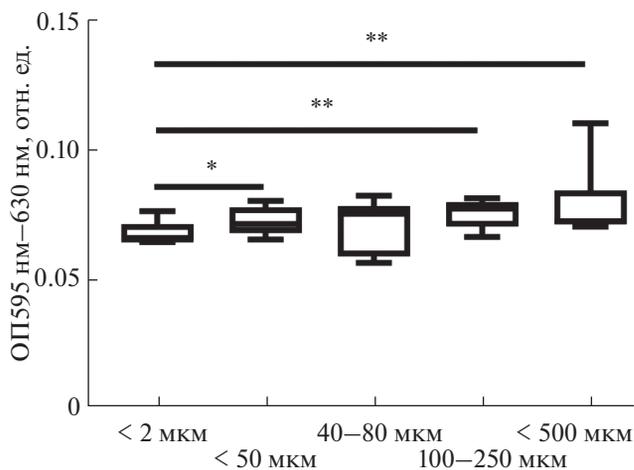


Рис. 8. Пролiferация МСК на поверхности образцов с разным размером пор на 7-й день эксперимента. Данные представлены в виде медианы (25.75%). Статистическая значимость между группами указана * ($p < 0.05$), ** ($p_{\text{value}} < 0.005$) согласно тесту Манна–Уитни.

ровку клеток *in vivo*. При наличии пор больших размеров (~ 500 мкм) в керамических образцах морфология МСК сходна с контролем, поскольку клетки распластаются по всей поверхности поры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные условия создания фотоотверждаемых дисперсных систем на основе ТКФ позволяют получить стабильные макроэмульсии для получения макропористой керамики. Варьирование концентрации эмульгатора позволяет управлять размером пор в конечной керамике на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Варьирование среднего размера

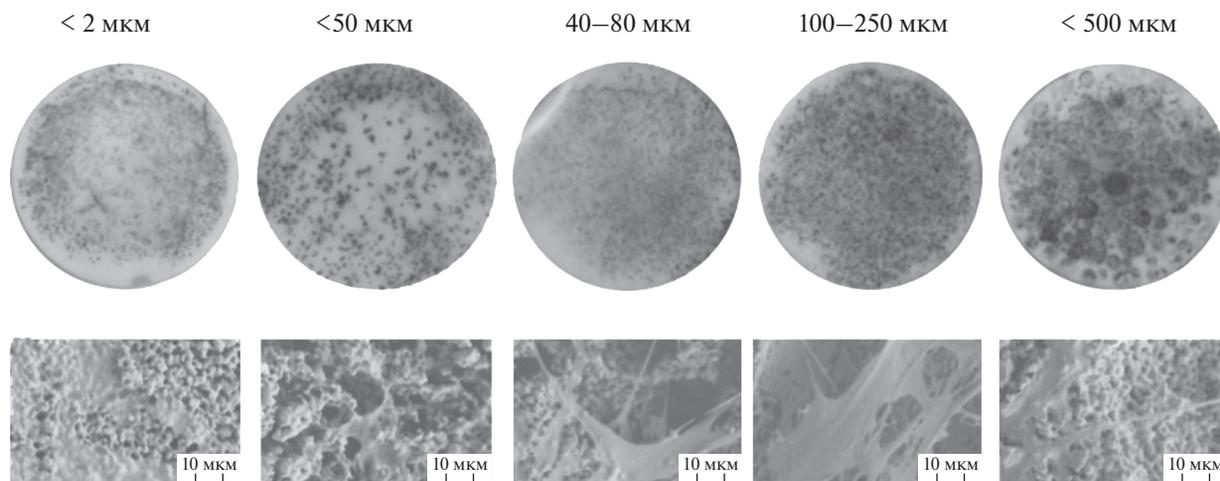


Рис. 9. Общий вид образцов типа “таблетка” на 7-й день культивирования МСК (верхняя панель фотографий, контрастирование с помощью МТТ), а также морфология клеток (нижняя панель, данные растровой электронной микроскопии).

пор в керамических материалах на основе трикальциевого фосфата влияет на пролиферацию и морфологию мультипотентных мезенхимных стромальных клеток. Макропористые керамические материалы с порами 100–250 мкм продемонстрировали наибольшее влияние на пролиферацию и жизнеспособность МСК.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках гранта РФФ 20-79-10210 с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu G., Zhang T., Chen M. et al. // *Bioact. Mater.* 2021. V. 6. № 11. P. 4110. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.03.043>
2. Xie C., Ye J., Liang R. et al. // *Adv. Healthc. Mater.* 2021. P. 2100408. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100408>
3. Larionov D.S., Kuzina M.A., Evdokimov P.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 312. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030079>
4. Curry A.S., Pensa N.W., Barlow A.M. et al. // *Matrix Biol.* 2016. V. 52–54. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.matbio.2016.02.011>
5. Prasad S., Wong R.C.W. // *Oral Sci. Int.* 2018. V. 15. № 2. P. 48. [https://doi.org/10.1016/S1348-8643\(18\)30005-3](https://doi.org/10.1016/S1348-8643(18)30005-3)
6. Porter J.R., Ruckh T.T., Popat K.C. // *Biotechnol. Prog.* 2009. <https://doi.org/10.1002/btpr.246>
7. Woodard J.R., Hilldore A.J., Lan S.K. et al. // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.021>
8. Chang B.S., Lee C.K., Hong K.S. et al. // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 12. P. 1291. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00030-2)
9. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
10. Huo W., Zhang X., Chen Y. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 1. P. 1464. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.095>
11. Schelm K., Fey T., Dammler K. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. № 6. P. 1801362. <https://doi.org/10.1002/adem.201801362>
12. Capasso I., Liguori B., Verdolotti L. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 612. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55582-0>
13. Lopes R.A., Segadães A.M. // *Mater. Sci. Eng. A.* 1996. V. 209. № 1–2. P. 149. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10146-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)10146-2)
14. Kuboki Y., Jin Q., Kikuchi M. et al. // *Connect. Tissue Res.* 2002. V. 43. № 2–3. P. 529. <https://doi.org/10.1080/03008200290001104>
15. Tsuruga E., Takita H., Itoh H. et al. // *J. Biochem.* 1997. V. 121. № 2. P. 317. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a021589>
16. Karageorgiou V., Kaplan D. // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 27. P. 5474. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>
17. Klawitter J.J., Bagwell J.G., Weinstein A.M. et al. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1976. V. 10. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1002/jbm.820100212>
18. Egli P.S., Moller W., Schenk R.K. // *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1988. V. 232. P. 127. <https://doi.org/10.1097/00003086-198807000-00017>
19. Hing K.A. // *Philos. Trans. R. Soc., A Sci.* 2004. V. 362. № 1825. P. 2821. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1466>
20. Hing K.A. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005. V. 2. № 3. P. 184. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02020.x>
21. Gauvin R., Chen Y.C., Lee J.W. et al. // *Biomaterials.* 2012. V. 33. № 15. P. 3824. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.048>
22. Karageorgiou V., Kaplan D. // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 27. P. 5474. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>
23. Weber F.E. // *Tissue Eng. Part B. Rev.* 2019. V. 25. № 5. P. 375. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2019.0047>
24. Zadpoor A.A. // *Biomater. Sci.* 2015. V. 3. № 2. P. 231. <https://doi.org/10.1039/C4BM00291A>
25. Reddi A.H. // *Cell.* 1997. V. 89. № 2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0092-8674\(00\)80193-2](https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)80193-2)
26. Zhang Q., Lin S., Zhang T. et al. // *Cell Prolif.* 2017. V. 50. № 4. P. E12356. <https://doi.org/10.1111/cpr.12356>
27. Xiao D., Zhang J., Zhang C. et al. // *Acta Biomater.* 2020. V. 106. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.12.034>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ

© 2021 г. А. В. Бурденкова^а, А. П. Жданов^{б, *}, И. Н. Клюкин^с, Н. А. Селиванов^с, А. Ю. Быков^с,
К. Ю. Жижин^с, Н. Т. Кузнецов^с

^аНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 20, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

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

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 03.06.2021 г.

Принята к публикации 15.06.2021 г.

Предложен новый метод синтеза N-борилированных аминокислот на основе реакций нуклеофильного замещения в анионе $[B_{12}H_{11}Ph]^-$. В качестве нуклеофилов были использованы эфиры глицина и L-фенилаланина. Строение продуктов определено методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения и ESI-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: клозо-додекаборатный анион, сложные эфиры аминокислот, фенилиодониевое производное

DOI: 10.31857/S0044457X21110039

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора находят широкое применение в качестве компонентов фотовольтаических устройств [1–6], катализаторов [7, 8], биосенсоров [9, 10], молекулярных магнитов [11, 12]. Одной из наиболее важных областей применения клозо-боратных анионов является бор-нейтронозахватная терапия злокачественных опухолей [13–18].

Основной интерес исследователей сконцентрирован на разработке методов направленной функционализации кластерных анионов бора. Так, наряду с процессами электрофильного [19–21] и нуклеофильного замещения [22, 23] атомов водорода кластера в качестве эффективного метода функционализации может рассматриваться процесс *inco*-замещения [24–26].

Одним из типов подобных групп являются ионы галония, способные вступать в реакции с рядом нуклеофильных реагентов. Подобный подход удалось распространить на иодониевые производные карборанов [27], которые вступают в реакции с различными нуклеофилами с селективным замещением арилгалониевого заместителя. Монокарбораны и кластерные анионы бора обладают отрицательным зарядом, и арилиодониевые

цвиттер-ионы на их основе отличаются от производных нейтральных карборанов по реакционной способности и селективности процессов. Получение производных гипервалентного иода через окисление иодо-клозо-боратов описано в литературе [28]. Следует отметить, что данный подход обладает рядом недостатков, так как приводит к образованию продуктов окисления кластерного фрагмента. Значительно повысить выход целевых клозо-боратов позволяет использование гипервалентных соединений иода [29, 30]. Иодониевые производные способны вступать в реакции замещения групп PhI с рядом нуклеофилов (пиридины, тиомочевины, цианид-ион, азид-ион и др.) [31–35]. В работах [36, 37] показана возможность использования фенилиодониевых производных клозо-додекаборатного аниона и замещенных аналогов для направленного введения в кластер различных функциональных групп.

Таким образом, использование иодониевых функциональных заместителей в качестве уходящих (*inco*-) групп представляет собой достаточно мощный инструмент для создания новых боросодержащих соединений с заданным набором свойств. В связи с этим целью настоящей работы стало создание новых замещенных производных клозо-додекаборатного аниона и природных ами-

нокислот на основе процессов нуклеофильного замещения в анионе $[B_{12}H_{11}IPh]^-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICPMS проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП “ИРЕА”.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Спектры ЯМР (1H , ^{11}B , ^{13}C) растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH_3CN записывали на спектрометре Bruker MicrOTOF-Q (Bruker Daltonik, Germany). Условия ионизации: Apollo II electrospray ionization source, Ion spray voltage $+(-)4500\text{ V}$, температура 200°C , поток 3 мкл/мин.

Фенилодододекaborат тетрафенилфосфония $(Ph_4P)[B_{12}H_{11}IPh]$. К $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$ (2.0 г, 2.4 ммоль) добавляли 15 мл ацетонитрила и 2 мл трифторуксусной кислоты. К полученному раствору прибавляли $PhI(OAc)_2$ (0.77 г, 2.4 ммоль) и перемешивали реакционную массу в атмосфере сухого аргона при умеренном нагревании (до 40°C) в течение 2 ч. После этого раствор концентрировали на роторном испарителе и перекристаллизовывали продукт из смеси ацетонитрила и диэтилового эфира. Полученный твердый продукт промывали ледяной уксусной кислотой и диэтиловым эфиром, затем сушили в вакууме масляного насоса. Выход 1.45 г (88%).

ЯМР ^{11}B (CD_3CN , м.д.): -12.1 (с, 1В, В-И); -15.5 (м, 11В, В-Н); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 7.98, 7.74, 7.65 (20H, аром., Ph_4P); 7.76, 7.38, 7.15 (м, 5H, аром., C_6H_5I); 2.25–0.15 (уш.м, 11H, В-Н).

Производное этилового эфира глицина $(Ph_4P)[B_{12}H_{11}NH_2CH_2COOEt]$. Готовили смесь $(NH_2CH_2COOEt) \cdot HCl$ (0.47 г, 3.4 ммоль) и 4-диметиламинопиридина (0.43 г, 3.4 ммоль) в безводном тетрагидрофуране (ТГФ, 20 мл). Полученную суспензию перемешивали в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре до полного пересаживания гидрохлорида диметиламинопири-

диния (~ 0.5 ч), затем осадок отфильтровывали, а к маточному раствору добавляли $(Ph_4P)[B_{12}H_{11}IPh]$ (0.50 г, 0.7 ммоль). Полученную реакционную массу нагревали при 80°C в течение 4 ч в атмосфере сухого аргона. По окончании реакции полученный раствор упаривали на роторном испарителе, твердый остаток перекристаллизовывали из смеси метанола и диэтилового эфира. Полученный порошок растворяли в дихлорметане и промывали раствором 0.1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над безводным сульфатом натрия, а затем концентрировали на роторном испарителе. Продукт сушили в вакууме. Выход 0.29 г (70%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1} , отдельные полосы): 3320, 3258 ($\nu(N-H)$); 2485 ($\nu(B-H)$); 1745 ($\nu(C=O)$); 1042 ($\delta(B-B-H)$). ЯМР ^{11}B (CD_3CN , м.д.): -7.7 (с, 1В, В-Н); -16.5 (м, 11В, В-Н); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 7.96, 7.75, 7.71 (20H, аром., Ph_4P); 6.86 (уш.с, 2H, NH_2); 4.28 (кв, 2H, $COO-CH_2-CH_3$, $J = 7$ Гц); 3.99 (д, 2H, CH_2COO , $J = 6$ Гц); 1.29 (т, 3H, $COO-CH_2-CH_3$, $J = 7$ Гц); 2.20–0.16 (уш.м, 11H, В-Н). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 171.0 (COO); 135.4, 134.7, 130.3, 118.3 (Ph_4P); 61.5 ($COO-CH_2-CH_3$); 45.4 (CH_2-COO); 14.5 ($COO-CH_2-CH_3$). MS(ESI) $^-$: $m/z = 285.2$ ($[B_{12}H_{11}NH_2CH_2COOEt][CH_3CN]^-$).

Производное этилового эфира фенилаланина $(Ph_4P)[B_{12}H_{11}NH_2CH(CH_2C_6H_5)COOEt]$ получали по аналогичной методике. Готовили смесь $PhCH_2CH(NH_2)COOEt \cdot HCl$ (0.83 г, 3.6 ммоль) и 4-диметиламинопиридина (0.44 г, 3.6 ммоль) в безводном ТГФ (20 мл). Полученную суспензию перемешивали в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре до полного пересаживания гидрохлорида диметиламинопиридиния (~ 0.5 ч). Затем осадок отфильтровывали, а к маточному раствору добавляли $(Ph_4P)B_{12}H_{11}IPh$ (0.50 г, 0.7 ммоль). Колбу продували аргоном, полученную реакционную массу нагревали при перемешивании до 80°C в течение 4 ч. По окончании реакции полученный раствор упаривали на роторном испарителе, а твердый остаток перекристаллизовывали из смеси метанола и диэтилового эфира. Полученный сырой продукт растворяли в дихлорметане и промывали раствором 0.1 М HCl . Органическую фазу отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над безводным сульфатом натрия, а затем концентрировали на роторном испарителе. Продукт сушили в вакууме. Выход 0.33 г (75%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1} , отдельные полосы): 3301, 3240 ($\nu(N-H)$); 2470 ($\nu(B-H)$); 1750 ($\nu(C=O)$); 1055 ($\delta(B-B-H)$). ЯМР ^{11}B (CD_3CN , м.д.): -7.2 (с, 1В, В-Н); -16.8 (сл.м, 11В, В-Н). ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 7.95, 7.76, 7.69 (20H,

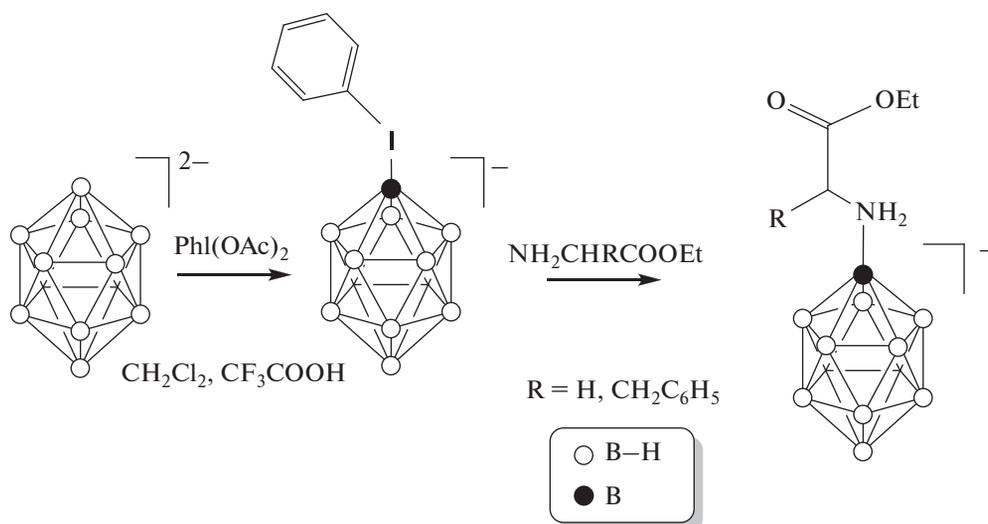


Рис. 1. Синтез замещенных аммонийно-клозо-додекаборатов на основе сложных эфиров аминокислот.

аром., Ph_4P); 7.45–7.25 (м, 5H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$); 6.86 (уш.с, 2H, NH_2); 4.36 (м, 1H, NH-CH-COO), 4.28 (кв, 2H, $\text{COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7$ Гц); 3.33 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $J = 7$ Гц), 1.28 (т, 3H, $\text{COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7$ Гц), 1.90–0.10 (уш.м, 11H, B–H). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 170.9 (COO), 135.2, 134.5, 130.0, 118.4 (Ph_4P); 137.1, 130.9, 129.6, 128.1 ($\text{-CH}_2\text{-Ph}$), 62.7 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_3$), 56.8 (CH-COO), 40.1 ($\text{CH-CH}_2\text{-Ph}$), 14.5 ($\text{COO-CH}_2\text{-CH}_3$). MS(ESI) $^-$: $m/z = 334.1$ ($[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}]^-$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложен синтез фенилиодониевого производного клозо-додекаборатного аниона в безводной среде. Реакцию аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ проводили в смеси ацетонитрила и трифторуксусной кислоты (рис. 1). Контроль за ходом реакции осуществляли на основе данных ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, спектр ^{11}B ЯМР солей аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{IPh}]^-$ представлен двумя сигналами: $\delta_1 = -12.5$ м.д. и $\delta_2 = -15.6$ м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 11. Строение заместителя в производном определяли с помощью спектроскопии ^1H ЯМР. Так, в спектре соединения $(\text{RPh}_4)[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{IPh}]$ наряду с сигналами протонов от тетрабутиламмониевого катиона наблюдаются сигналы в области ароматических протонов при 7.76, 7.39, 7.16 м.д. (м, 5H, аром., $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$), что соответствует фенильному заместителю при атоме иода. Кроме того, в спектре присутствуют сигналы от атомов водорода, связанных с борным остовом. Они проявляются в виде уширенного мультиплета в области 2.20–0.16 (ум. м, 11H, B–H).

На второй стадии получали производные на основе сложных эфиров аминокислот, которые были использованы в качестве нуклеофильных реагентов.

Поскольку сложные эфиры аминокислот в виде свободных оснований неустойчивы, нами были использованы соответствующие гидрохлориды. При этом депротонированные формы эфиров получали *in situ* под действием органических оснований в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Использование триэтиламина в качестве основания приводило к образованию существенного количества побочного продукта хлорирования додекаборатного аниона, что, очевидно, связано с растворимостью гидрохлорида в ТГФ. Поэтому нами было принято решение использовать в качестве основания 4-диметиламинопиридин, гидрохлорид которого легко удаляется из реакционной массы фильтрованием.

Добавление к раствору сложного эфира $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{IPh}]$ приводит к замещению фенилиодониевой группы на остаток аминокислоты. Реакция протекает уже при комнатной температуре, однако скорость данного процесса невелика. Нагревание до 80°C реакционной массы позволяет достичь полной конверсии исходного иодониевого производного за 4 ч. Следует отметить, что изученный процесс чувствителен к наличию в системе воды и хлорид-ионов, что приводит к побочным процессам и снижает выход целевого продукта.

Контроль за ходом реакции осуществляли на основе данных ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, спектры ^{11}B ЯМР целевых производных аммониевого типа представлены в виде двух сигналов в области $-7.2\dots-7.7$ м.д. (с, 1B, B–N) и $-16.5\dots-16.8$ м.д. (м, 11B, B–H). Введение более

электроотрицательной аммониевой группы приводит к смещению сигнала от замещенного атома бора в более слабое поле по сравнению со спектром исходного иодониевого производного.

Строение функциональных групп в полученных продуктах определяли с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Так, в спектре ^1H ЯМР соединения $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}]$ наряду с сигналами протонов катиона наблюдаются сигналы протонов аминокислотного остатка. Аммониевая группа представлена уширенным синглетом при 6.86 м.д. (2H, NH_2), протоны метиленовой группы проявляются в виде дублета при 3.99 м.д. (2H, CH_2COO , $J = 6$ Гц). Такое расщепление сигнала характерно для производных аминокислот с жесткой пространственной структурой [38]. В спектре ^{13}C ЯМР соединения $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{COOEt}]$ наблюдаются сигналы атомов углерода карбонильной группы при 171.0 м.д. и метиленовой группы при 45.4 м.д. В ИК-спектре данного соединения появляются полосы поглощения валентных колебаний связи N—H при 3320 и 3258 cm^{-1} , полосы поглощения валентных колебаний связи C=O при 1745 cm^{-1} , полосы поглощения фенилиодониевого фрагмента исчезают. Замена экзополедирического заместителя слабо сказывается на положении и форме полосы валентных колебаний связи бор—водород.

Кроме того, образование целевых соединений подтверждено методом ESI-масс-спектрометрии. Так, в анионной части масс-спектров продуктов присутствуют интенсивные пики ионов $\{[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}^-$ при 285.2 а. е. м. для соединения $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOEt}]$ и ионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}]^-$ при 334.1 а. е. м. для соединения $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^t\text{Bu}]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод синтеза аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{Ph}]^-$ в безводной среде. На основе процессов нуклеофильного замещения фенилиодониевого заместителя под действием этиловых эфиров аминокислот получены новые замещенные клозо-додекабораты аммониевого типа $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{CHRCOOEt}]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Запись спектров ЯМР полученных образцов осуществляли с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 18-73-10092).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duchêne L., Kühnel R.-S., Rentsch D. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 30. P. 4195. <https://doi.org/10.1039/C7CC00794A>
2. *Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
3. *Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al.* // Macromolecules. 2014. V. 7. № 4. P. 394. <https://doi.org/10.6060/mhc140494z>
4. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al.* // Macromolecules. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
5. *Mukherjee S., Thilagar P.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 6. P. 1070. <https://doi.org/10.1039/C5CC08213G>
6. *Duchêne L., Kim D.H., Song Y.B. et al.* // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. № July 2019. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.027>
7. *Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
8. *Wang L., Sun W., Duttwyler S. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 299. № March. P. 122167. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122167>
9. *Qi B., Wu C., Li X. et al.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 10. P. 2285. <https://doi.org/10.1002/cctc.201702011>
10. *Qi B., Wu C., Xu L. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 86. P. 11790. <https://doi.org/10.1039/C7CC06607D>
11. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786. <https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
12. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.059>
13. *Feakes D.A., Shelly K., Knobler C.B. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2006. V. 91. № 8. P. 3029. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3029>
14. *Abi-Ghaida F., Clément S., Safa A. et al.* // J. Nanomater. 2015. V. 2015. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/608432>
15. *Satopathy R., Dash B.P., Mahanta C.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.06.027>
16. *Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Chekulaeva L.A. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 37. P. 15836. <https://doi.org/10.1039/d0nj03017a>

17. *Ali F., Hosmane N., Zhu Y.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
18. *Evamarie Hey-Hawkins C.V.T.* // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine*, John Wiley & Sons Ltd, 2018.
19. *Srebny H.-G., Preetz W., Marsmann H.C.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1984. P. 189.
20. *Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 2. P. 159.
<https://doi.org/10.1021/ic50012a002>
21. *Alam F., Soloway A.H., Barth R.F. et al.* // *J. Med. Chem.* 1989. V. 32. № 10. P. 2326.
<https://doi.org/10.1021/jm00130a017>
22. *Bregadze V.I., Sivaev I.B., Dubey R.D. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. № 61. P. 13832.
<https://doi.org/10.1002/chem.201905083>
23. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne F.M.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 6. P. 1163.
<https://doi.org/10.1021/ic991105+>
24. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 7. P. 1544.
<https://doi.org/10.1021/ic9712075>
25. *Himmelspach A., Finze M., Vöge A. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012. V. 638. № 3–4. P. 512.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201100458>
26. *Naoufal D., Assi Z., Abdelhai E. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 383. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.10.033>
27. *Gona K.B., Gómez-Vallejo V., Padro D. et al.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 98. P. 11491.
<https://doi.org/10.1039/c3cc46695g>
28. *Marshall W.J., Jr R.J.Y., Grushin V.V.* // *Organometallics*. 2001. V. 20. P. 523.
<https://doi.org/10.1021/om0008575>
29. *Miller H.C., Hertler W.R., Muetterties E.L. et al.* // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 8. P. 1216.
<https://doi.org/10.1021/ic50030a028>
30. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
31. *Ringstrand B., Kaszynski P., Franken A.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 15. P. 7313.
<https://doi.org/10.1021/ic9007476>
32. *Zurawiński R., Jakubowski R., Domagała S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 16. P. 10442.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01701>
33. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 10. P. 2616.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
34. *Rzeszotarska E., Novozhilova I., Kaszyński P.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 22. P. 14351.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
35. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
36. *Tokarz P., Kaszyński P., Domagała S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 798. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.035>
37. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 6. P. 795.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060133>
38. *Rattle H.W.E.* // *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 1981. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60408-1](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60408-1)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+537.6

ОКИСЛЕНИЕ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ, ГРАФЕНА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2021 г. С. С. Шаповалов^{а, *}, А. С. Попова^{а, b}, Ю. В. Иони^а

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

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

*e-mail: schss@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

Разработаны эффективные методы окисления дифенилацетиленов в 1,2-дифенилдикетон (бензил) в ДМСО как на коммерчески доступных гетерогенных углеродсодержащих палладиевых катализаторах, так и на композитных материалах Pd-графен и Pd-оксид графена.

Ключевые слова: бензил, толан, палладий, графен, оксид графена

DOI: 10.31857/S0044457X21110143

ВВЕДЕНИЕ

Производные 1,2-дикетонных являются важными составляющими биологически активных молекул и природных продуктов [1], они широко применяются для синтеза различных органических материалов [2]. В частности, производные бензила, также известные как диарил-1,2-дикетонны, нашли применение в качестве противоопухолевых агентов [3], светочувствительных компонентов в фотоотверждаемых покрытиях и полимерах [4], ингибиторов коррозии [5] и т.д.

Получение таких соединений широко изучено. Наиболее простым и предпочтительным методом является окисление 1,2-диалкиларенов. Однако этот способ имеет ряд недостатков: жесткие условия и длительное время реакции, низкий выход, большинство окислителей применимы только для самого распространенного дифенилацетиленов [6, 7].

Несмотря на то, что каталитическое окисление дифенилацетиленов достаточно широко изучено [8], применению гетерогенных катализаторов уделено гораздо меньше внимания. Ранее сообщалось об использовании металлов, закрепленных на углероде, в качестве катализаторов окисления дифенилацетиленов диметилсульфоксидом (ДМСО) [9] и пиридин-N-оксидом [10]. Составы Pd/C и Pt/C оказались наиболее активными, а Rh/C, Ru/C, Ni/C, Ir/C, Au/C не катализируют реакцию. Следует отметить специфичность данного окисления: использование толуола в качестве растворителя не приводит к образованию 1,2-ди-

кетонных. Предложенный каталитический цикл [9] предполагает образование комплексов Pd(II) и диметилсульфида.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей протекания реакции окисления дифенилацетиленов в ДМСО с гетерогенными катализаторами, содержащими палладий на графене и его оксиде без добавления дополнительных окислителей, кроме кислорода воздуха. Эти носители [11, 12] широко используются для создания катализаторов на основе наночастиц благородных металлов [13–24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реактивы (10% палладий на угле (влажность 50%), 3% палладий на активированном угле, 1% палладий на активированном угле (4–8 mesh, размер частиц 2.36–4.75 мм), все реактивы фирмы Acros Organics) и растворители (ООО “Химмед”) получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Для контроля полноты прохождения реакции использовали пластины для тонкослойной хроматографии (ТСХ) Macherey-Nagel с УФ-индикатором F254. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR для получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Для получения наночастиц палладия на поверхности оксида графена использовали раствор

Таблица 1. Окисление дифенилацетилена в присутствии Pd/C

Катализатор	Количество Pd, мол. %	Время нагрева, ч	Выход, %
4% Pd/графен	10	973	50
1% Pd/графен	10	973	—
4% Pd/оксид графена	10	806	44
4% Pd/оксид графена	5	950	37
1% Pd/C	10	25.5	80
3% Pd/C	10	49.5	75
10% Pd/C	10	49.5	89
1% 2.36–4.75 мм Pd/C	10	145.5	7

PdCl₂ в разбавленной соляной кислоте, который добавляли при перемешивании к дисперсии оксида графена и восстанавливали избытком сухого NaBH₄ с последующим центрифугированием (6000 об/мин) [24].

Для восстановления образцов Pd/оксид графена в Pd/графен образцы редиспергировали в изопропаноле посредством ультразвуковой обработки и нагревали в автоклаве при температуре ~300°C в течение 24 ч (рабочее давление 100 атм) [24].

Навески катализатора (мольное содержание палладия приведено в табл. 1) и дифенилацетилен (0.2 ммоль) растворяли в 1 мл ДМСО, полученную суспензию нагревали на масляной бане при температуре 95°C, контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью ТСХ (система толуол : гептан = 1 : 1).

Полученный бензил выделяли с помощью колоночной хроматографии (длина колонки 25 см, диаметр 2 см, элюент — смесь толуола и гептана в соотношении 1 : 1) на силикагеле. Фракцию, содержащую продукт, упаривали досуха и взвешивали.

ИК-спектр, см⁻¹ (НПВО): 3060 о.сл, ш, 1670 ср, 1596 сл, 1449 сл, 1324 о.сл, 1265 сл, 1210 ср, 1175 сл, 1098 о.сл, 1072 о.сл, 1024 о.сл, 1000 о.сл, 936 о.сл,

872 сл, 792 о.сл, 733 о.с, ш, 717 о.сл, 701 о.сл, 684 сл, 642 о.с, 615 о.сл, 466 о.сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление толана или дифенилацетилена проводили при температуре 95°C в ДМСО на воздухе (схема 1). В качестве катализаторов использовали как ряд композиционных 2D-материалов Pd/графен и Pd/оксид графена, так и коммерчески доступные образцы палладия, нанесенного на сажу. Как упоминалось ранее, основная часть продукта образуется в течение 24 ч [8–10]. В нашем случае большое время нагревания обусловлено необходимостью обеспечить полную конверсию дифенилацетилена (табл. 1). Стоит отметить селективность данного процесса: образуется только 1,2-дифенилдикетон со следовыми количествами 2,3-дифенил-1-инденона, окрашивающими продукт реакции в ярко-желтый цвет.

Для образца 1% Pd/графен образуются следовые количества бензила и конверсии толана не происходит. При использовании образца с большей концентрацией палладия (4% Pd/графен) реакция протекает более активно и выход продукта составляет 50%. Следует отметить, что замена графена на его оксид в качестве носителя не приводит к существенному увеличению эффективности катализатора и выход бензила для 4% Pd/оксид графена даже через 800 ч не превышает 44%.

Наиболее эффективными катализаторами данной реакции оказались коммерчески доступные образцы палладия, закрепленного на саже: существенно снижается время достижения максимальной конверсии толана, и в случае образцов 1% Pd/C и 10% Pd/C удается достичь выхода бен-

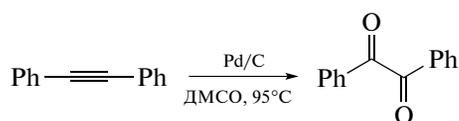


Схема 1. Окисление дифенилацетилена.

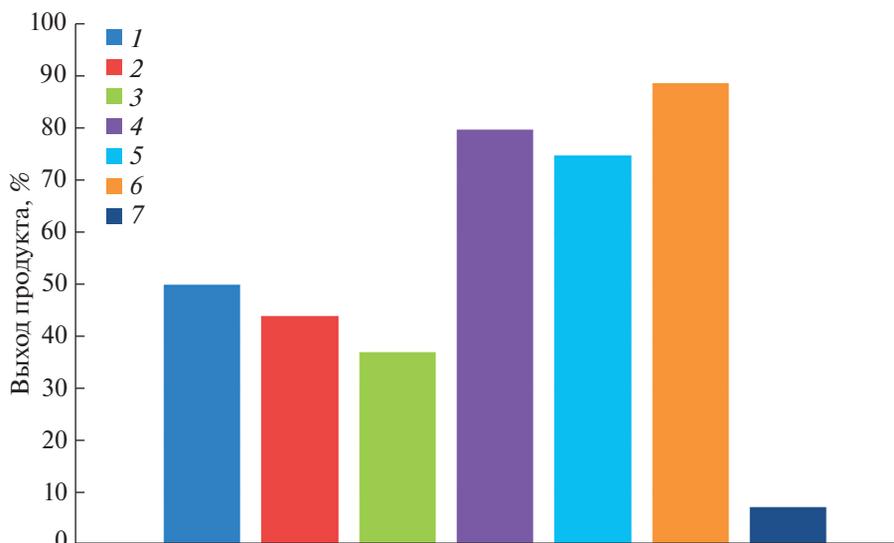


Рис. 1. Выход бензила при использовании различных катализаторов: 1 – 4% Pd/графен, 2 – 4% Pd/оксид графена 10 мол. %, 3 – 4% Pd/оксид графена 5 мол. %, 4 – 1% Pd/C, 5 – 3% Pd/C, 6 – 10% Pd/C, 7 – 1% 2.36–4.75 мм Pd/C.

зила до 80 и 89% соответственно. Однако катализатор, содержащий крупные углеродные частицы (2.36–4.75 мм), показывает очень низкую активность (выход целевого продукта составляет всего 7%). Это свидетельствует о том, что изменение морфологии наноконструкций палладий-графен и палладий-оксид графена может привести к увеличению выхода реакции (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы, содержащие палладий, нанесенный на ряд углеродсодержащих носителей, эффективны в реакции окисления дифенилацетилена в ДМСО до 1,2-дифенилдикетона. Реакция обладает высокой селективностью. Наноконструкты палладий-графен и палладий-оксид графена показывают умеренную каталитическую активность, но уступают коммерчески доступному катализатору (10% Pd/уголь).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh S.K., Saibaba V., Ravikumar V. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. V. 12. P. 1881. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.01.033>
2. Mahabusarakam W., Deachathai S., Phongpaichit S. et al. // *Phytochemistry*. 2004. V. 65. P. 1185. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.03.006>
3. Alkahraman Y.M.S.A., Yasinzai M., Singh G.S. // *Arch. Pharm. Res.* 2012. V. 35. P. 1009. <https://doi.org/10.1007/s12272-012-0608-7>
4. Marder S., Zesheng A., Barlow S. et al. Pat. 2008. US2008/223444.
5. Meyer-Luckel H., Paris S., Kielbassa A.M. Pat. 2006. US2006/167129.
6. Yuan L.-Z., Hamze A., Alami M. et al. // *Synthesis*. 2017. V. 49. P. 504. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588608>
7. Xue J.-W., Zeng M., Hou X. et al. // *Asian J. Org. Chem.* 2018. V. 7. P. 212. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201700556>
8. Nobuta T., Tada N., Hattori K. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2011. V. 52. № 8. P. 875. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.12.029>
9. Mori Sh., Takubo M., Yanase T. et al. // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352. P. 1630. <https://doi.org/10.1002/adsc.201000173>
10. Sawama Y., Takubo M., Mori Sh. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. P. 3361. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201001641>
11. Зуатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрьльник П.Г. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 1. С. 131. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010213>
12. Зуатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрьльник П.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 5. С. 837. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1816-6>
13. Nishina Y., Miyata J., Kawai R. et al. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 9380. <https://doi.org/10.1039/C2RA21185H>
14. Khan M., Shaik M.R., Adil S.F. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 11728. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68124-w>

15. *Blandez F., Esteve-Adell I., Alvaro M. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 2167.
<https://doi.org/10.1039/c4cy01486c>
16. *Kuniyil M., Kumar J.V.S., Adil S.F. et al.* // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 469.
<https://doi.org/10.3390/catal9050469>
17. *Scheuermann G.M., Rumi L., Steurer P. et al.* // *JACS.* 2009. V. 131. P. 8262.
<https://doi.org/10.1021/ja901105a>
18. *Bong S., Uhm S., Kim Y.-R. et al.* // *Electrocatalysis.* 2010. V. 1. P. 139.
<https://doi.org/10.1007/s12678-010-0021-2>
19. *Wei Z., Pan R., Hou Y. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 15664.
<https://doi.org/10.1038/srep15664>
20. *Santra S., Hota P.K., Bhattacharyya R. et al.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 2776.
<https://doi.org/10.1021/cs400468h>
21. *Premi C., Jain N.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 74961.
<https://doi.org/10.1039/C6RA09996C>
22. *Rana S., Maddila S., Yalagala K. et al.* // *Appl. Catal. A. Gen.* 2015. V. 505. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.018>
23. *Yang Q., Quan Z., Wu S. et al.* // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. P. 6124.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.06.103>
24. *Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 6. С. 783.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060066>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРООРТОФОСФАТА ЦЕРИЯ(IV)
 $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$

© 2021 г. Т. О. Козлова^a, А. Е. Баранчиков^{a,*}, К. В. Биричевская^a, Д. А. Козлов^{a, b},
Н. П. Симоненко^a, А. В. Гавриков^a, М. А. Теплоногова^{a, b}, В. К. Иванов^a

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranчиков@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Методом гидротермальной обработки гелей, полученных гидролизом церийсодержащих фосфорнокислых растворов, синтезирован ортофосфат-гидроортофосфат церия(IV) состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Полученное соединение и продукты его нагрева в широком температурном диапазоне проанализированы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолитиза и растровой электронной микроскопии. Уточнены особенности термического разложения указанного соединения при температурах до 1200°C. В частности, показано, что формирование кристаллического ортофосфата церия(III) ($CePO_4$) происходит при нагреве $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ на воздухе уже при 600°C.

Ключевые слова: фосфаты, РЗЭ, термолитиз, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X21110131

ВВЕДЕНИЕ

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) в трехвалентном состоянии находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях, в первую очередь для создания люминесцентных материалов, сцинтилляторов для детектирования рентгеновского и гамма-излучения, биоматериалов и др. [1–5]. Ортофосфаты РЗЭ в других степенях окисления (+4) описаны только для церия, но даже они малоизучены несмотря на то, что церий является одним из самых распространенных редкоземельных элементов. Церий в четырехвалентном состоянии, по-видимому, не образует простых средних ортофосфатов [6, 7] (в то же время отметим, что Машином и Долежалем [8] была предложена методика гравиметрического определения содержания церия(IV) в растворах путем его осаждения в виде среднего ортофосфата). Известны примеры достоверно охарактеризованных кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV) состава $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$ [9], $K_2Ce(PO_4)_2$ [10], $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ [11], $Na_{10}Ce_2P_6O_{24}$ [12], $K_4CeZr(PO_4)_4$ [13], $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$ [14], а также основного фосфата $CeOHPO_4$ и оксофосфата $Ce_2O(PO_4)_2$ [15]. Кислые ортофосфаты Ce(IV) склонны к су-

ществованию в виде аморфных соединений переменного состава, представляющих собой гелеобразные вещества. Синтез и свойства таких соединений описаны в ряде работ [16–22]. Установлено, что аморфные ортофосфаты Ce(IV) могут обменивать находящиеся в их составе ионы гидроксония на ионы щелочных металлов (Li^+ , Na^+ и K^+). Определение химического состава таких соединений оказалось сложной задачей, им был приписан ряд возможных формул, в том числе $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ [18], $Ce(OH)_x(PO_4)_x(HPO_4)_{2-2x} \cdot yH_2O$, $Ce(HPO_4)_{2x}H_2O$, $Ce(OH)_{0.7}(PO_4)_{1.1}$ [19, 20] и даже $CePO_4 \cdot H_2O$ [21]. В целом, состав и структура аморфных гидроортофосфатов церия на настоящий момент надежно не установлены.

Структура кристаллических гидроортофосфатов церия(IV) была впервые определена Назарали и др. [23–25] и Бранделом и др. [26]. Так, кристаллический гидроортофосфат церия состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (или $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$) был получен при гидротермальной обработке раствора диоксида церия в ортофосфорной кислоте (мольное соотношение P : Ce ~ 2.4) [23]. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет слоистую структуру (пространственная группа $C2/c$, параметры элемен-

тарной ячейки: $a = 21.0142(3) \text{ \AA}$, $b = 6.55082(7) \text{ \AA}$, $c = 6.94382(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.983(1)^\circ$. Другой кристаллический гидроортофосфат церия(IV) состава $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, параметры элементарной ячейки $a = 15.7058(17) \text{ \AA}$, $b = 9.6261(9) \text{ \AA}$, $c = 10.1632(4) \text{ \AA}$, $\beta = 121.623(7)^\circ$), также был получен и структурно охарактеризован Назарали и др. [27].

Вышеприведенный краткий обзор охватывает практически все экспериментальные работы, касающиеся аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), и многие свойства этих соединений остаются практически неизученными. Несмотря на то, что термолит гидроортофосфатов церия(IV) изучали в ряде работ [24–26, 28, 29], имеющиеся данные остаются в значительной степени неполными из-за многостадийного характера термического разложения этих соединений.

В настоящей работе впервые с использованием рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолита проведен детальный анализ термического разложения гидроортофосфата церия(IV) состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, полученного в условиях гидротермальной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), H_3PO_4 (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

На первом этапе синтеза получали нанокристаллический диоксид церия (размер частиц, определенный по формуле Селякова–Шеррера, 4–5 нм) [30], для чего водно-изопропанольный раствор нитрата церия(III) добавляли в водный раствор аммиака, полученный CeO_2 отделяли, промывали и сушили.

Навеску CeO_2 (100 мг) помещали в 5 мл ортофосфорной кислоты и нагревали полученную суспензию при 100°C до получения бесцветного истинного раствора (концентрация по церию – 0.12 М). Полное растворение навески CeO_2 происходило за ~15 мин. К полученному раствору добавляли 35 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании, при этом по всему объему реакционной смеси наблюдали формирование геля. Расчетное мольное соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в полученной смеси составило 1 : 27. Полученный гель подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). После завершения обработки автоклав извлекали и остужали на воздухе. Полученный осадок промывали многократной декантацией относительно дистиллирован-

ной воды, затем сушили при 60°C в течение 24 ч на воздухе. Термическую обработку полученных порошков проводили в муфельной печи СНОЛ 10/11 на воздухе путем линейного нагрева (5 град/мин) навесок массой ~50 мг и закалкой на воздух немедленно по достижении температур 300, 450, 500, 600, 650, 680, 710, 740, 770, 900, 950 и 1200°C .

Термический анализ образцов проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме нагрева до 1200°C (10 град/мин) в токе воздуха (100 мл/мин). Дополнительно осуществляли масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, выделяющихся в ходе термического разложения образцов. Для этого использовали термовесы Netzsch TG 209 F1, снабженные масс-спектрометром Netzsch QMS 403 C Aëolos. Анализ проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева до 850°C 5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha,1,2}$ -излучения и графитового монохроматора. Получение дифрактограмм для осуществления фазового анализа проводили в низкофоновых кюветах из ориентированного в направлении [510] кремния. Съемку осуществляли в режиме θ – 2θ -сканирования с шагом 0.02° по шкале 2θ и временем накопления сигнала 0.5 с в интервале углов 2θ 5° – 70° . Для полнопрофильного анализа дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 5° – 120° и обрабатывали с использованием программного обеспечения JANA2006 [31]. Базовую линию описывали полиномами Чебышева 4 степени (используя дополнительный обратный член). Несимметричность пиков учитывали по фундаментальным параметрам геометрии съемки.

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Bruker ALPNA в диапазоне частот 400 – 4000 см^{-1} в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, продуктом гидротермальной обработки церийсодержащего фосфорнокислого геля являлся однофазный гидроортофосфат церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (PDF2 01-075-5561). Уточненные в результате полнопрофильного анализа полученной дифрак-

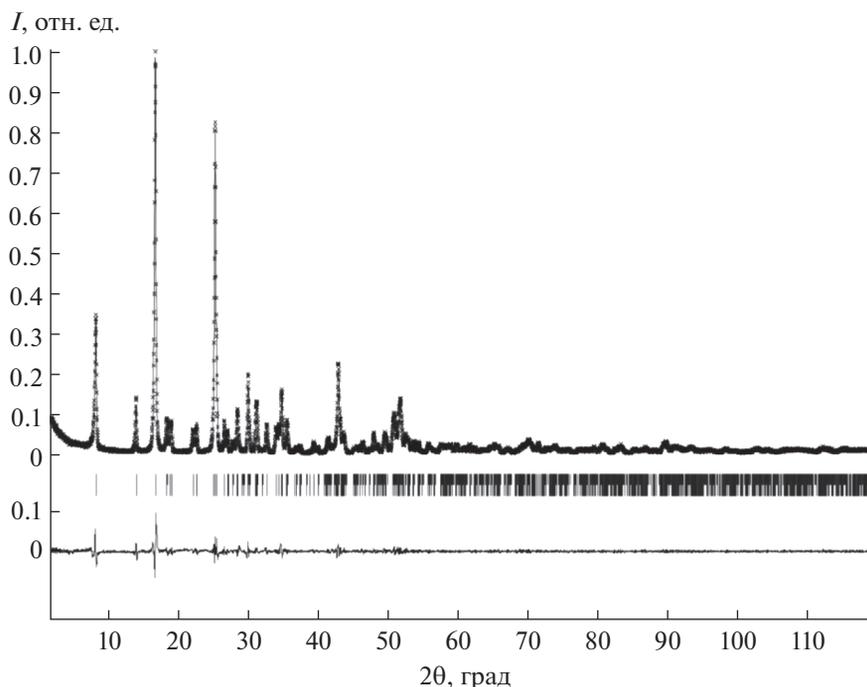


Рис. 1. Полнопрофильный анализ дифрактограммы образца гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

тограммы (рис. 1) параметры элементарной ячейки полученного соединения составили $a = 21.023(2) \text{ \AA}$, $b = 6.5586(8) \text{ \AA}$, $c = 6.9554(8) \text{ \AA}$, $\beta = 91.98(1)^\circ$, что удовлетворительно согласуется с данными работы [23].

По результатам локального рентгеноспектрального анализа среднее мольное отношение $\text{Ce} : \text{P}$ в полученном образце составило 1 : 1.5, что соответствует химической формуле $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, приписываемой этому соединению.

Рассмотрим результаты термического анализа образца гидроортофосфата церия(IV) (рис. 2). Из приведенных на рис. 2 данных следует, что термическое разложение указанного соединения протекает как минимум в 7 стадий (с максимумами скоростей термического разложения при 220, 280, 400, 530, 610, 720 и 855°C). Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о том, что в ходе нагрева образца протекает ряд эндотермических (при температурах 225, 405, 700 и 865°C) и экзотермических процессов (735, 815°C).

Результаты масс-спектроскопического анализа газообразных продуктов термолитиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ приведены на рис. 3.

Сопоставление данных термического и масс-спектроскопического анализа (рис. 2 и 3) позволяет заключить, что низкотемпературные стадии потери массы (ниже 500°C) анализируемым соединением связаны с потерей воды, присутствующей в исходном соединении в молекулярной форме, а также в составе гидроортофосфат-

ионов. Наиболее вероятным представляется, что при ~200–300°C происходит потеря молекулярной воды, а при ~400°C – дегидратация гидроортофосфат-анионов с образованием конденсированных фосфатов. При анализе данных, приведенных на рис. 3, обращает на себя внимание различное поведение зависимостей для $m/z = 18$ (H_2O) и 16 (O) в области температур выше 600°C, что проявляется в наличии выраженных максимумов для сигнала кислорода ($m/z = 16$) в области температур ~700 и ~850°C и отсутствии аналогичных максимумов для сигнала воды ($m/z = 18$). Природа этих максимумов для сигнала воды ($m/z = 18$). Природа этих максимумов связана, по-видимому, с выделением в ходе термолитиза элементарного кислорода, что подтверждается наличием аналогичных максимумов для сигнала двухатомного кислорода (рис. 3, кривая *в*, $m/z = 32$).

С целью уточнения последовательности фазовых превращений, протекающих в ходе термолитиза гидроортофосфата церия(IV), произведен нагрев этого соединения до температур 300, 450, 500, 600, 650, 680°C, 710, 740, 770, 900, 950 и 1200°C с немедленной закалкой на воздух. Дифрактограммы продуктов нагрева приведены на рис. 4 и 6. Отметим, что ранее Брандел и др. [26] указали на то, что термолитиз $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ при температурах до 700°C сопровождается образованием соединений $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$ (образуется при ~300°C) и $\alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$ (существует в диапазоне 400–700°C), обладающих структурой, схожей с

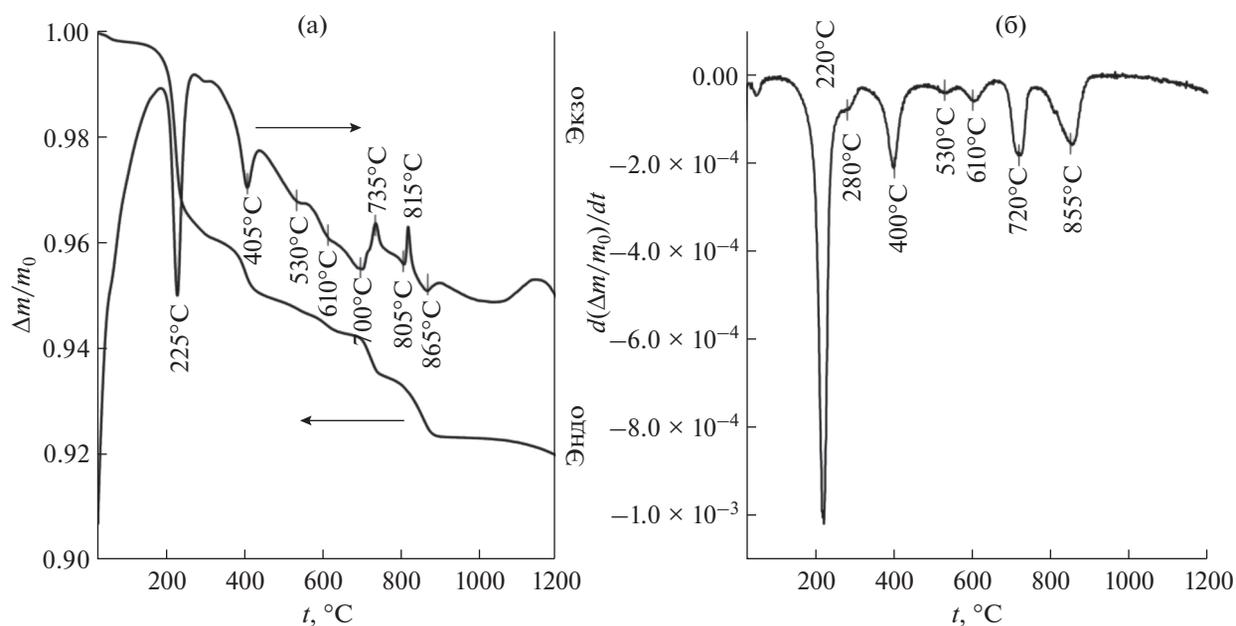


Рис. 2. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца гидроортофосфата церия(IV) (а) и данные дифференциального термогравиметрического анализа (б).

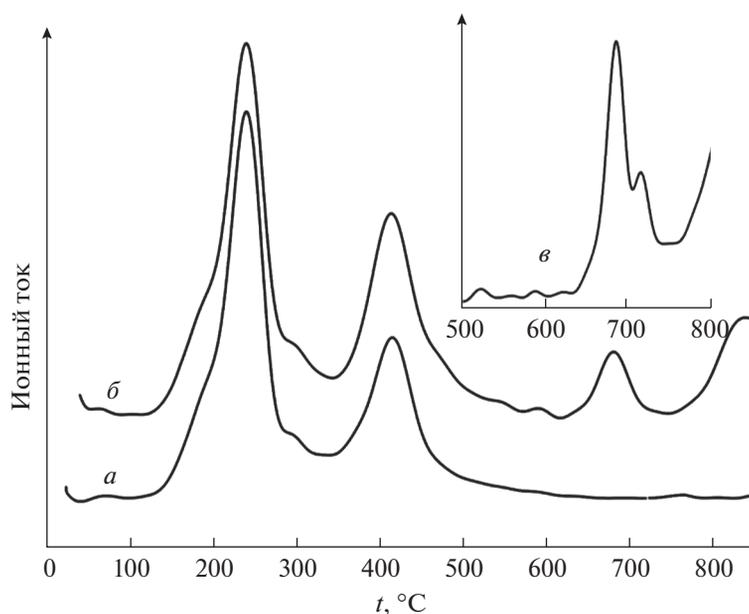


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов, выделяющихся в ходе термолитиза гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ для $m/z = 18$ (а), 16 (б), 32 (в).

исходным гидроортофосфатом церия(IV). К сожалению, в этой работе не были приведены ни дифрактограммы продуктов отжига до температур 600°C , ни результаты определения параметров кристаллической решетки продуктов отжига, подтверждающие достоверность сделанных выводов. В свою очередь, полученные нами результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что тер-

мическое разложение $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до $\sim 700^\circ\text{C}$ протекает через большее количество стадий. Согласно данным термического анализа, первая стадия потеря массы завершается примерно при 250°C , что соответствует удалению половины молекулы воды на формульную единицу $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и формированию соединения с брутто-формулой $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$. Ди-

фрактограмма продукта нагрева $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до 300°C имеет существенные отличия от дифрактограммы исходного соединения. В частности, на ней отсутствуют рефлексы при 19.0° , 22.3° , 22.9° , 27.3° , 28.0° , 34.2° , 34.6° , 35.8° , 43.1° 2θ и присутствует ряд новых, и/или положение рефлексов, характерных для исходного соединения, сильно смещено в область больших углов. Такое смещение рефлексов может свидетельствовать об уменьшении расстояния между металл-анионными слоями в структуре гидроортофосфата церия(IV) за счет удаления молекул воды.

При более высоких температурах ($300\text{--}450^\circ\text{C}$), согласно данным термического и рентгенофазового анализа, по всей видимости, реализуется превращение $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5} \rightarrow \alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$, которое завершается примерно при 450°C и носит двухстадийный характер с вероятным образованием промежуточного соединения неустоявшегося состава (о формировании этого соединения свидетельствует ступень на термогравиметрической кривой в районе 350°C). Отметим, что состав и структура соединений $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$ и $\alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$ на настоящий момент также надежно не установлены.

Анализ данных, приведенных на рис. 4, показывает, что дифрактограммы продуктов нагрева гидроортофосфата церия(IV) до температур 450 и 650°C содержат близкие по своему положению рефлексы, указывающие на формирование ряда промежуточных соединений с близким химическим составом, который может быть оценен по данным термогравиметрического анализа. Отметим также, что нагрев до 650 и 710°C приводит к формированию продуктов, имеющих почти идентичные дифрактограммы.

В свою очередь, потеря массы (рис. 2а) в диапазоне температур $450\text{--}710^\circ\text{C}$ наиболее вероятно обусловлена выделением элементарного кислорода [32] и частичным переходом $\text{Ce}(\text{IV})\text{--}\text{Ce}(\text{III})$, при этом могут образовываться промежуточные соединения близкого химического состава. По данным масс-спектроскопического анализа, выделение элементарного кислорода (рис. 3) при нагреве гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ надежно зафиксировано в диапазоне свыше 600°C , и на дифрактограммах продуктов нагрева до 600 и 710°C уже можно наблюдать характеристические рефлексы примеси монацита в диапазоне $26^\circ\text{--}31^\circ$ 2θ (рис. 4).

Изменение структуры в ходе термолитиза гидроортофосфата церия(IV) до температуры 650°C анализировали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр исходного соединения полностью соответствует литературным данным [11, 25, 26]. Все представленные на рис. 5 ИК-спектры характеризуются наличием двух основных полос по-

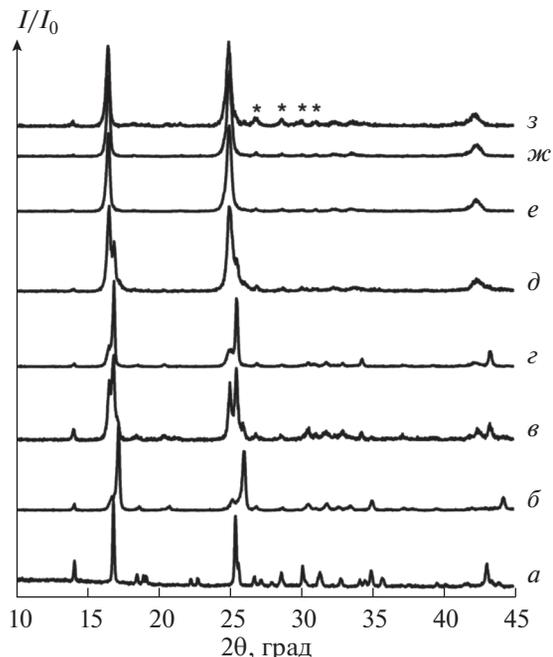


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных в результате термической обработки $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: исходный образец (а), нагрев до температур 300 (б), 450 (в), 500 (г), 600 (д), 650°C (е), 680 (ж) и 710°C (з). Помеченные звездочкой рефлексы отвечают монациту CePO_4 (PDF2 00-032-199).

глошения с разной степенью расщепления в области $1100\text{--}900$ и $650\text{--}440\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона соответственно [33, 34]. В ИК-спектре $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ также присутствуют полосы поглощения молекул воды с максимумами в области $3600\text{--}3300$ и 1610 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям O--H и деформационным колебаниям H--O--H , соответственно. Расщепление полосы $\nu(\text{O--H})$ в ИК-спектре гидроортофосфата церия(IV) предположительно связано с присутствием в этом соединении двух типов гидроксо-групп – в молекулах H_2O и анионах HPO_4^{2-} [35]. Полоса поглощения с максимумом при 1220 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям P--O--H [36–38].

В ИК-спектрах продуктов нагрева до 300°C и выше полоса поглощения с максимумом при 1230 см^{-1} , относится, по-видимому, к колебаниям P=O [39]. В ИК-спектрах продуктов нагрева до 450°C и выше присутствует также характерная для конденсированных фосфатов полоса поглощения в районе 750 см^{-1} , отвечающая колебаниям P--O--P [39, 40].

ИК-спектры продуктов нагрева до 450 и 500°C практически идентичны, что согласуется с дан-

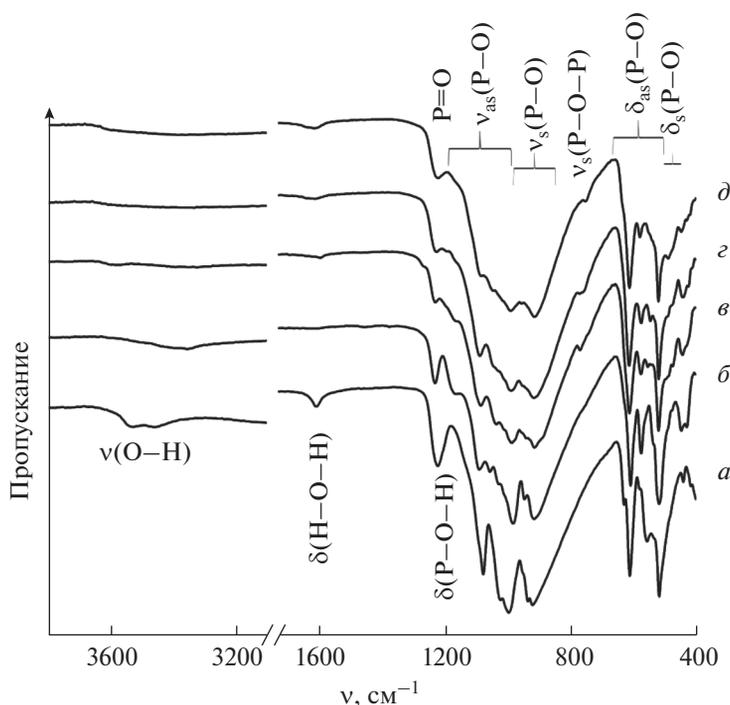


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных в результате термической обработки исходного гидроортофосфата церия(IV) (а) при температурах 300 (б), 450 (в), 500 (г), 650 °С (д).

ными рентгенофазового анализа. При этом сравнение остальных ИК-спектров между собой позволяет выявить определенные различия, заключающиеся в изменении количества полос поглощения, отвечающих за валентные и деформационные колебания PO_4^{3-} , и степени их разрешенности. В частности, в ИК-спектре продукта нагрева $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до 300 °С присутствует большее количество полос поглощения (рис. 5 и табл. 1) по сравнению с исходным соединением, что может быть связано с искажениями геометрии ортофосфат-иона в поле большого многозарядного катиона (церия) [34]. С увеличением температуры нагрева, напротив, наблюдается уменьшение количества полос поглощения, а также степени их разрешенности, что может быть

объяснено совместным присутствием в соответствующих образцах структурных единиц PO_4 и P_2O_7 [41].

Рассмотрим фазовые превращения, происходящие с $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в ходе термолиза при более высоких температурах. В результате нагрева $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до 740 и 770 °С (рис. 6) происходит разложение соединения, предположительно присутствующего в продукте нагрева до 710 °С, с образованием двухфазной смеси пирофосфата церия(IV) (CeP_2O_7) и ортофосфата церия(III) (CePO_4). Нагрев до 900 и 950 °С приводит к исчезновению рефлексов, характерных для CeP_2O_7 . Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 6), при этом происходит разложение пирофосфата церия(IV) по схеме:

Таблица 1. Отнесение частот максимумов полос поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах исходного гидроортофосфата церия(IV) и продуктах его нагрева

t , °С	$\delta(\text{P-O-H})$	P=O	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\delta_{\text{s}}(\text{P-O})$
До нагрева	1220	—	1077, 1021, 999	935, 915	—	627, 610, 554, 515	441
300	—	1230	1160, 1087, 1053, 1025, 985	945, 915	—	610, 573, 515	441, 429
450	—	1230	1160, 1087, 1035, 985	915	770	610, 573, 554, 515	441
500	—	1230	1090, 1050, 985	915	760	610, 573, 547, 515	441
650	—	1230	1085, 1045, 985	915	750	610, 573, 518	486, 450

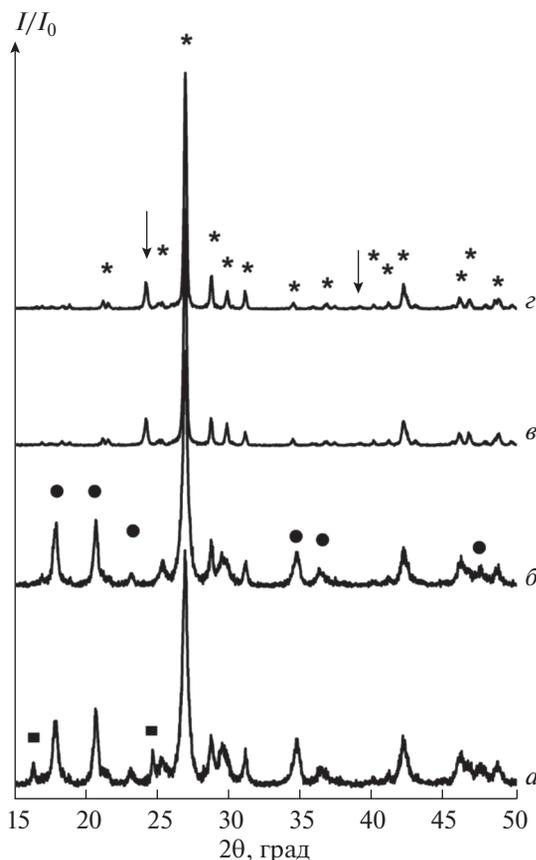
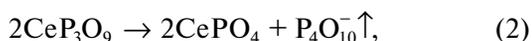


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных в результате нагрева гидроортофосфата церия(IV) до температур 740 (а), 770 (б), 900 (в), 950°C (г). Помеченные рефлексы отвечают (■) продукту нагрева до 710°C, (●) пиррофосфату церия CeP_2O_7 (PDF2 00-016-0584), (↓) триполифосфату церия CeP_3O_9 (PDF2 00-033-0336), (*) монациту CePO_4 (PDF2 00-032-199).



с образованием триполифосфата церия(III) и ортофосфата церия(III). Сопоставление данных термического и рентгенофазового анализа указывает на то, что мольное соотношение фаз CeP_3O_9 : CePO_4 в продукте нагрева до 950°C составляет 1 : 3.

Нагрев гидроортофосфата церия(IV) до 1200°C приводит к формированию однофазного монацита (PDF2 00-032-199). Таким образом, триполифосфат церия, формирующийся в результате протекания реакции (1), разлагается с образованием ортофосфата церия(III) по реакции:



что согласуется с данными [42, 43].

По данным растровой электронной микроскопии, фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ имеет пластинчатую морфологию (рис. 7), что согласуется с результатами [23, 26, 29]. В ходе нагрева

$\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до 300 и 450°C не наблюдается видимых изменений микроструктуры: полученные образцы состоят из частиц пластинчатой формы. При нагреве до 710°C однородность структуры пластинчатых кристаллов нарушается. При дальнейшем увеличении температуры нагрева до 900°C пластинки приобретают зернистую структуру с размером зерен около 100 нм. Термическая обработка при 1200°C приводит к существенному увеличению размера зерен (~500–1000 нм) и образованию ажурных пластинчатых агрегатов. Стоит особо отметить, что пластинчатая структура исходных кристаллов сохраняется для всех продуктов нагрева, что иллюстрирует эффект наследования морфологии в ходе протекания топохимических реакций.

Отметим, что сохранение структурного мотива и наследование микроструктуры в ходе термолиза было отмечено и для других ортофосфатов церия(IV) [11, 15]. По всей видимости, структуры ортофосфатов четырехвалентного церия являются достаточно устойчивыми при нагреве до температур 500–600°C и не разрушаются при удалении воды. Коллапс структур и образование монацита происходят только при переходе $\text{Ce}(\text{IV})$ – $\text{Ce}(\text{III})$, сопровождающемся выделением газообразного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен детальный анализ процесса термического разложения гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в диапазоне температур 300–1200°C с использованием комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа. Установлено, что термолиз указанного соединения до температур около 700°C протекает как минимум в 5 стадий и сопровождается образованием ряда промежуточных соединений неустойчивого состава, структура которых, вероятно, является искаженной структурой исходного соединения, $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Показано, что при температурах около 600°C происходит выделение кислорода и наблюдается частичный переход церия(IV) в церий(III). Высокотемпературные стадии термолиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ сопровождаются формированием промежуточных фаз – пиррофосфата церия(IV) и триполифосфата церия(III) – с образованием при 1200°C однофазного CePO_4 . Показан эффект наследования микроструктуры порошков в ходе термолиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ до температур 1200°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

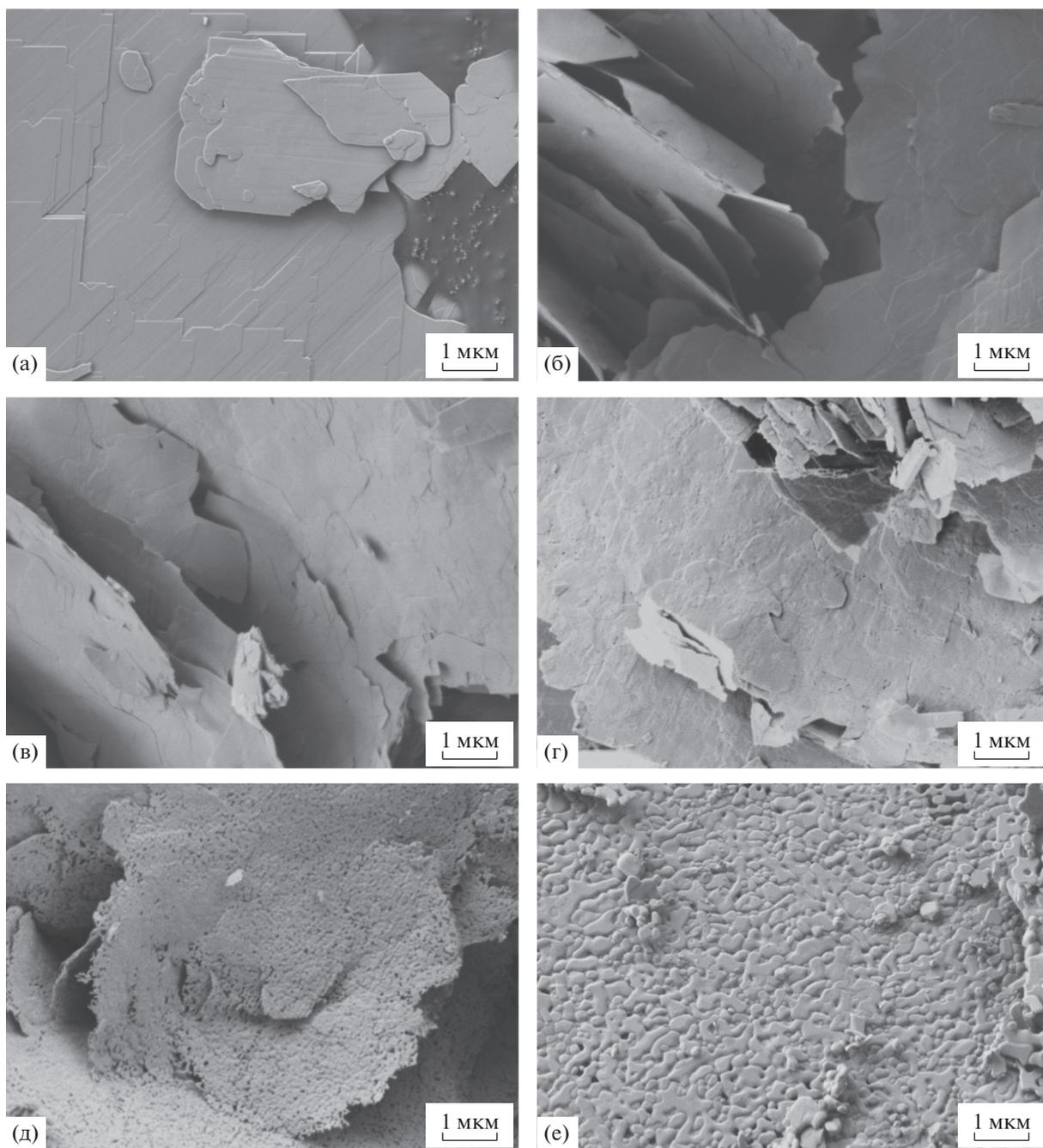


Рис. 7. Микрофотографии образцов, полученных нагревом $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (а) до температур 300 (б), 450 (в), 710 (г), 900 (д), 1200°C (е).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / Ed. Atwood D.A. Chichester: Wiley, 2012. 624 p.
2. *Sharma S.K., Behm T., Köhler T. et al.* // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 593. <https://doi.org/10.3390/cryst10070593>
3. *Prokop K., Guzik M., Guyot Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 26350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.169>
4. *Gai S., Li C., Yang P. et al.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 2343. <https://doi.org/10.1021/cr4001594>
5. *Shen J., Suna L.-D., Yan C.-H.* // *Dalton Trans.* 2008. V. 42. P. 5687. <https://doi.org/10.1039/B805306E>

6. Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K. // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. P. 389. http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh_7_2010/Art%2006.pdf
7. Tananaev I.V. // XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry. 1974. P. 75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70578-3.50007-5>
8. Mašin V., Doležal J. // Analyt. Chim. Acta. 1978. V. 101. P. 413. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93377-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93377-X)
9. Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10970. <https://doi.org/10.1021/ja0710297>
10. Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 980. <https://doi.org/10.1039/C5DT03288A>
11. Shekunova T.O., Istomin S.Ya., Mironov A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
12. Lai Y., Chang Y., Wong T. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13639. <https://doi.org/10.1021/ic402208s>
13. Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. P. 100. <https://doi.org/10.1107/S0108270106044519>
14. Yu R., Wang D., Takei T. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. P. 180. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072>
15. Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
16. Hartley W.N. // J. Chem. Soc. 1882. V. 41. P. 202. <https://doi.org/10.1039/CT8824100202>
17. Larsen E., Cilley W.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 287. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80092-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80092-2)
18. Alberti G., Constantino U., Gregorio F.D. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 295. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80093-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80093-4)
19. Barboux P., Morineau R., Livage J. // Solid State Ionics. 1988. V. 27. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90213-5)
20. Herman R.G., Clearfield A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1697. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80301-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80301-0)
21. Rajesh K., Mukundan P., Pillai P.K. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2700. <https://doi.org/10.1021/cm0499139>
22. König K.-H., Meyn E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 1153. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80101-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80101-5)
23. Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
24. Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>
25. Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
26. Brandel V., Clavier N., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 1054. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
27. Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al. // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 672. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
28. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012>
29. Sato T., Li R., Sato C. et al. // Phosphorus Res. Bull., 2007. V. 21. P. 44. <https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
30. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.E. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. P. 43. <https://doi.org/10.1134/S0020168510010103>
31. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
32. Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J. et al. // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. P. 57. <https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57>
33. Clavier N., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 205. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.016>
34. Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1219. <https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
35. Hadrich A., Lautié A., Mhiri T. et al. // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00100-X)
36. Brandel V., Dacheux N., Genet M. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 159. P. 139. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9143>
37. Brandel V., Dacheux N., Pichot E. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 345. <https://doi.org/10.1021/cm970513d>
38. Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R. // Biophys. J. 1991. V. 60. P. 786. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82113-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0)
39. Garcia-lodeiro I., Irisawa K., Jin F. et al. // Cem. Concr. Res. 2018. V. 109. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.019>
40. Tomaz A.F., Sobral de Carvalho S.M., Barbosa R.C. et al. // Materials. 2018. V. 11. P. 2051. <https://doi.org/10.3390/ma1102051>
41. Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 2225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.06.011>
42. Hirai H., Masui T., Imanaka N. et al. // J. Alloys Compd. 2004. V. 374. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.069>
43. Masui T., Hirai H., Imanaka N. et al. // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 198. P. 364. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306623>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.73+546.77

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ
ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР CoMoO_4

© 2021 г. Т. Л. Симоненко^{а, *}, В. А. Бочарова^{а, b}, Н. П. Симоненко^а,
Е. П. Симоненко^а, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (государственный университет),
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

При комбинации программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов и гидротермального метода изучен процесс формирования анизотропных наноструктур состава CoMoO_4 . Исследовано термическое поведение, фазовый состав и особенности микроструктуры полученного нанопорошка. С помощью комплекса физико-химических методов анализа показано, что предложенные условия синтеза позволяют формировать однофазный нанодисперсный (средний размер ОКР $\sim 30 \pm 3$ нм) оксид с моноклинной структурой типа шпинели (пр. гр. $C2/m$), не содержащий примесных включений.

Ключевые слова: программируемое осаждение, нанопорошок, иерархические структуры, молибдат кобальта, шпинель, CoMoO_4 , суперконденсаторы

DOI: 10.31857/S0044457X21110179

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день обеспечение устойчивого энергоснабжения является одной из ключевых стратегий развития мировой энергетики [1, 2]. Экспоненциальный рост энергопотребления обуславливает необходимость поиска и разработки эффективных технологий и устройств преобразования, передачи и хранения энергии [3–5]. Одним из наиболее перспективных типов энергонакопителей в данном контексте являются суперконденсаторы (электрохимические конденсаторы), которые благодаря ряду преимуществ, в частности высокой скорости заряда–разряда (вплоть до нескольких секунд) даже при отрицательных температурах, высокой удельной мощности и циклической стабильности, могут эффективно конкурировать с литий-ионными аккумуляторами и другими устройствами хранения электроэнергии [6–8]. При этом суперконденсаторы с псевдоемкостным эффектом (псевдоконденсаторы), в которых в процессе заряда–разряда протекают обратимые окислительно-восстановительные (фарадеевские) реакции в тонких адсорбционных моно- и полимолекулярных слоях на границах электрод–электролит, демонстрируют значительно более высокую удельную емкость по сравнению с аналогами, работающими

по принципу двойного электрического слоя [9, 10]. Основными факторами, которые необходимо учитывать при поиске материалов электродов данных устройств, являются высокие удельные значения электропроводности, емкости, площади поверхности, а также их циклическая стабильность и низкая стоимость [11–13]. Среди перспективных кандидатов на роль электродного материала псевдоконденсаторов значительное внимание привлекают молибдаты металлов с общей формулой AMoO_4 , сочетающие высокую окислительно-восстановительную активность, электропроводность ($\sim 1.13 \times 10^{-4}$ См/см при 300 К), а также термическую и механическую стойкость [14]. Известно также, что функциональные характеристики материалов определяются не только их химическим составом и дисперсностью, но и микроструктурой [15, 16]. В последние годы наблюдается активный рост интереса научного сообщества к изучению подходов к формированию наноматериалов различного типа (в первую очередь 0D и 2D) с иерархически организованной микроструктурой (в том числе состоящих из анизотропно ориентированных частиц), что, как правило, приводит к существенному улучшению их целевых характеристик. Так,

в работах [17, 18] было показано, что получение активного материала электродов в виде одномерных иерархических структур (наностержней [19–22], нановолокон [23–26], нанотрубок [27–30], нанопроволок [31–34], нанолистов [35, 36], микросфер [35–39] и т.п.) позволяет повышать электропроводность самого электрода, а также создавать суперконденсаторы с высокой емкостью и удельной мощностью. По результатам сравнительного анализа литературы, одним из наиболее эффективных и удобных методов формирования подобных наноструктур является гидротермальный синтез, позволяющий формировать наиболее широкий спектр различных вариантов микроstructures [40–42]. Благодаря варьированию типа растворителя, осадителя, температуры, давления и длительности процесса термообработки, а также концентрации реагентов можно тонко контролировать тип микроstructures, в частности форму и степень агрегации частиц, дисперсность, степень упорядоченности кристаллической структуры формируемых материалов. В свою очередь это дает возможность осуществлять направленный дизайн целевых микроstructuresных и функциональных характеристик получаемых наноматериалов. В настоящей работе с целью осуществления контролируемой начальной ступени синтеза (формирования зародышей дисперсной фазы) дополнительно предлагается использовать метод программируемого соосаждения гидроксидов металлов, который позволяет тонко варьировать параметры синтеза – осуществлять непрерывную или дискретную подачу осадителя к раствору металлосодержащих реагентов в широком диапазоне скоростей и объемов, а также автоматически изменять скорость подачи по мере приближения к точке эквивалентности или заданному значению pH, обеспечивая получение целевых продуктов с заданной дисперсностью и микроstructureй.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процесса формирования иерархически организованных структур CoMoO_4 при сочетании программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов и гидротермальной обработки, а также изучение термического поведения, фазового состава и микроstructureных особенностей полученного нанопорошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанопорошка состава CoMoO_4 проводили в соответствии со следующей схемой. С помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 при непрерывном перемешивании проводили автоматическую дозированную подачу водного раствора гидрата аммиака в водный раствор солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 моль/л) до до-

стижения pH 7. Далее полученную реакционную систему переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой и подвергали гидротермальной обработке при температуре 160°C в течение 2 ч, после чего происходило естественное охлаждение до 25°C . Образовавшуюся в ходе синтеза дисперсную фазу отделяли и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, а затем проводили сушку при 100°C в течение 3 ч. На следующем этапе была проведена термообработка полученного порошка в токе аргона в процессе синхронного термического анализа (400°C , 1 ч, аргон).

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ порошков, полученных в результате гидротермального синтеза и последующей сушки при 100°C , проводили с использованием термоанализатора SDT Q-600 (контролируемый нагрев в Al_2O_3 -тиглях в интервале температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин с последующей выдержкой при 400°C в течение 1 ч в токе аргона, скорость потока газа составляла 250 мл/мин, масса навески – 8.57 мг).

Для записи ИК-спектров пропускания порошков готовили их суспензии в вазелиновом масле и в виде пленки наносили на стекла КВг. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение 1 см^{-1}) с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40\text{ кэВ}$, $I = 40\text{ мА}$, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, разрешение 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроstructureу и элементный состав порошка изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микроспектральным анализатором Oxford Instruments X-MAX 80. Форму и размер образовавшихся оксидных частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа продукта гидротермального синтеза, прошедшего сушку при 100°C (рис. 1), присутствуют две основные ступени потери массы в диапазоне температур $20\text{--}170$ (1.9%) и $170\text{--}400^\circ\text{C}$ (4%), связанные с удалением абсорбированных и структурно связанных молекул воды. На первой ступени потери массы, сопровождающейся эндоэффектами с минимумами

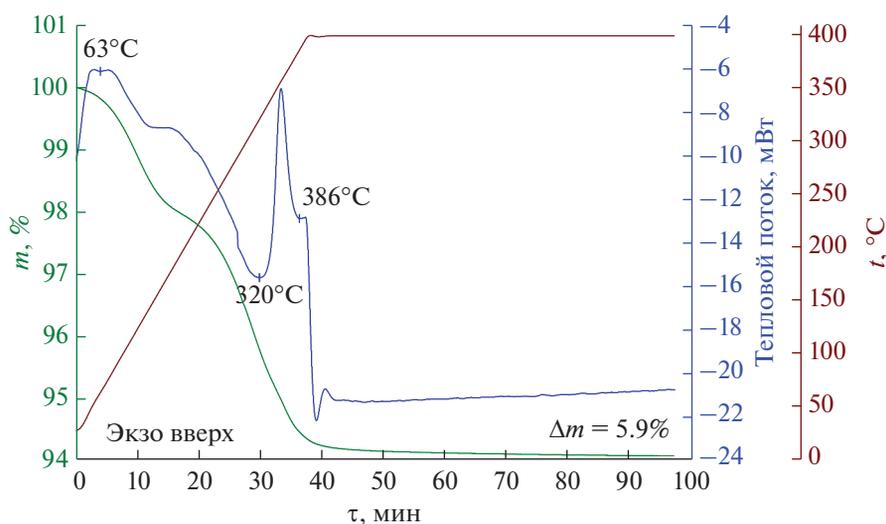


Рис. 1. Кривые ТГА (зеленая) и ДСК (синяя) продуктов гидротермального синтеза CoMoO_4 в токе аргона; красная кривая отражает режим нагрева.

около 63 и 160°C, происходит обратимый процесс дегидратации с удалением абсорбированных на поверхности порошка молекул воды, тогда как вторая ступень потери массы связана с необратимым процессом удаления структурно связанных молекул воды и фазовым переходом $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\beta\text{-CoMoO}_4$ [43, 44]. В ходе выдержки при 400°C масса порошка изменяется незначительно, а итоговая потеря массы составляет 5.9%.

Результаты ИК-спектроскопии полученного оксидного нанопорошка состава CoMoO_4 (рис. 2) подтверждают, что при проведении термической обработки в токе аргона происходит постепенное формирование целевого продукта, о чем свидетельствуют характеристические полосы поглощения с максимумами при 954, 836, 783 и 722 cm^{-1} , а также узкая полоса при 418 cm^{-1} , соответствующие колебаниям связей Co-O и Mo-O [45]. Кроме того, после термообработки при 400°C практически полностью исчезают полосы поглощения с максимумами при 3493 cm^{-1} (валентные колебания OH- групп) и 1610 cm^{-1} (деформационные колебания NOH), относящиеся к молекулам абсорбированной воды в структуре порошка.

По данным РФА (рис. 3), в ходе гидротермальной обработки с последующей сушкой при 100°C формируется кристаллический гидрат состава $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а последующая термообработка при 400°C приводит к образованию однофазного целевого оксида с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. $C2/m$, JCPDS №21-0868). Средний размер ОКР после проведения термической обработки для порошка CoMoO_4 составил 30 ± 3 нм. Как видно из рентгенограммы полученного оксидного нанопорошка, он не содержит кристал-

лических примесей исходных реагентов, а также каких-либо промежуточных или побочных продуктов.

Результаты растровой (рис. 4) и просвечивающей (рис. 5) электронной микроскопии полученного в ходе термообработки при 400°C порошка свидетельствуют об однородной морфологии материала и формировании иерархически организованных частиц, представляющих собой вытянутые одномерные слоистые наноструктуры со средним диаметром ~ 250 нм (отношение длины к диаметру ~ 10), состоящие из наностержней диаметром ~ 10 нм. С учетом результатов рентгенофазового анализа и проведенной оценки среднего размера ОКР можно предположить, что сформированные анизотропные образования состоят из

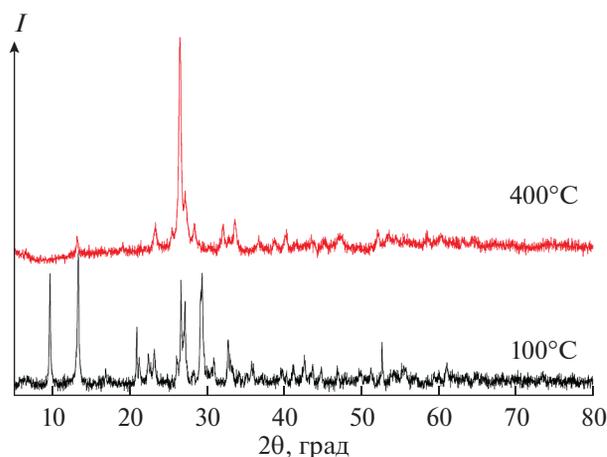


Рис. 2. Рентгенограммы полученных гидротермальным методом нанопорошков CoMoO_4 после сушки при 100°C и термообработки в токе аргона при 400°C.

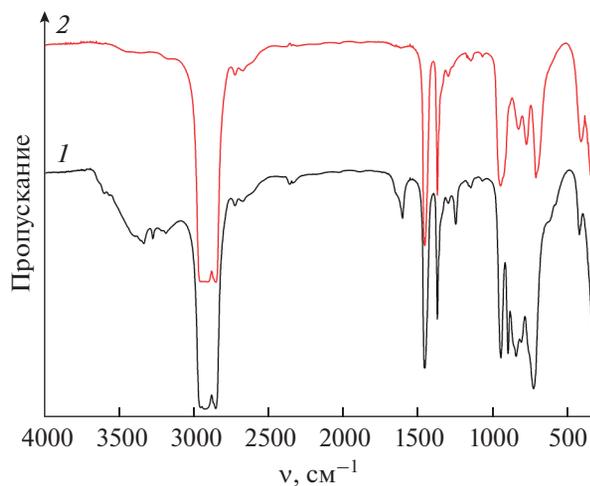


Рис. 3. ИК-спектры нанопорошков, полученных с помощью гидротермального синтеза, после сушки при 100°C (1) и последующей термообработки при 400°C в токе аргона (2).

монокристаллических наностержней, организуемых в более крупные одномерные частицы. Изучение микроструктуры порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа также подтверждают формирование однородного продукта целевого состава.

Таким образом, было показано, что при совмещении метода программируемого совместного осаждения и гидротермальной обработки формируются слоистые иерархически организованные одномерные наноструктуры состава CoMoO_4 с моноклинной структурой шпинели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования иерархически организованных наноструктур состава CoMoO_4 с последовательным использованием методов про-

граммируемого совместного осаждения и гидротермальной обработки. Показано, что в ходе гидротермальной обработки образуется кристаллический гидрат состава $\text{CoMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а последующая термообработка при 400°C приводит к образованию однофазного оксида с моноклинной структурой шпинели (пр. гр. $C2/m$) и средним размером ОКР $\sim 30 \pm 3$ нм.

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, полученный в ходе термообработки при 400°C порошок характеризуется однородной морфологией и состоит из иерархически организованных частиц, представляющих собой вытянутые одномерные слоистые наноструктуры со средним диаметром ~ 250 нм (отношение длины к диаметру ~ 10), состоящие из наностержней диаметром ~ 10 нм. Сформированные анизотропные образования состоят из монокристаллических наностержней, организующихся в более крупные одномерные частицы.

Разработанный подход к получению оксидного нанопорошка состава CoMoO_4 можно рекомендовать для последующего формирования на его основе планарных наноматериалов для альтернативной энергетики (в частности, при разработке суперконденсаторов) с использованием печатных технологий (микроэкструзионная печать и др.).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1, в части синтеза наноструктур состава CoMoO_4) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (в части изучения микроструктурных характеристик полученного нанопорошка). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

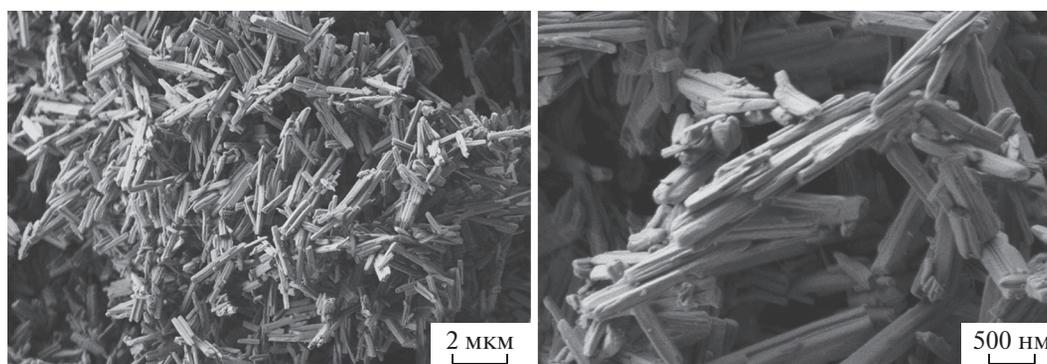


Рис. 4. Микроструктура порошка CoMoO_4 после термообработки в аргоне при 400°C (по данным РЭМ).

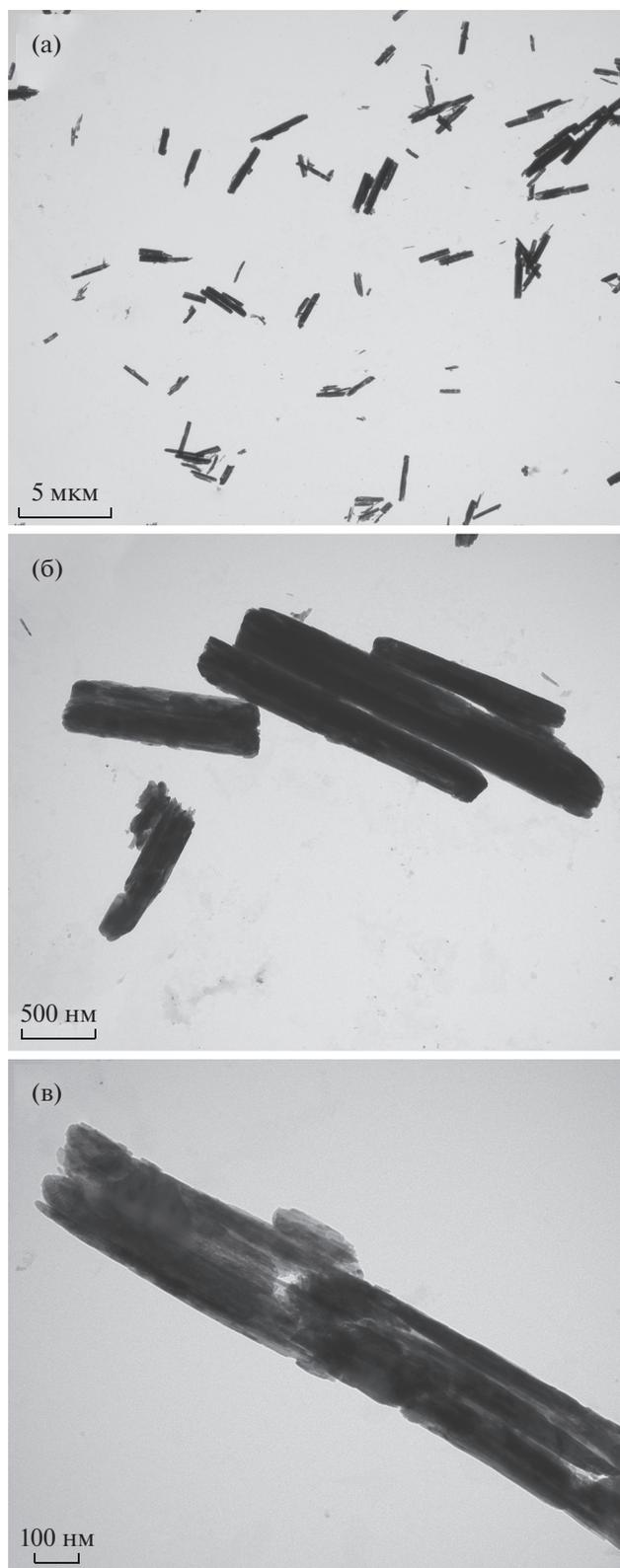


Рис. 5. Микроструктура порошка CoMoO_4 после термообработки в аргоне при 400°C (по данным ПЭМ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michaelides E.E.* Alternative Energy Sources. Berlin: Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20951-2>
2. IEA (2019). World Energy Outlook IEA. Paris, 2019. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
3. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al.* // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 5. P. 505. <https://doi.org/10.1134/S1087659616050060>
4. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
5. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
6. *Zhou S., Wang S., Zhou S. et al.* // Nanoscale. 2020. T. 12. P. 8934. <https://doi.org/10.1039/D0NR01152E>
7. *Liuting G., Miao X.U., Renping M.A. et al.* // Sci. China Technol. Sci. 2020. T. 63. P. 1470.
8. *Shao Y., El-kady M.F., Sun J. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9233. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
9. *Zhang H., Ye K., Huang X. et al.* // J. Power Sources. 2017. T. 338. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.078>
10. *Liu B.J., Buchholz D.B., Chang R.P.H. et al.* // Adv. Mater. 2010. T. 22. P. 2333. <https://doi.org/10.1002/adma.200903761>
11. *Augustyn V., Simon P., Dunn B.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1597. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>
12. *Burke A.* // J. Power Sources. 2000. V. 91. № 1. P. 37. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
13. *Simon P., Gogotsi Y.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 11. P. 845. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
14. *Hu X., Zhang W., Liu X. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2376. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
15. *Harichandran G., Radha S., Yesuraj J. et al.* // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. № 8. P. 627. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04748-7>
16. *Guo D., Guan Z., Hu D. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 18. P. 10965. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05945-8>
17. *Li Y., Fu Z.-Y., Su B.-L.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. № 22. P. 4634. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200591>
18. *Yuan C., Zhang X., Su L. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 32. P. 5772. <https://doi.org/10.1039/b902221j>
19. *Mao X., Wang Y., Xiang C. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 844. P. 156133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156133>

20. Denis D.K., Sun X., Zhang J. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3955.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00353>
21. Wang L., Cui X., Gong L. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 11. P. 3898.
<https://doi.org/10.1039/c7nr00178a>
22. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 459.
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
23. Xu Z., Deng W., Wang X. // Electrochem. Energy Rev. 2021. V. 4. № 2. P. 269.
<https://doi.org/10.1007/s41918-021-00094-7>
24. Sudheendra Budhiraju V., Sharma A., Sivakumar S. // ChemElectroChem. 2017. V. 4. № 12. P. 3331.
<https://doi.org/10.1002/celec.201700503>
25. Mukhiya T., Tiwari A.P., Chhetri K. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. P. 129679.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129679>
26. Pochai C., Sriprachubwong C., Sodtipinta J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 583. P. 734.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.045>
27. Park C., Kim T., Samuel E.P. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 506. P. 230142.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230142>
28. Hareesh K., Rondiya S.R., Dzade N.Y. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2021. V. 6. № 2. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.03.001>
29. Dulyaseree P., Wongwiriyapan W. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1835. № 1. P. 012106.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1835/1/012106>
30. Sun C., Sun L., Fan K. et al. // Dalton Trans. 2021. T. 50. P. 9283.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01217G>
31. Sun Y., Sun X., Zhang J. et al. // Sustain. Energy Fuels. 2021. T. 5. P. 3918.
<https://doi.org/10.1039/D1SE00636C>
32. Tao B., Li J., Miao F. et al. // Ionics (Kiel). 2021.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04129-3>
33. Zhang T., Wang R., Xiao J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 602. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.011>
34. Shi Z., Wei S., Zuo H. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. P. 160627.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160627>
35. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
36. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1304.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090181>
37. Safari M., Mazloom J. // J. Solid State Electrochem. 2021. T. 25. P. 2189.
<https://doi.org/10.1007/s10008-021-04989-9>
38. Isacfranklin M., Yuvakkumar R., Ravi G. et al. // JOM. 2021. V. 73. № 5. P. 1546.
<https://doi.org/10.1007/s11837-020-04525-6>
39. Yue X., Hu R., Zhu D. et al. // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 22. P. 100871.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100871>
40. Thompson K., Choi J., Neupane D. et al. // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 421. P. 127435.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127435>
41. Liu H., Zhang M., Song Z. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. P. 160660.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160660>
42. Zhang Y., Hu J., Zhang C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 8. P. 5060.
<https://doi.org/10.1039/D0TA08983D>
43. Eda K., Uno Y., Nagai N. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 9. P. 2791.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.014>
44. Blanco-Gutierrez V., Demourgues A., Gaudon M. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 37. P. 13622.
<https://doi.org/10.1039/c3dt51656c>
45. Mandal M., Ghosh D., Giri S. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 58. P. 30832.
<https://doi.org/10.1039/C4RA03399J>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ 4,4'-ДИПИРИДИЛА И ЦИМАНТРЕНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) В ПРИСУТСТВИИ N-ДОНОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ДЕНТАТНОСТИ

© 2021 г. М. А. Уварова^а, С. Е. Нефедов^{а, *}^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 19.04.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Установлено, что реакции суспензии 1D-координационных полимеров (КП) $\{(\mu\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2[\eta^2\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n$ и $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[(\text{OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2[\text{O(H)Me}]_2\}_n$ (где $\text{dipy} = 4,4'\text{-dipy}$) с монодентатными пиразолом (Hrz) и 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) при кипячении в CH_2Cl_2 приводят соответственно к образованию 1D-КП $\{(\mu\text{-dipy})\text{Mn}[(\text{OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2(\text{Hrz})_2\}_n$ (**1**) и $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[\eta^2\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3][(\text{OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3](\text{Hdmpz}) \cdot \text{Hdmpz}\}_n$ (**2**). В исходном полимере марганца(II) происходит разрушение биядерного фрагмента с координацией в **1** двух молекул Hrz с атомом металла, а в случае кобальта(II) две молекулы спирта замещаются на молекулу Hdmpz и один из анионов становится η^2 -координированным. В результате реакции исходного КП кобальта(II) с 1,10-фенантролином (Phen), содержащим молекулу воды, образуется биядерный комплекс $\text{Co}_2[(\text{OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_4(\text{Phen})_2(\mu\text{-dipy})(\text{OH})_2$ (**3**). Синтезированные соединения **1–3** изучены методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: синтез, координационные полимеры, 4,4'-дипиридил, цимантренат-анион, пиразол, 3,5-диметилпиразол, 1,10-фенантролин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21110210

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения фиксации и превращений различных молекул, их разделения, сорбции, анализа газов, катализа и других процессов используются стабильные координационные полимеры (КП), построенные на функционализированных би-, полиядерных карбоксилатах 3d-металлов, причем их размерность может увеличиваться за счет добавления бидентатного N-донорного 4,4'-дипиридила (dipy) [1–5].

В отличие от них простейшие полимеры металлов, образованные координационными донорно-акцепторными связями с двумя противоположными атомами азота в дипиридиле, существуют, скорее всего, только в монокристаллическом состоянии. Однако неожиданной особенностью поведения КП 3d-металлов на основе металлоорганической цимантренкарбоновой кислоты и dipy является их умеренная растворимость в хлорорганических растворителях и хорошая растворимость в полярных координирующих растворителях (ТГФ, MeCN, спирты) [6, 7]. Эта особенность позволяет изучать простейшие процессы координации донорных молекул и деградации полимеров и по

возможности переносить полученные представления на процессы, происходящие в стабильных классических КП.

Ранее обнаружено, что реакции аддуктов цимантренатов кобальта(II) и марганца(II) $\text{M}[(\text{OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2[\text{O(H)Me}]_4$ с дипиридилем в MeOH приводят к образованию 1D-КП $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[\mu\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2[\text{O(H)Me}]_2\}_n$ с геометрией “линия” и $\{(\mu\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2[\eta^2\text{-(OOC-C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_3]_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n$ с геометрией “обычная лестница” [6, 7]. В итоге в полимере кобальта присутствуют две лабильные молекулы спирта, способные после удаления в ходе реакции давать две вакантные орбитали, а КП марганца содержит димер, в котором периферийные η^2 -анионы могут открывать координационные места.

Необходимо отметить, что процессы фиксации и каталитических превращений простейших молекул, таких как N_2 , CO_2 и др., в КП вызывают в последнее время повышенный интерес [8–13].

В настоящей работе сообщается о реакциях полимеров цимантренатов кобальта(II) и марганца(II)

ца(II) с монодентатными пиразолами – пятичленными гетероциклами, имеющими в своем составе двухэлектронодонорный пиридиновый атом азота, и бидентатным 1,10-фенантролином (Phen) в хлористом метиле. В статье обсуждается строение конечных продуктов реакций на основании данных рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные полимеры $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_2\}_n$ и $\{(\mu\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\eta^2\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n$ получали согласно методикам, приведенным в [6, 7].

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin–Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале частот 400–4000 cm^{-1} .

Рентгеноструктурные исследования кристаллов 1–3 проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo , графитовый монохроматор, ω -сканирование).

Уточнение структур выполнено с использованием программы комплекса программ SHELXTL PLUS (PC-версия) [14–17].

Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1, основные геометрические параметры изученных комплексов – в табл. 2–4. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2075904–2075906).

Рентгеноструктурные исследования полимеров выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Синтез комплексов

Синтез $\{(\mu\text{-dipy})\text{Mn}[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2(\text{Hpz})_2\}_n$ (1). К суспензии 0.1 г (0.07 ммоль) полимера $\{(\mu\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\eta^2\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n$ в 10 мл дихлорметана добавляли 0.02 г (0.28 ммоль) пиразола и кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником в токе аргона. К полученному прозрачному бесцветному раствору добавляли 2 мл гексана и выдерживали в холодильнике при 5°C в течение 2 сут. Образовавшиеся кристаллы отделяли от ма-

точного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 75% (0.09 г).

	C	H	N
Найдено, %:	48.25;	2.48;	10.12.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{10}$			
вычислено, %:	48.53;	2.88;	9.99.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3303 сл., 3145 сл., 2613 сл., 2012 с., 1950 с., 1910 с., 1565 с., 1525 ср., 1474 с., 1385 с., 1353 с., 1258 сл., 1276 сл., 1197 сл., 1146 сл., 1123 ср., 1057 с, 1045 с., 929 с., 909 ср., 849 с., 837 ср., 803 ср, 772 с., 664 с, 627 с., 605 с., 542 с., 490 ср., 461 ср.

Синтез $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[\eta^2\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3][(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Hdmpz}) \cdot \text{Hdmpz}\}_n$ (2). К суспензии 0.1 г (0.13 ммоль) полимера $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[(\mu\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_2\}_n$ в 10 мл дихлорметана добавляли 0.025 г (0.26 ммоль) 3,5-диметилпиразола и кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником в токе аргона. К полученному раствору добавляли 2 мл гексана. Образовавшиеся через сутки в холодильнике (5°C) красно-фиолетовые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили в токе аргона. Выход 80% (0.93 г).

	C	H	N
Найдено, %:	50.10;	3.84;	9.76.
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{CoMn}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$			
вычислено, %:	50.63;	3.58;	9.32.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3223 сл., 3148 сл., 2870 сл., 2021 с., 1933 с., 1920 с., 1848 сл., 1606 сл., 1555 ср., 1486 ср., 1472 ср., 1414 ср., 1391 с., 1360 ср., 1301 ср., 1217 сл., 1195 сл., 1059 сл., 1077 сл., 1039 ср., 1023 ср., 1000 сл., 921 сл., 874 сл., 839 ср., 799 с., 781 с., 815 с., 736 сл., 666 с., 628 с., 558 сл., 541 ср., 522 сл., 455 ср., 422 сл.

Синтез $\text{Co}_2[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_4(\text{Phen})_2(\mu\text{-dipy})(\text{OH})_2$ (3). К раствору 0.1 г (0.13 ммоль) монокристаллов полимера $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[(\mu\text{-}(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_2\}_n$ в 15 мл метанола добавляли 0.025 г (0.13 ммоль) 1,10-Phen \cdot H_2O и перемешивали в течение 1 ч в атмосфере аргона. Полученный оранжевый раствор концентрировали до ~7 мл и выдерживали в течение суток в холодильнике при 5°C. Образовавшиеся кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали гексаном и сушили в токе аргона. Выход 68% (0.073 г).

	C	H	N
Найдено, %:	50.37;	2.64;	4.88.
Для $\text{C}_{70}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{N}_6\text{O}_{22}$			
вычислено, %:	50.68;	2.67;	5.07.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов 1–3

Параметр	1	2	3
CCDC	2072350	2072351	2072352
Брутто-формула	$C_{34}H_{24}Mn_3N_6O_{10}$	$C_{38}H_{32}CoMn_2N_6O_{10}$	$C_{70}H_{44}Co_2Mn_4N_6O_{22}$
М. м.	841.41	901.55	1658.73
Цвет	Розовый	Красно-фиолетовый	Оранжевый
T , К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , Å	8.0964(13)	11.291(11)	7.5298(9)
b , Å	10.4250(16)	11.367(11)	14.6893(18)
c , Å	11.4565(18)	15.904(13)	16.628(2)
α , град	85.330(2)	105.19(2)	74.580(2)
β , град	71.698(2)	106.56(2)	82.276(2)
γ , град	69.800(2)	93.49(2)	79.389(2)
V , Å ³	861.2(2)	1868(3)	1735.5(4)
Z	1	2	1
$d_{\text{расч}}$, мг/м ³	1.622	1.603	1.587
ρ , мм ⁻¹	1.151	1.172	1.254
$F(000)$	425	918	836
Размеры кристалла, мм	0.26 × 0.24 × 0.22	0.18 × 0.16 × 0.14	0.24 × 0.22 × 0.20
θ -область сканирования, град	2.76–30.00	1.99–25.00	2.55–28.00
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13,$ $-18 \leq l \leq 18$	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 19,$ $-21 \leq l \leq 21$
Число отражений	10106	12515	17685
Число независимых отражений	4941 [$R(\text{int}) = 0.0257$]	6510 [$R(\text{int}) = 0.1959$]	8286 [$R(\text{int}) = 0.0234$]
$GOOF$	1.055	0.842	1.293
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0454, wR2 = 0.1248$	$R1 = 0.1027, wR2 = 0.1738$	$R1 = 0.0733, wR2 = 0.2041$
R (по всем рефлексам)	$R1 = 0.0518, wR2 = 0.1316$	$R1 = 0.3236, wR2 = 0.261$	$R1 = 0.0831, wR2 = 0.2141$
max/min пики электронной плотности, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.608 и -1.233	0.783 и -0.897	2.551 и -1.751

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

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Mn(1)–O(1)#1	2.1845(15)	Mn(1)–O(1)	2.1845(15)
Mn(1)–N(1)#1	2.2416(16)	Mn(1)–N(1)	2.2416(16)
Mn(1)–N(3)#1	2.3295(16)	Mn(1)–N(3)	2.3295(16)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)#1Mn(1)O(1)	180.0	O(1)#1Mn(1)N(1)#1	94.57(6)
O(1)Mn(1)N(1)#1	85.43(6)	O(1)#1Mn(1)N(1)	85.43(6)
O(1)Mn(1)N(1)	94.57(6)	N(1)#1Mn(1)N(1)	179.999(1)
O(1)#1Mn(1)N(3)#1	90.99(6)	O(1)Mn(1)N(3)#1	89.01(6)
N(1)#1Mn(1)N(3)#1	87.71(6)	N(1)Mn(1)N(3)#1	92.29(6)
O(1)#1Mn(1)N(3)	89.01(6)	O(1)Mn(1)N(3)	90.99(6)
N(1)#1Mn(1)N(3)	92.29(6)	N(1)Mn(1)N(3)	87.71(6)

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

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

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–O(1)	2.002(10)	Co(1)–N(1)	2.040(13)
Co(1)–N(3)	2.138(13)	Co(1)–O(7)	2.150(10)
Co(1)–N(4)#1	2.167(14)	Co(1)–O(6)	2.175(11)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Co(1)N(1)	105.9(5)	O(1)Co(1)N(3)	85.2(4)
N(1)Co(1)N(3)	94.2(5)	O(1)Co(1)O(7)	92.7(4)
N(1)Co(1)O(7)	160.4(4)	N(3)Co(1)O(7)	93.4(4)
O(1)Co(1)N(4)#1	93.7(4)	N(1)Co(1)N(4)#1	87.3(5)
N(3)Co(1)N(4)#1	178.3(5)	O(7)Co(1)N(4)#1	85.3(4)
O(1)Co(1)O(6)	152.7(4)	N(1)Co(1)O(6)	101.1(5)
N(3)Co(1)O(6)	88.9(4)	O(7)Co(1)O(6)	61.0(4)

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

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

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–O(1)	2.065(3)	Co(1)–O(3)	2.101(3)
Co(1)–N(2)	2.146(4)	Co(1)–O(11)	2.151(4)
Co(1)–N(3)	2.154(4)	Co(1)–N(1)	2.162(4)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Co(1)O(3)	95.91(14)	O(1)Co(1)N(2)	172.34(15)
O(3)Co(1)N(2)	91.69(15)	O(1)Co(1)O(11)	90.74(15)
O(3)Co(1)O(11)	92.35(15)	N(2)Co(1)O(11)	87.99(16)
O(1)Co(1)N(3)	95.34(15)	O(3)Co(1)N(3)	168.69(15)
N(2)Co(1)N(3)	77.08(16)	O(11)Co(1)N(3)	88.69(15)
O(1)Co(1)N(1)	87.51(14)	O(3)Co(1)N(1)	88.09(14)
N(2)Co(1)N(1)	93.71(15)	O(11)Co(1)N(1)	178.23(16)

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3062 сл., 2013 с., 1909 с., 1607 ср., 1590 с., 1537 сл., 1518 сл., 1466 ср., 1426 ср., 1413 ср., 1379 с., 1344 с., 1220 ср., 1190 ср., 1144 ср., 1105 сл., 1091 сл., 1069 сл., 1047 сл., 1028 сл., 952 сл., 846 с., 803 ср., 761 с., 726 с., 664 с., 626 с., 537 с., 488 сл., 423 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что в результате перемешивания суспензии $\{(\mu\text{-dipy})_2\text{Mn}_2[\mu\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\eta^2\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{MeOH}\}_n$ или $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[\mu\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_2\}_n$ в хлористом метиле при кипячении с пиразолом (Hrz) или 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) (соотношение реагентов 1 : 2) образуются гомогенные растворы, из которых после добавления гексана и выдержи-

вания в холодильнике кристаллизуются бесцветный $\{(\mu\text{-dipy})\text{Mn}[(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2(\text{Hrz})_2\}_n$ (**1**, выход 75%) и красно-фиолетовый $\{(\mu\text{-dipy})\text{Co}[\eta^2\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3][(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2(\text{Hdmpz}) \cdot \text{Hdmpz}\}_n$ (**2**, выход 80%) соответственно.

Отметим, что исходные КП ограниченно растворимы в CH_2Cl_2 , однако он выбран как некоординирующий растворитель, в отличие от полярных координирующих, в которых полимеры растворяются хорошо, но могут составить пиразолом конкуренцию за вакантные орбитали.

Комплекс **1** формируется в результате деградации биядерного металлофрагмента исходного КП $\text{Mn}_2[\mu\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\eta^2\text{-}(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ и, по данным РСА (табл. 1, 2, рис. 1), представляет собой 1D-КП, в котором каждый атом марганца(II) находится в центре симметрии и имеет искаженное октаэдрическое окружение из четырех атомов азота, два из которых принадлежат координированным молекулам Hrz (Mn(1)–N(1) 2.2416(16) Å), два – молекулам дипиридила, сшивающим атомы металлов в полимер (Mn(1)–N(3) 2.3295(16) Å), а два оставшихся положения занимают атомы кислорода противоположащих анионов (Mn(1)–O(1) 2.1845(15) Å). Необходимо отметить, что в полимере атомы металлов находятся на одной линии с расстояниями металл–металл 11.711 Å, а молекула мостикового дипиридила оказывается плоской (угол между шестичленными гетероциклами 0°), в отличие от свободной молекулы, в которой угол между этими плоскостями составляет 26.1° [12] из-за стерического отталкивания атомов водорода. В КП **1** присутствует внутримолекулярная водородная связь N–H фрагмента пиразола и второго атома кислорода аниона длиной 2.648 Å (рис. 1).

В кристаллической ячейке КП **1** располагаются параллельными слоями с расстояниями до ближайших атомов металла 10.425 Å (рис. 2).

В отличие от синтеза **1**, сопровождающегося деградацией биядерного комплекса, при синтезе 1D-КП **2** в исходном полимере атом кобальта(II) имеет две лабильные координированные молекулы метанола, которые могут вытесняться в раствор в ходе реакции с образованием двух вакантных орбиталей. По данным РСА, в соединении **2** (табл. 1, 3) в центросимметричной молекуле атом металла связан с атомами азота координированной молекулы Hdmpz (Co–N 2.040(13) Å) и дипиридила (Co(1)–N(3) 2.138(13) Å, Co(1)–N(4) 2.167(14) Å). Искаженное октаэдрическое окружение атома Co(II) дополнено двумя атомами кислорода η^2 -связанного аниона (Co(1)–O(7) 2.150(10) Å, Co(1)–O(6) 2.175(11) Å) и атомом кислорода концевой аниона (Co(1)–O(1) 2.002(10) Å) (рис. 3). Если в **1** две молекулы пиразола координированы атомом Mn(II), то в **2** лишь один пира-

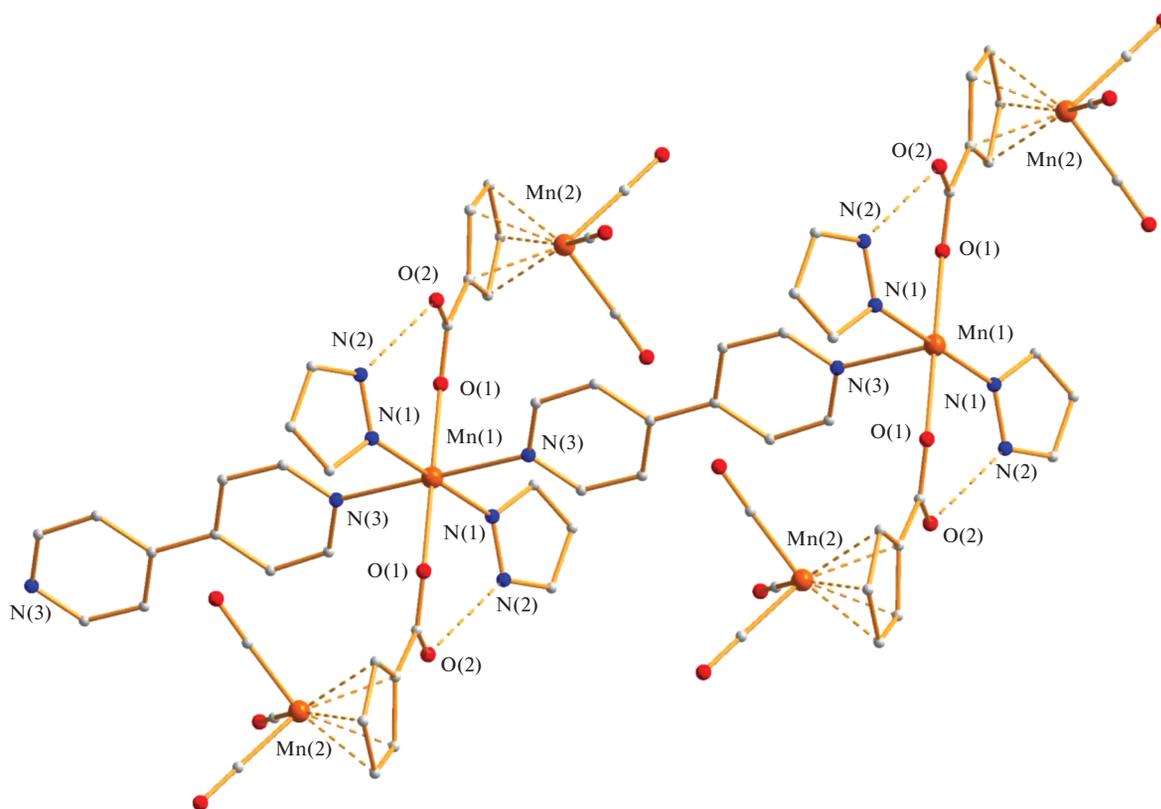


Рис. 1. Строение 1D-КП 1.

зол связан с атомом Co(II), а второй оказывается сольватным, что, вероятно, определяется стерическими факторами, хотя Hdmpz является более сильным основанием по сравнению с Нрз из-за присутствия в молекуле двух донорных метильных заместителей в 3,5 положениях гетероцикла.

Атомы водорода N–H-фрагментов как координированной, так и сольватной молекулы Hdmpz связаны с атомом O(2) конечного аниона (N(2)...O(2) 2.757 Å, N(6)...O(2) 2.764 Å).

В отличие от комплекса 1, в 2 угол между гетероциклами молекулы dipu составляет 43.8°, а расстояние между атомами металла равно 11.291 Å.

Геометрия 1D-КП 2 – прямая линия, и в кристаллической ячейке такие линии параллельны, а расстояния между близлежащими атомами металлов двух полимеров составляют 7.523, 7.752 и 8.355 Å.

И, наконец, реакция исходного полимера кобальта(II) с бидентатным 1,10-фенантролином, содержащим молекулу воды (соотношение реагентов 1 : 1) приводит к его деградации с образованием биядерного комплекса $\text{Co}_2[(\text{OCC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_4(\text{Phen})_2(\mu\text{-dipu})(\text{OH})_2$ (3) с выходом 68%.

В centrosymmetric димере 3, согласно PCA (табл. 1, 4), два атома Co(II) соединены молекулой дипиридила (Co–N 2.154(4) Å), которая, как и в КП 1, является плоской, а расстояние между атомами металла составляет 11.439 Å. Каждый атом кобальта связан с двумя атомами азота молекулы dipu (Co(1)–N(2) 2.146(4) Å, Co(1)–N(1) 2.162(4) Å), двумя атомами кислорода концевых цимантрат-анионов (Co(1)–O(1) 2.065(3) Å, Co(1)–O(3) 2.101(3) Å) и атомом кислорода координированной молекулы воды (Co(1)–O(11) 2.151(4) Å). В итоге атомы металла имеют искаженное октаэдрическое окружение. Молекула воды образует водородные связи с концевыми атомами кислорода анионов (2.643, 2.679 Å) (рис. 5).

В кристаллической ячейке присутствуют стекинг-взаимодействия молекул координированных фенантролинов длиной 3.398–3.824 Å, а также π–π-контакты мостиковых молекул дипиридила с циклопентадиенильными лигандами анионов соседних молекул димеров (3.342 Å) (рис. 6).

Отметим, что если не учитывать в качестве двухэлектронного N-донора дополнительные молекулы dipu, приводящие к образованию 2D-КП [18–25], то полимеры марганца(II) и кобальта(II) с такими молекулами неизвестны [26].

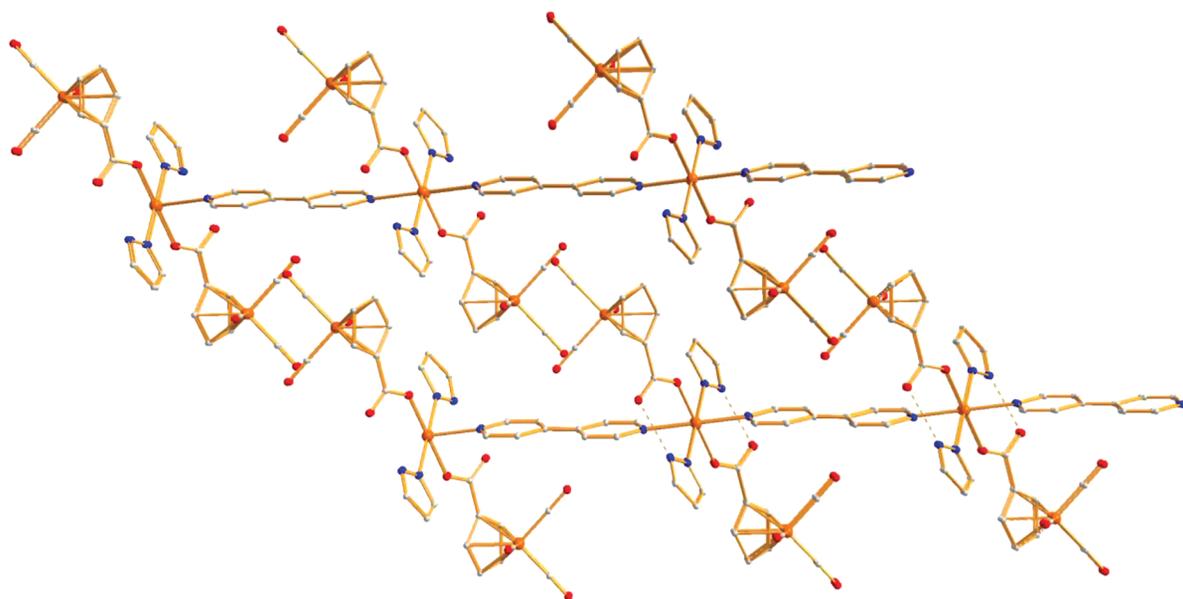


Рис. 2. Фрагмент упаковки КП 1 в кристалле. Цвета атомов: марганец – оранжевый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

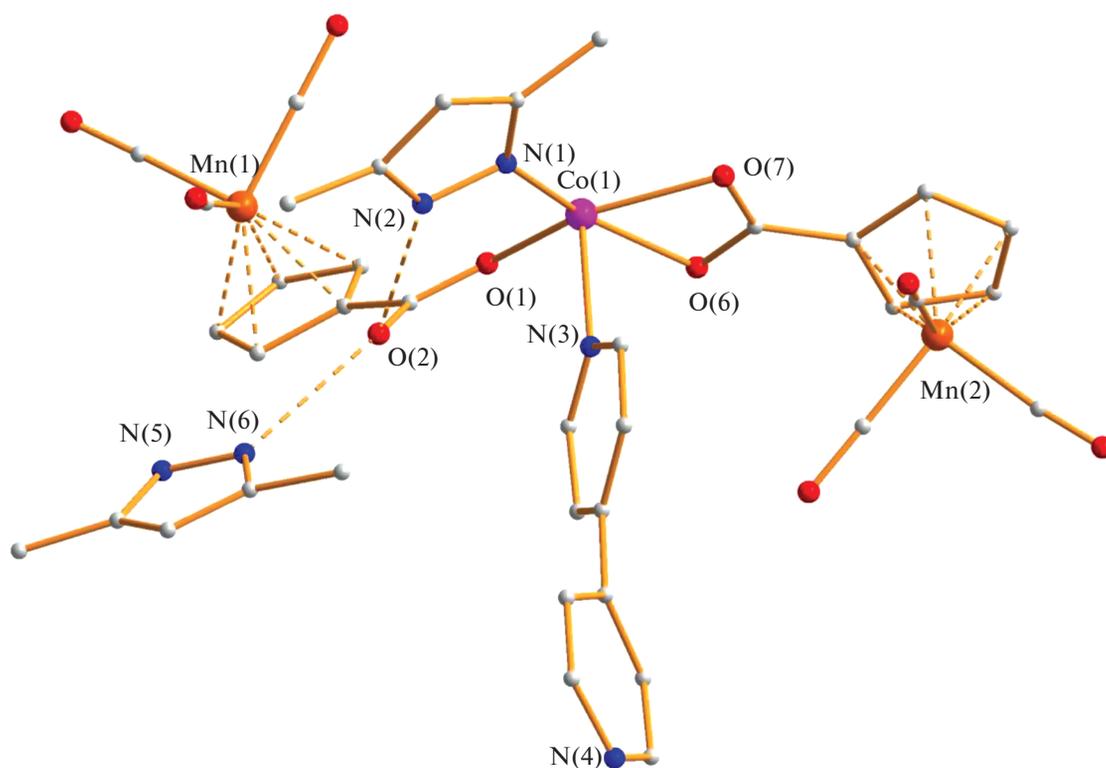


Рис. 3. Независимая часть полимера 2.

Что же касается четырехэлектродонорных молекул фенантролина или 2,2'-дипиридила (bpy), то для КП 3*d*-металлов с *dipy* были получены комплексы состава $[QL_nM(\mu\text{-dipy})(An_2)]_n$ ($M = Zn$:

$Q = \text{bpy}$, $L = 4\text{H}_2\text{O}$, $An = 4\text{-SO}_3\text{-PhCOO}$; $Q = \text{bpy}$, $L = \text{H}_2\text{O}$, $An = \mu\text{-4-SO}_3\text{-PhCOO}$ [27]; $Q = \text{Phen}$, $L = 2\text{H}_2\text{O}$, $An = 2\text{NO}_3$ [28]; $M = \text{Cu}$: $Q = \text{bpy}$, $An = \eta\text{-OClO}_3$; $Q = \text{Phen}$, $An = \eta\text{-OClO}_3$, ClO_4 [29]; $Q = \text{Phen}$,

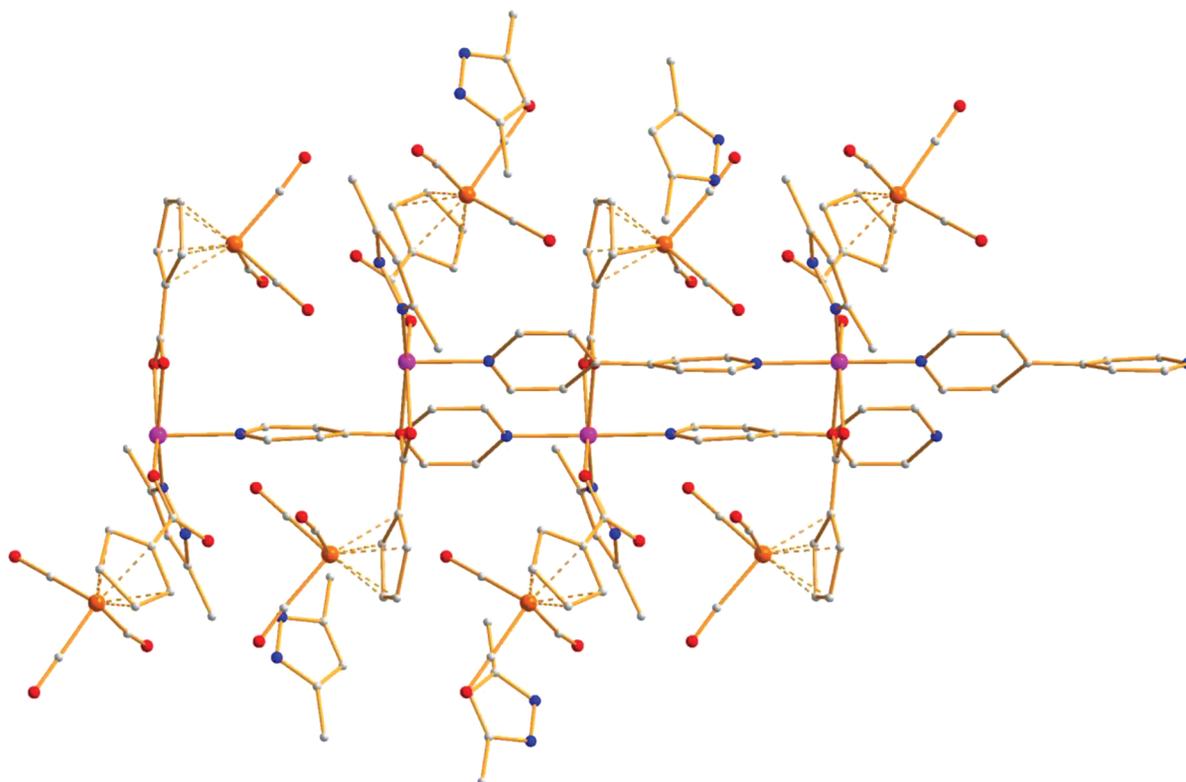


Рис. 4. Фрагмент упаковки КП 2. Цвета атомов: кобальт – фиолетовый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

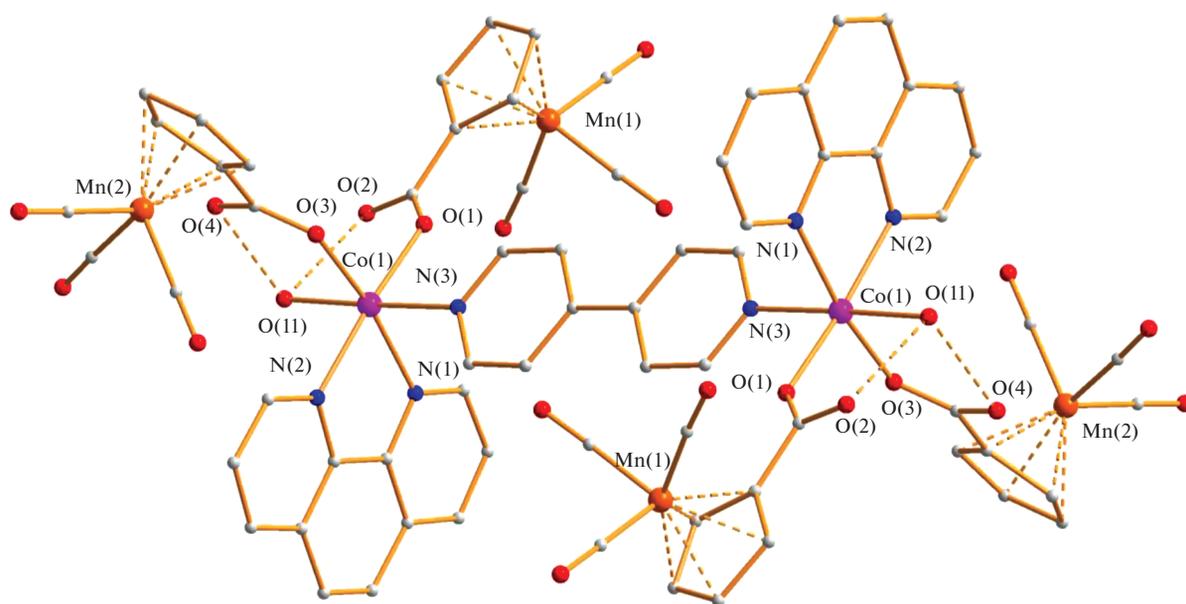


Рис. 5. Строение димера 3.

An = η -OSO₂CF₃ [30]; Q = bpy, An = η -ONO₂ [31]; H₂O(solv.) [33]; M = Co: Q = Phen, An = η -PhPO₃ [32].
 Q = bpy, L = 2H₂O, An = NO₃ [32]; Q = bpy, An = η -OSiO₃, H₂O(solv.); Q = bpy, An = η -F₃BF₃,
 заметим, что во всех приведенных примерах синтез комплексов осуществлялся в результа-

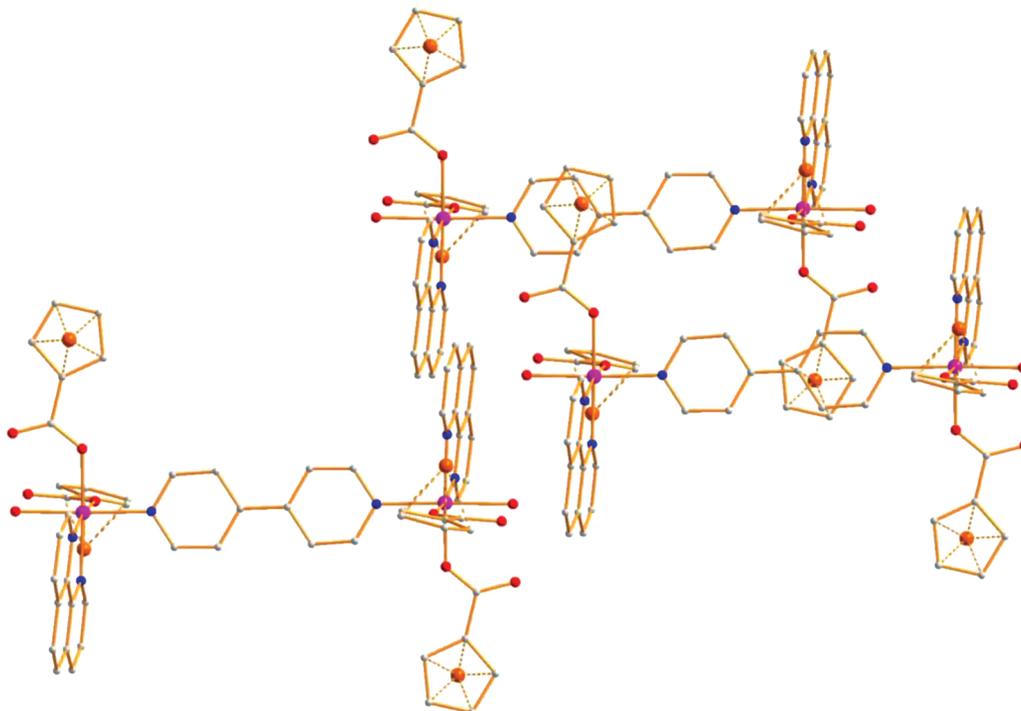


Рис. 6. Фрагмент упаковки димеров **3** в кристалле. Цвета атомов: кобальт – фиолетовый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

те реакций Phen/бруМAn₂ с *diru*, в отличие от получения **1–3**, когда исходными соединениями являлись полимеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что растворимые в органических растворителях полимеры кобальта(II) и марганца(II) с металлоорганическим цимантренат-анионом могут быть использованы для изучения особенностей фиксации и координации двух-, четырехэлектронодорных молекул.

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

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook T.R., Zheng Y.-R., Stang P.J. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 1. P. 734. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>
2. Leininger S., Olenyuk B., Stang P.J. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 3. P. 53. <https://doi.org/10.1021/cr9601324>
3. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H.-L. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. № 4. P. 319. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>
4. Li J.-R., Ma Y., McCarthy M.C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 55. № 15-16. P. 1791. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>
5. Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.-R., et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 23-24. P. 3042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>
6. Uvarova M.A., Grineva A.A., Datchuk R.R., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 5. P. 618. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050108>
7. Uvarova M.A., Grineva A.A., Datchuk R.R., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010192>
8. Wang Q., Astruc D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 2. № 120. P. 1438. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>

9. *Cong M.Y., Chen X.Y., Xia K. et al.* // *J. Mat. Chem. A.* 2020. V. 9. № 8. P. 4673.
<https://doi.org/10.1039/d0ta08741f>
10. *Das Prasenjit., Mandal Sanjay K.* // *Acs Appl. Materials Interfaces.* 2020. V. 12. № 33. P. 37137.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c09024>
11. *Zhang L., An P.F., Shi Y.N. et al.* // *Sci. Adv.* 2020. V. 6. № 17. P. 4824.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz4824>
12. *Lehnert N., Tuzcek F.* // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. № 8. P. 1671.
<https://doi.org/10.1021/ic9809409>
13. *He H., Sun Q., Gao W., et al.* // *Angew. Chem.* 2018. V. 57. № 17. P. 4657.
14. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
15. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
16. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
17. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. *Hu T., Zhao X., Hu X. et al.* // *RSC Adv.* 2011. V. 1. № 9. P. 1682.
<https://doi.org/10.1039/c1ra00695a>
19. *Pothiraja R., Sathiyendiran M., Butcher R.J., Murugavel R.* // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. № 24. P. 7585.
<https://doi.org/10.1021/ic048781i>
20. *Pothiraja R., Sathiyendiran M., Butcher R.J., Murugavel R.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 18. P. 6314.
<https://doi.org/10.1021/ic050742z>
21. *Zhang S.-Y., Wojtas L., Zaworotko M.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 37. P. 12045.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b06760>
22. *Yoshida J., Nishikiori S., Kuroda R.* // *Chem. Lett.* 2007. V. 36. № 5. P. 678.
<https://doi.org/10.1246/cl.2007.678>
23. *Woodward J.D., Backov R., Abboud K.A. et al.* // *Polyhedron.* 2003. V. 22. № 20. P. 2821.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00409-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00409-1)
24. *Li X., Chi X.-L., Xu Y.-C. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 445. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.042>
25. *Wang Sh.-Q., Yang Q.-Y., Mukherjee S. et al.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 51. P. 7042.
<https://doi.org/10.1039/C8CC03838D>
26. CSD. Version 5.42 (November 2020)
27. *Zhang J., Zhu L.-G.* // *J. Mol. Struct.* 2009. V. 931. № 1–3. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.05.032>
28. *Xu Sh., Dai Y.-Ch., Qiu Q.-M. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.* 2012. V. 68. № 9. P. m1222.
<https://doi.org/10.1107/S1600536812036318>
29. *Chawla S.K., Hundal M.S., Kaur J., Obrai S.* // *Polyhedron.* 2001. V. 20. № 17. P. 2105.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00703-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00703-3)
30. *Seidel R.W., Goddard R., Hoch C., Oppel I.M.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2011. V. 637. № 11. P. 1545.
<https://doi.org/P.1545>
<https://doi.org/10.1002/zaac.201100181>
31. *Park H.W., Sung S.M., Min K.S. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 11. P. 2857.
[https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200111\)2001:11<2857:AID-EJIC2857>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2857:AID-EJIC2857>3.0.CO;2-3)
32. *Wang M., Ma Ch.-B., Chen Ch.-N., Liu Q.-T.* // *J. Mol. Struct.* 2008. V. 891. № 1–3. P. 292.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.03.055>
33. *Melnic E., Coropceanu E.B., Forni A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 11. P. 6275.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00807>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ MC_n ($M = Ga, In, Tl$)
В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. М. О. Карасев^a, *, И. Н. Карасева^b, Д. В. Пушкин^a

^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

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

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

С помощью метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного–Дирихле проведен кристаллохимический анализ соединений галлия, индия и таллия, в структуре которых содержатся координационные полиэдры MC_n ($M = Ga, In, Tl$). Установлено, что атомы металлов в углеродном окружении проявляют координационные числа 1–7, 9, 10, 12 и 18. Рассмотрено влияние координационного числа, степени окисления и химической природы атомов Ga, In, Tl на основные характеристики полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД). Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, отвечающих валентным и невалентным контактам M–C ($M = Ga, In, Tl$), от соответствующих межъядерных расстояний. Дана количественная оценка стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов M(I) ($M = Ga, In, Tl$), проявляющегося, в частности, в смещении ядер атомов M(I) из центров тяжести их ПВД (0.03–0.52 Å) и асимметрии координационной сферы. Проанализированы агостические взаимодействия $M \cdots H-C$ ($M = Ga, In, Tl$).

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, галлий, индий, таллий, агостические взаимодействия, стереоэффект неподеленной электронной пары

DOI: 10.31857/S0044457X21110118

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия находят широкое применение в современном органическом синтезе. Так, галлийорганические соединения используются для создания полимерных галлофлуоренов, применяющихся для изготовления различных оптоэлектронных материалов [1]. Производные индия используются в качестве допирующих агентов в производстве полупроводников, в то время как таллийорганические соединения представляют исключительный интерес для органической химии, поскольку открывают пути к синтезу различных производных бензола, трудно синтезируемых косвенными путями [2], а также позволяют получать кетимины различного строения [3, 4].

К настоящему времени в базах данных [5, 6] присутствуют сведения о строении более 8000 соединений, в состав которых одновременно входят атомы металлов подгруппы галлия и атомы углерода. Несмотря на это кристаллохимический анализ соединений, включающих координационные

полиэдры (КП) MC_n ($M = Ga, In, Tl$) не проводился.

Настоящая работа имеет целью установление особенностей стереохимии галлия, индия и таллия в кристаллах, структура которых включает КП MC_n ($M = Ga, In, Tl$), и продолжает цикл работ, посвященных изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [7–9].

МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллохимический анализ проводили с использованием компьютерного пакета TOPOS [10], с помощью которого выполняли расчет основных характеристик полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [11]. К структурам предъявляли требования, аналогичные приведенным в работах [7–9]. Объектами кристаллохимического анализа являлись 109, 39 и 15 соединений, в состав которых входили 161, 48 и 20 кристаллографически разных атомов Ga, In и Tl.

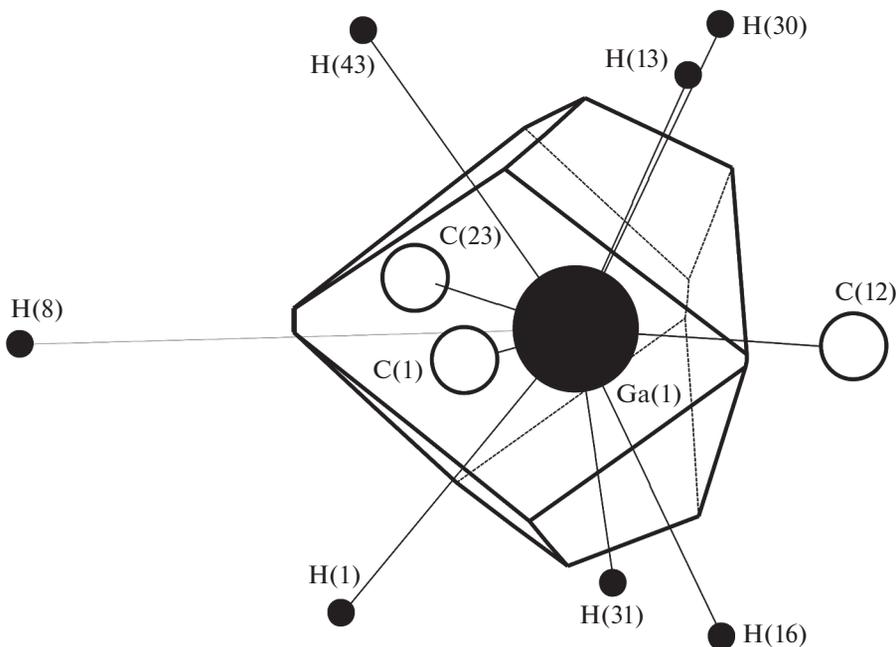


Рис. 1. Полиэдр Вороного–Дирихле атома галлия в структуре $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$ {XODLUX} [12].

На рис. 1 приведен ПВД атома Ga(1) в структуре $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$ {XODLUX} [12] (табл. 1). Запись в фигурных скобках обозначает код, под которым кристаллоструктурные данные для обсуждаемого вещества зарегистрированы в базах данных [5, 6]. В обсуждаемой структуре атом Ga(1) образует три химические связи Ga–C ($d(\text{Ga}–\text{C}) = 1.974–1.986 \text{ \AA}$ (табл. 1)), а также семь невалентных контактов с атомами водорода ($d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 2.539–3.969 \text{ \AA}$). При этом шесть контактов Ga \cdots H являются прямыми и им соответствует диапазон длин $d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 2.539–2.585 \text{ \AA}$, в то время как один невалентный контакт Ga \cdots H, которому отвечает расстояние $d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 3.969 \text{ \AA}$, является непрямым. Отметим, что, согласно [13], под непрямыми контактами подразумевают контакты, для которых отрезок Ga \cdots Z не пересекает соответствующую грань ПВД. Таким образом, ПВД атома Ga(1) в структуре $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$ {XODLUX} [12] образован 10 гранями (рис. 1).

Координационные числа атомов галлия, индия и таллия устанавливали с помощью метода пересекающихся секторов [14]. В табл. 1 представлены примеры расчета КЧ по методу [14].

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КП $\text{M}(\text{III})\text{C}_n$

Согласно методу пересекающихся секторов [14], в структурах кристаллов реализуются комплексы, состав которых отвечает общей формуле MC_n , где $n = 3–6$ для атомов Ga(III), $3–5$ для атомов In(III) и $2, 3, 5$ для атомов Tl(III) (табл. 2).

КЧ = 2 проявляется исключительно для атомов Tl, содержащихся в структуре $[\text{TlC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]\text{TlCl}_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$ {ZELCAW} [15]. Атомы Tl(1) координируют два углеводородных радикала, валентный угол СТС близок к линейному и равняется 177.4° .

Все три элемента подгруппы галлия образуют трехкоординированные комплексы MC_3 , на долю которых приходится 42.2 (Ga(III)), 25 (In(III)) и 50% (Tl(III)) от соответствующей выборки. КП комплексов MC_3 является треугольник, в центре которого расположен атом металла, способный выходить из плоскости, образованной тремя атомами углерода, на величину δ , лежащую в диапазоне $0.01–0.28 \text{ \AA}$. При этом КП в виде плоского треугольника ($\delta = 0$) наблюдается только для двух структур: $\text{GaC}_{42}\text{H}_{47}$ {RUPJUH} [16] и GaPh_3 {TRHEGA10} [17], в которых атомы Ga расположены на поворотных осях второго порядка (позиционная симметрия C_2). Комплекс GaC_3 ($\delta = 0.054 \text{ \AA}$), характеризующийся сайт-симметрией C_3 , представлен единичным случаем и содержится в структуре $\text{GaC}_{27}\text{H}_{33}$ {FAVWAA} [18]. Остальные 73 комплекса MC_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние MC_4 наблюдается лишь для атомов галлия и индия. На долю комплексов MC_4 приходится 53.9 ($\text{M} = \text{Ga}$) и 72.5% ($\text{M} = \text{In}$) от соответствующей выборки, содержащей трехвалентные металлы. КП металлов в таких комплексах является искаженный тетраэдр. Подавляющее большинство комплек-

Таблица 1. Анализ координации атомов галлия, индия и таллия в некоторых структурах

Характеристики ПВД атома М*			Величина перекрытия (Å^3) двух сфер атомов М и Х с радиусами**				Тип перекрытия М-Х***
атомы окружения Х	$r(\text{M-X}), \text{Å}$	$\Omega(\text{M-X}), \%$	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{\text{сд}}$	$R_{\text{сд}} \times r_s$	$R_{\text{сд}} \times R_{\text{сд}}$	
Ga(C ₆ Me ₅) ₃ {XODLUX} [15]							
Центральный атом – Ga(1) с КЧ = 3							
C(1)	1.974	17.70	0.0009	0.6311	0	0.5362	П ₃
C(12)	1.984	17.72	0.0004	0.6231	0	0.5397	П ₃
C(23)	1.986	17.88	0.0003	0.6313	0	0.5594	П ₃
H(13)	2.539	8.11	0	0.06	0	0.1664	П ₂
H(16)	2.565	7.75	0	0.0495	0	0.1605	П ₂
H(31)	2.575	7.84	0	0.0453	0	0.1567	П ₂
H(30)	2.578	7.46	0	0.04	0	0.1395	П ₂
H(43)	2.581	7.59	0	0.0436	0	0.1568	П ₂
H(1)	2.585	7.94	0	0.047	0	0.1759	П ₂
#H(8)	3.969	0.02	0	0	0	0.0011	П ₀
InCp* {DURREN} [32]							
Центральный атом – In(1) с КЧ = 5 + 4							
C(4)	2.581	7.09	0	0.5289	0	0.4457	П ₂
C(5)	2.585	7.31	0	0.5535	0	0.5005	П ₂
C(3)	2.586	7.27	0	0.5414	0	0.4785	П ₂
C(1)	2.612	6.30	0	0.4248	0	0.3179	П ₂
C(2)	2.613	6.93	0	0.5206	0	0.4957	П ₂
H(12)	3.221	10.79	0	0.0699	0	0.557	П ₂
#H(2)	3.461	2.73	0	0	0	0.25	П ₀
#H(8)	3.545	3.32	0	0.0224	0	1.2158	П ₀
#H(12)	3.551	3.53	0	0	0	0.5415	П ₀
#H(5)	3.641	1.40	0	0	0	0.215	П ₀
H(12)	3.662	6.00	0	0	0	0.2359	П ₁
#H(1)	3.663	0.82	0	0	0	0.3579	П ₀
#H(13)	3.68	1.25	0	0	0	0.2781	П ₀
#H(10)	3.733	0.73	0	0	0	0.0938	П ₀
#H(14)	3.808	0.19	0	0	0	0.8987	П ₀
#H(7)	3.824	0.39	0	0	0	0.9692	П ₀
H(13)	3.843	2.15	0	0	0	0.0843	П ₁
H(7)	3.902	3.38	0	0	0	0.146	П ₁
H(14)	3.94	1.55	0	0	0	0.059	П ₁
In(1)×2	3.943	6.23	0	0	0	0.367	П ₁
In(1)×2	3.963	6.94	0	0	0	0.4872	П ₁
#H(8)	4.47	0.52	0	0	0	0.2562	П ₀

Таблица 1. Окончание

Характеристики ПВД атома М*			Величина перекрытия (\AA^3) двух сфер атомов М и Х с радиусами**				Тип перекрытия М-Х***
атомы окружения Х	$r(\text{M-X}), \text{\AA}$	$\Omega(\text{M-X}), \%$	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{\text{CD}}$	$R_{\text{CD}} \times r_s$	$R_{\text{CD}} \times R_{\text{CD}}$	
Тl(Cp(SiMe ₃) ₂) {GIRBIS} [48]							
Центральный атом – Тl(1) с КЧ = 10							
C(22)	2.938	5.49	0	0.8475	0	0.1973	П ₂
C(1)	2.971	6.43	0	0.9902	0	0.3975	П ₂
C(17)	2.972	5.46	0	0.9007	0	0.297	П ₂
C(11)	2.985	5.45	0	0.9501	0	0.3743	П ₂
C(21)	2.989	5.40	0	0.9519	0	0.3829	П ₂
C(10)	3.004	4.94	0	0.7451	0	0.1831	П ₂
C(16)	3.005	4.99	0	0.8414	0	0.2821	П ₂
C(5)	3.034	5.39	0	0.8288	0	0.314	П ₂
C(12)	3.04	5.21	0	0.9268	0	0.4472	П ₂
C(6)	3.128	4.89	0	0.9557	0	0.6913	П ₂
H(45)	3.341	5.43	0	0.3348	0	0.1477	П ₂
#H(42)	3.36	1.82	0	0.6368	0	0.7252	П ₀
#H(20)	3.369	1.96	0	0.6262	0	0.7265	П ₀
H(33)	3.419	6.16	0	0.3067	0	0.2131	П ₂
H(5)	3.443	6.65	0	0.3019	0	0.2423	П ₂
#H(41)	3.443	0.52	0	0.6352	0	0.9836	П ₀
H(55)	3.499	5.57	0	0.2536	0	0.2436	П ₂
H(43)	3.504	4.80	0	0.311	0	0.3734	П ₂
#H(10)	3.567	0.02	0	0.7095	0	1.7124	П ₀
H(44)	3.607	2.91	0	0.1416	0	0.1777	П ₂
H(53)	3.644	3.74	0	0.1183	0	0.1773	П ₂
H(54)	3.695	2.27	0	0.0526	0	0.0777	П ₂
H(29)	4.024	1.59	0	0	0	0.0251	П ₁
H(22)	4.075	1.35	0	0	0	0.0261	П ₁
H(18)	4.096	1.43	0	0	0	0.0279	П ₁
#H(4)	4.127	0.01	0	0	0	0.0822	П ₀
#H(38)	4.364	0.03	0	0	0	0.0004	П ₀
#H(11)	4.631	0.09	0	0	0	0.005	П ₀

* $r(\text{M-X})$ – расстояния между атомами, $\Omega(\text{M-X})$ – телесный угол, выраженный в процентах от 4π стерадиан, под которым общая грань ПВД атомов М и Х видна из ядра любого из них. Число симметрично равных контактов М-Х указано как ($\times n$). Символом # отмечены атомы Z, для которых отрезок М•••Z не пересекает соответствующую ему грань ПВД и которые представляют собой неосновные или непрямые соседи [13].

** Во всех случаях первым указан радиус сферы атома М, а вторым – атома Х. Нулевое значение указывает на отсутствие пересечения соответствующих сфер.

*** В соответствии с [10], типы пересечения П₀ и П₁ следует интерпретировать как невалентные взаимодействия М••Х, в то время как химическим связям М-Х соответствуют типы перекрытия П₂, П₃ и П₄.

Таблица 2. Характеристики ПВД атомов галлия, индия и таллия в окружении атомов углерода*

Атом М	С.О.	КЧ	Число атомов	N_f	N_{nb}	$V_{ПВД}, \text{Å}^3$	$R_{СД}, \text{Å}$	G_3	$D_A, \text{Å}$
Ga	III	3	65	22(5)	6.3	12.9(1.2)	1.454(45)	0.088(2)	0.07(4)
		4	83	20(5)	4	11.9(7)	1.417(28)	0.088(2)	0.05(4)
		5	5	21(2)	3.2	12.4(8)	1.435(30)	0.88(3)	0.06(4)
		6	1	23	2.8	13.8	1.489	0.087	0.17
		Все	148	21(5)	—	12.4(1.1)	1.434(40)	0.088(2)	0.06(4)
	I	1	1	18	17	20.5	1.698	0.084	0.20
		5	1	23	3.6	26.8	1.857	0.090	0.52
		12	4	27(1)	1.3	23.6(5)	1.780(12)	0.0815(4)	0.17(2)
		18	1	31	0.7	20.6	1.701	0.082	0.03
		Все	7	27(5)	—	23.2(2.2)	1.768(55)	0.083(3)	0.20(15)
In	III	3	10	22(5)	6.3	15.1(1.3)	1.531(42)	0.086(1)	0.05(3)
		4	29	21(3)	4.3	14.8(5)	1.524(17)	0.086(2)	0.05(4)
		5	1	11	1.2	14.2	1.503	0.089	0.01
		Все	40	21(4)	—	14.9(7)	1.525(25)	0.086(2)	0.05(4)
	I	1	1	26	7.7	29.1	1.909	0.085	0.37
		2	1	22	10	21.7	1.730	0.082	0.03
		5	2	27(4)	4.4	26.5(2.9)	1.848(67)	0.085(2)	0.35(8)
		10	4	29(3)	1.9	25.5(9)	1.825(21)	0.083(1)	0.26(3)
		Все	8	27(3)	—	25.7(2.4)	1.829(57)	0.084(1)	0.26(11)
	Tl	III	2	1	29	13.5	20.9	1.710	0.088
3			2	18(5)	5	15.4(3)	1.545(9)	0.085(1)	0.06(1)
5			1	11	1.2	15.0	1.530	0.089	0.01
Все			4	19(8)	—	16.7(2.8)	1.582(85)	0.087(2)	0.04(2)
I		1	1	25	7.3	29.0	1.906	0.084	0.32
		6	1	21	2.5	25.6	1.828	0.082	0.22
		7	1	23	2.3	24.7	1.807	0.082	0.16
		9	1	23	1.6	21.0	1.713	0.081	0.07
		10	12	30(2)	2	25.3(1.1)	1.820(27)	0.082(1)	0.16(7)
		Все	16	28(4)	—	25.2(1.8)	1.818(42)	0.082(1)	0.17(8)

* С.О. — степень окисления; КЧ — координационное число; N_f — среднее число граней ПВД; N_{nb} — среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну химическую связь; $V_{ПВД}$ — объем ПВД; $R_{СД}$ — радиус сферы, объем которой равен объему ПВД; G_3 — безразмерная величина второго момента инерции ПВД; D_A — смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД.

сов занимает низкосимметричные позиции в структурах кристаллов — 76 комплексов GaC_4 и 26 комплексов InC_4 имеют сайт-симметрию C_1 . Тетракоординированные атомы галлия и индия с позиционной симметрией C_2 представлены четырьмя примерами и встречаются в структурах $[Sm(Cp^*)_2][GaEt_2(MeC_5H_3N)]$ {RIKQEI} [19], $[Ga(bpy)_2(CN)_2][Ga(CN)_4] \cdot bpy$ {MEDBIJ} [20], $InMe_2(CN)$ {JUWPOG} [21] и $[Sm(Cp^*)_2][InEt_2(MeC_5H_3N)]$ {RIKQAF} [19]. Сайт-симметрия C_s встречается у четырех ком-

плексов GaC_4 и у одного комплекса InC_4 в структурах $(GaMe_2)_2Fe_2C_{20}H_{18}$ {VIDBUF} [22], $GaMe_3(t-Bu_2Im)$ {FABYOZ} [23], $Ca[GaMe_4]_2$ (Ga(1) и Ga(2)) {BESREZ} [24] и $InMe_3(t-Bu_2Im)$ {FABYUF} [23]. В изученной выборке встречается единственная структура $(PPh_4)[Ga(CN)_4]$ {MEDBAB} [20]), включающая в свой состав КП GaC_4 , обладающий позиционной симметрией S_4 .

Комплексы MC_5 известны для всех трех металлов подгруппы галлия, находящихся в степени окисления +3, однако КЧ = 5 является для них крайне нехарактерным. Все пять комплексов

GaC_5 содержат π -лиганды, связанные с атомами галлия за счет π -электронной плотности ароматической системы. Например, структура GaMe_2Cp {DMGACP} [25] содержит атомы галлия, координирующие два метильных радикала и два циклопентадиенид-аниона. Связь с последним осуществляется за счет π -электронной плотности ароматической системы — три из пяти атомов углерода Cp-цикла участвуют в связывании двух атомов галлия, в результате чего структура GaMe_2Cp построена на основе бесконечных цепей. КП атомов галлия в комплексах GaC_5 можно представить в виде сильно искаженных квадратных пирамид. Все пять комплексов GaC_5 характеризуются позиционной симметрией C_1 . Для индия и таллия пентакоординированное состояние представлено единственным примером, представляющим собой изоструктурные $(\text{PPh}_4)_2[\text{M}(\text{CN})_5]$, где $\text{M} = \text{In}$ {MEDCEG} [20] и Tl {MEDCAC} [20]. В структурах обсуждаемых соединений атомы индия и таллия образуют КП в виде тригональных бипирамид, характеризующихся неравноценностью длин связей между атомами металла и экваториальными или аксиальными атомами углерода: $d(\text{In}-\text{C}_{\text{эКВ}}) = 2.200\text{--}2.204 \text{ \AA}$, $d(\text{In}-\text{C}_{\text{акс}}) = 2.342 \text{ \AA}$, $d(\text{Tl}-\text{C}_{\text{эКВ}}) = 2.205\text{--}2.212 \text{ \AA}$, $d(\text{Tl}-\text{C}_{\text{акс}}) = 2.462 \text{ \AA}$. КП MC_5 ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$) характеризуются сайт-симметрией C_2 .

Гексакоординированное состояние в рассматриваемой выборке встречается лишь в случае одного комплекса галлия. В структуре тетрахлоороалюмината пентаметилциклопентадиенида галлия(III) $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$ {CIZHEZ} [26] атом галлия образует химические связи с двумя ароматическими пентаметилциклопентадиенид-анионами. При этом один из C_5Me_5 -лигандов образует связь за счет сопряженных π -электронов, реализуя η^5 -тип координации, а другой — за счет σ -связывания. В результате лишь один из пентаметилциклопентадиенид-анионов является ароматическим лигандом. КП галлия в структуре $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$ имеет вид искаженной пентагональной пирамиды. Дополнительным фактором, вызывающим искажение КП, является электростатическое взаимодействие между катионом $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ и анионом $[\text{AlCl}_4]^-$, в результате которого атом галлия образует слабые невалентные контакты $\text{Ga}\cdots\text{Cl}$, характеризующиеся расстояниями $3.00\text{--}3.16 \text{ \AA}$. Атомы галлия в структуре $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$ обладают позиционной сайт-симметрией C_1 .

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КП $\text{M}(\text{I})\text{C}_n$

В соответствии с методом пересекающихся секторов [14], по отношению к атомам углерода атомы одновалентных металлов подгруппы гал-

лия в структурах кристаллов образуют комплексы состава MC_n , для которых $n = 1, 5, 12$ и 18 в случае $\text{Ga}(\text{I})$, $1, 2, 5$ и 10 для атомов $\text{In}(\text{I})$ и $1, 6, 7, 9$ и 10 для атомов $\text{Tl}(\text{I})$ (табл. 2).

Наибольшее число кристаллических структур, содержащих атомы $\text{M}(\text{I})$, наблюдается в случае таллия — 44% от исследованной выборки, содержащей одновалентные металлы.

Все три металла — Ga , In и Tl — способны образовывать соединения, в которых они проявляют $\text{KЧ} = 1$. Такое столь необычное KЧ атомов Ga , In , Tl наблюдается в структурах 3,5-диизопропил-2,6-бис(2,6-диизопропилфенил)фенилгаллия {RUCXIX} [27], 2,6-бис(2,4,6-триизопропилфенил)фенилидах индия {NOBHUH} [28] и таллия {NOSTAQ} [29]. В указанных соединениях атомы M выполняют роль одновалентных заместителей в бензольном ядре. Атомы металлов занимают позиции с симметрией C_2 (Ga), C_1 (In) и C_s (Tl).

Двухкоординированное состояние для одновалентных производных обсуждаемых металлов наблюдается лишь для индия и представлено всего одной структурой. Атомы In в $[\text{In}(\text{Im}(i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2)[\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4]$ {XIGYOD} [30] координируют две молекулы замещенного по атомам азота имидазола, в результате чего образуется КП состава InC_2 . Валентный угол ClInC равен 120.4° . Позиции, которые занимают атомы индия в $[\text{In}(\text{Im}(i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2)[\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4]$, характеризуются симметрией C_1 .

Пентакоординированное состояние наблюдается для атомов галлия и индия. В изоструктурных η^5 -пентаметилциклопентадиенидах MCp^* ($\text{M} = \text{Ga}$ или In), кристаллизующихся в тригональной сингонии, атомы металлов координируют по одному η^5 -ароматическому лиганду, образуя полусэндвичевые комплексы. Под полусэндвичевыми комплексами понимают металлоорганические соединения, в которых атомы металлов связаны с одним ароматическим лигандом посредством π -электронного облака [2]. Интересной особенностью структур MCp^* ($\text{M} = \text{Ga}$ {РАНВЕН} [31] или In {DURREN} [32]) является образование октаэдрических псевдокластеров — шесть молекул MCp^* ориентируются атомами металла по отношению друг к другу, образуя сильно искаженный октаэдр. В результате ПВД каждого атома металла в MCp^* имеет четыре грани, отвечающие слабым взаимодействиям $\text{M}\cdots\text{M}$. Расстояния между атомами металлов в псевдокластере, ПВД которых имеют общие грани, равны $4.073\text{--}4.173 \text{ \AA}$ в случае галлия и $3.943\text{--}3.963 \text{ \AA}$ в случае индия (табл. 1). Заметим, что в базе данных [6] присутствует аналогичное производное таллия TlCp^* {FEXDUH} [33], однако вследствие статистической разупорядоченности пентаметилциклопентадиенид-анионов оно не вошло в исследованную выборку.

Для индия, помимо InCr^* , известна еще одна структура, в которой он проявляет $\text{КЧ} = 5$. В структуре $\text{In}(\text{C}_5\text{Bn}_5) \{\text{VAKMAV}\}$ [34] атом металла координирует η^5 -ароматическую систему полностью замещенного циклопентадиенид-аниона. В структуре $\text{In}(\text{C}_5\text{Bn}_5)$ наблюдаются специфические взаимодействия между атомами индия ($d(\text{In}\cdots\text{In}) = 3.632 \text{ \AA}$), входящими в состав двух соседних комплексов. Такому взаимодействию, согласно [13], отвечает тип перекрывания P_1 . Пентакоординированные атомы галлия и индия характеризуются позиционной сайт-симметрией C_1 .

Координация шести, семи или девяти атомов углерода наблюдается исключительно для атомов Tl(I) , причем все они представлены единичными случаями. Структура $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{FeCp}_2)_4]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 2\text{CHCl}_3 \{\text{EWUHEK}\}$ [35] представляет собой островной шестиядерный комплекс, в котором каждый атом платины координирует четыре ацетиленовых фрагмента посредством σ -связи, а четыре атома Tl взаимодействуют с π -электронной плотностью тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. При этом структура содержит два кристаллографических сорта атомов Tl , связанных с шестью атомами C ацетиленового фрагмента. Атомы Tl(1) образуют КП TlC_6 (рис. 2а), в то время как атомы Tl(2) помимо шести атомов C координируют атом кислорода молекул ацетона, увеличивая тем самым свое КЧ до 7.

Атомы Tl , входящие в состав КП TlC_7 , содержатся в структуре $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{CO} \{\text{HECGEC}\}$ [36], в которой они координируют семь атомов углерода четырех ацетиленовых фрагментов.

Координация девяти атомов углерода атомами таллия наблюдается в структуре $[\text{TlC}_6\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{Im-}t\text{-Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{TGF} \{\text{LULZUN}\}$ [37]. В обсуждаемой структуре атомы Tl образуют связи двух типов за счет одновременного σ - и π -связывания с ароматическим лигандом. Атомы Tl образуют три σ -связи с атомами углерода трех имидазольных систем. Углы CTlC лежат в диапазоне $109.7^\circ - 124.0^\circ$. Помимо σ -связывания атомы Tl координируют бензольное ядро, проявляющее по отношению к атому металла η^6 -координацию (рис. 2б). Атомы таллия в структуре $[\text{TlC}_6\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{Im-}t\text{-Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{TGF} \{\text{LULZUN}\}$ [37] характеризуются позиционной симметрией C_1 .

Координационные полиэдры состава MC_{10} встречаются только для атомов индия и таллия, причем для Tl(I) $\text{КЧ} 10$ является наиболее характерным. Все 16 комплексов MC_{10} (4 для In и 12 для Tl) образованы за счет η^5 -координации ароматических циклопентадиенид-анионов атомом металла. Атомы индия в структуре $\text{InCrMe}_4 \{\text{JUDJEX}\}$ [38] занимают позиции с сайт-симметрией C_s , в то

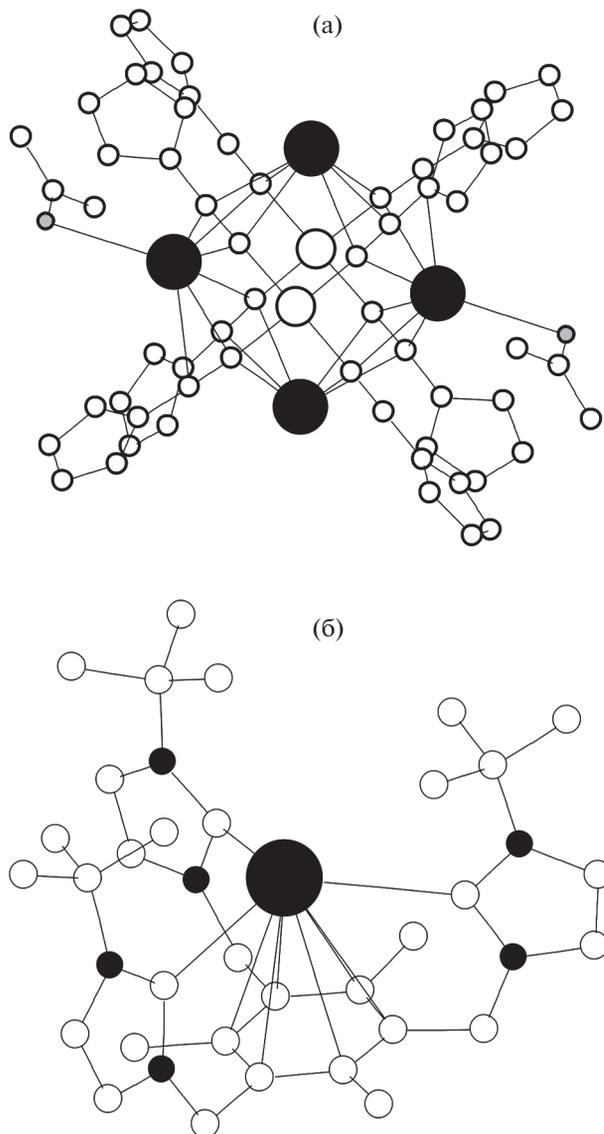


Рис. 2. Фрагменты структур $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{FeCp}_2)_4]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 2\text{CHCl}_3$ (а) и $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}$ (б). Черным большим кружком обозначен атом таллия, черными маленькими кружками – атомы азота, белыми большими кружками – атомы платины, белыми маленькими кружками – атомы углерода, серыми кружками – атомы кислорода. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

время как оставшиеся 15 КП MC_{10} ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$) характеризуются позиционной симметрией C_1 .

В изученной выборке три структуры содержат в своем составе атомы галлия с $\text{КЧ} = 12$. Комплексы GaC_{12} в структурах $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{Et}_6)(\text{PhMe})][\text{GaCl}_4] \cdot 1/2\text{C}_6\text{Et}_6 \{\text{SARKEB}\}$ [39], $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)[\text{Al}_2\text{F}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_6] \{\text{VUWRAN}\}$ [40] и $[\text{Ga}(\text{PhMe})_2][\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4] \{\text{VUWROV}\}$ [40] образованы путем координации двух молекул замещенного бензола, проявляющих по отношению к ато-

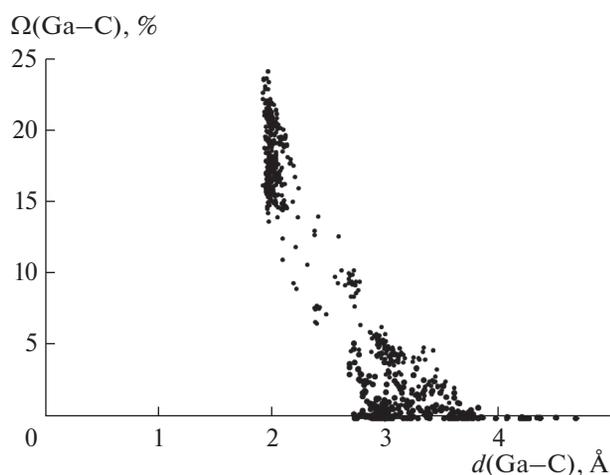


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4π стерадиан) граней ПВД атомов Ga от межатомных расстояний Ga–C, соответствующих этим граням.

мам галлия η^6 -координацию и располагающихся под углом 38.8° – 54.6° по отношению друг к другу. Атомы Ga в комплексах GaC_{12} располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Координация 18 атомов углерода наблюдается в единственной структуре $[\text{GaC}_{24}\text{H}_{24}][\text{GaBr}_4]\{\text{FIGKOV}\}$ [41], в которой атомы Ga(2) координируют три бензольных ядра (2.2.2)парацикофановой системы. Атомы Ga(2) занимают позиции с сайт-симметрией C_1 .

ХАРАКТЕРИСТИКА ПВД АТОМОВ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

В структуре 157 исследованных соединений ПВД всех сортов атомов галлия, индия и таллия в сумме образуют 4795 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям M–C (M = Ga, In, Tl) отвечает 951 грань. Роль атомов Z, образующих невалентные контакты $M \cdots Z$, чаще всего играют H, C и F (2889, 726 и 70 граней соответственно). В табл. 3 приведена краткая характеристика всех валентных и невалентных взаимодействий между атомами M (M = Ga, In, Tl) и углерода. Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов (Ω), выраженных в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан, под которыми грани ПВД “видны” из ядер атомов обсуждаемых металлов или углерода, от соответствующих межъядерных расстояний M–C и $M \cdots C$ (M = Ga, In, Tl). В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость $\Omega(d)$ для атомов Ga. В случае In и Tl подобные зависимости имеют практически аналогичный вид. Как видно из рис. 3, невозможно однозначно разделить валентные и

невалентные контакты M–C только на основании межатомных расстояний и телесных углов. Длины химических связей M–C лежат в диапазоне 1.93–3.53 Å (для атомов Ga), 2.12–3.17 Å (для атомов In) и 2.13–3.30 Å (для атомов Tl) (табл. 3).

Независимо от КЧ и степени окисления атомов Ga, In и Tl, а также от формы и симметрии их ПВД валентные и невалентные взаимодействия между атомами M (M = Ga, In, Tl) и C описываются едиными линейными зависимостями значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(\text{Ga} - \text{C}) = 42.42(50) - 12.890(19)d(\text{Ga} - \text{C}), \quad (1)$$

$$\Omega(\text{In} - \text{C}) = 37.00(79) - 10.19(27)d(\text{In} - \text{C}), \quad (2)$$

$$\Omega(\text{Tl} - \text{C}) = 29.90(1.17) - 7.84(37)d(\text{Tl} - \text{C}) \quad (3)$$

с коэффициентами корреляции $\rho = -0.895$ (для 1179 граней Ga–C), -0.893 (для 354 граней In–C) и -0.835 (для 194 граней Tl–C). Согласно [42], существование таких линейных зависимостей является критерием существования ближнего порядка, обусловленного химическим взаимодействием между атомами, и дает основание полагать, что взаимодействия M–C (M = Ga, In, Tl) в структурах изученных кристаллов подчиняются общей закономерности, не зависящей от валентного состояния атомов металлов подгруппы галлия.

Интересной особенностью координационно-ненасыщенных металлов в структурах кристаллов является возможность существования агостических взаимодействий $M \cdots H - C$, критерии существования которых представлены в работах [10, 13]. В изученной выборке наблюдается значительное количество “прямых” контактов $\text{Ga} \cdots \text{H}$ (436 из 2036), $\text{In} \cdots \text{H}$ (205 из 656) и $\text{Tl} \cdots \text{H}$ (163 из 326), которые могут отвечать агостическим взаимодействиям $M \cdots H - C$ (M = Ga, In, Tl), обусловленным ненасыщенностью валентных возможностей атомов галлия и его аналогов. Среди основных граней типа $M \cdots H$ (M = Ga, In, Tl) встречаются грани, которым соответствуют типы пересечения P_2 . Следует отметить, что данные грани, в соответствии с [10, 13], следует интерпретировать как агостические взаимодействия $M \cdots H - C$ (M = Ga, In, Tl), соответствующие внутри- и межмолекулярным контактам. В обсуждаемой выборке агостические взаимодействия с атомами водорода присутствуют в 21 структуре, содержащей 32 атома атома галлия, в 7 структурах, в состав которых входят 7 атомов индия, и в 3 структурах, включающих 3 атома таллия. Атомы водорода, участвующие во взаимодействиях $M \cdots H - C$ (M = Ga, In, Tl), входят в состав группировок, содержащих как sp^3 - (метильные и метиленовые группировки), так и sp^2 -гибридные атомы углерода (фенильные и винильные фрагменты). Агостические взаимодействия в изученных

Таблица 3. Характеристики взаимодействий М—С и М...М (М = Ga, In, Tl) в структурах кристаллов

Атом М	С.О.	КЧ	Число атомов М	Связи М—С			Невалентные контакты М...С			Невалентные контакты М...М						
				число связей	d(М—С), Å		диапазон Ω(М—С), %	число контактов	d(М...С), Å		диапазон Ω(М...С), %	число контактов	d(М...М), Å		диапазон Ω(М...М), %	
				диапазон	среднее		диапазон	среднее		диапазон	среднее	диапазон	среднее		диапазон	среднее
Ga	III	3	65	1.93–2.06	1.98(2)	15.2–23.8	2.72–4.68	3.14(36)	<6.5	34	3.04–4.63	3.26(32)	<2.8			
		4	83	1.93–2.78	2.07(17)	6.6–24.3	2.69–4.26	3.04(27)	<5.3	21	2.88–4.41	3.26(35)	<3.4			
		5	5	1.96–2.87	2.26(35)	2.5–22.3	2.73–4.24	3.24(46)	<4.0	5	3.04–3.51	3.29(23)	<2.5			
		6	1	2.00–2.40	2.21(16)	6.6–18.4	2.77–3.59	3.14(42)	<2.7	—	—	—	—			
		Все	154	1.93–2.87	2.05(16)	2.5–24.3	2.69–4.68	3.11(34)	<6.5	60	2.88–4.63	3.26(32)	<3.4			
In	III	1	1	—	2.03	20.8	3.13–3.75	3.45(28)	<4.9	—	—	—	—			
		5	1	2.38–2.42	2.40(2)	7.7–7.9	—	—	—	4	4.07–4.17	4.12(6)	<5.4			
		12	4	2.86–3.53	3.04(17)	2.4–6.0	—	—	—	—	—	—	—			
		18	1	2.91–3.08	2.99(5)	3.8–5.9	—	—	—	—	—	—	—			
		Все	7	72	2.03–3.53	2.97(24)	2.4–20.8	3.13–3.75	3.45(28)	<4.9	4	4.07–4.17	4.12(6)	<5.4		
Tl	III	3	10	2.11–2.23	2.17(3)	14.1–20.9	2.95–4.08	3.25(29)	<4.9	1	—	3.67	<0.3			
		4	29	2.12–2.85	2.26(12)	8.3–21.3	2.78–4.37	3.30(38)	<5.6	3	3.30–3.58	3.39(16)	<0.8			
		5	1	2.20–2.34	2.28(8)	16.9–20.4	—	—	—	—	—	—	—			
		Все	40	151	2.11–2.85	2.24(11)	8.3–21.3	2.78–4.37	3.29(36)	<5.6	4	3.30–3.67	3.46(19)	<0.8		
		1	1	1	—	2.26	19.1	3.29–4.51	3.89	<4.6	—	—	—	—		
Tl	III	2	1	2.12–2.13	2.13(1)	20.0–20.9	2.96–4.45	3.66(44)	<6.2	—	—	—	—			
		3	2	2.17–2.22	2.20(2)	14.9–16.7	—	—	—	—	—	—	—			
		5	1	2.20–2.46	2.31(14)	16.0–20.8	—	—	—	—	—	—	—			
		Все	4	13	2.13–2.46	2.23(11)	14.9–20.9	2.96–4.45	3.66(44)	<6.2	—	—	—	—		
		1	1	1	2.34	—	18.4	3.35–4.44	3.84(42)	<4.3	—	—	—	—		
Tl	III	6	1	2.84–3.19	3.00(12)	5.6–10.6	3.19–3.88	3.51(33)	<4.9	—	—	—	—			
		7	1	2.90–3.11	3.00(9)	4.9–9.9	3.19–4.13	3.76(40)	<4.7	—	—	—	—			
		9	1	2.89–3.30	3.14(15)	2.5–11.2	—	—	—	—	—	—	—			
		10	12	2.71–3.23	2.99(10)	3.5–6.8	3.75–4.39	4.03(26)	<1.0	1	4.60	—	<0.5			
		Все	16	143	2.34–3.30	3.00(13)	2.5–18.4	3.19–4.44	3.87(36)	<4.9	1	4.60	—	<0.5		

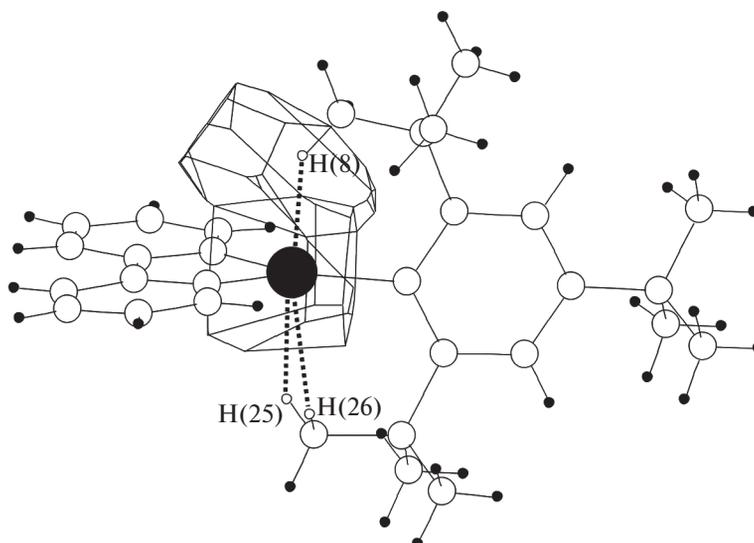


Рис. 4. Молекула $C_{30}H_{37}Ga$ {ZAWGUZ} [43]. Большой черный кружок – атом галлия, белые большие кружки – атомы углерода, маленькие черные кружки – атомы водорода, маленькие белые кружки – атомы водорода, образующие агостические взаимодействия $Ga \cdots H-C$ (обозначены пунктирными линиями).

структурах характеризуются следующими параметрами: $d(Ga \cdots H) = 2.00-2.81 \text{ \AA}$, $\Omega(Ga \cdots H) = 5.2-17.5\%$; $d(In \cdots H) = 2.55-3.03 \text{ \AA}$, $\Omega(In \cdots H) = 5.4-10.9\%$; $d(Tl \cdots H) = 2.68-3.36 \text{ \AA}$, $\Omega(Tl \cdots H) = 6.8-8.7\%$. Из приведенных значений $d(M \cdots H)$ видно, что движение по группе сверху вниз сопровождается закономерным увеличением межатомных расстояний, что связано с увеличением радиуса атома M ($M = Ga, In, Tl$) при переходе от галлия к таллию. Поскольку значения межатомных расстояний и телесных углов являются количественной мерой силы взаимодействия двух атомов, ПВД которых имеют общую грань, можно сделать вывод, что наиболее прочная связь типа $M \cdots H-C$ наблюдается в случае $M = Ga$ в структуре $C_{30}H_{37}Ga$ {ZAWGUZ} [43], показанной на рис. 4. В обсуждаемой структуре атомы $Ga(1)$ и атом $H(8)$ метильной группировки образуют агостическое взаимодействие с характеристиками $d(Ga \cdots H) = 2.00 \text{ \AA}$, $\Omega(Ga \cdots H) = 17.5\%$. Помимо атома $H(8)$ в агостических взаимодействиях с атомами галлия в структуре $C_{30}H_{37}Ga$ {ZAWGUZ} [43] принимают участие атомы $H(25)$ и $H(26)$.

Согласно данным табл. 3, в рассмотренных соединениях длина связи $M-C$ в КП MC_n ($M = Ga, In, Tl$) изменяется более чем на 0.7 \AA , однако такая вариация межатомного расстояния $M-C$ практически не сказывается на величине объема ПВД атомов M , который в пределах $3\sigma(V_{ПВД})$ является постоянной величиной, практически не зависящей от значения КЧ. Напротив, изменение степени окисления атома металла неминуемо сказывается на величине $V_{ПВД}$. Как видно из табл. 2, уменьшение степени окисления атома M

сопровождается закономерным увеличением $V_{ПВД}$ атомов галлия, индия и таллия. Факт постоянства величин $V_{ПВД}$ и $R_{СД}$ в пределах одной и той же степени окисления атомов галлия и его аналогов свидетельствует в пользу модели атома как “мягкой”, обладающей способностью легко деформироваться сферы [44–46], объем которой фиксирован и зависит исключительно от степени окисления атома M и химической природы атомов, непосредственно связанных с ним.

В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов бора и алюминия, находящихся в углеродном окружении [8, 9], $V_{ПВД}$ центрального атома в комплексах $M(III)C_n$ ($M = B, Al, Ga, In, Tl$) монотонно увеличивается, принимая значения $7.3(7)$, $11.4(7)$, $12.4(1.1)$, $14.8(7)$ и $16.7(2.8) \text{ \AA}^3$ для атомов B, Al, Ga, In и Tl соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов элементов подгруппы галлия можно охарактеризовать, используя величину вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД (D_A) [45]. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что величина D_A для большинства атомов $M(III)$ равна нулю в пределах $2\sigma(D_A)$, в то время как для атомов $M(I)$ $D_A \geq 0$, что вызвано наличием неподеленной электронной пары (*E-пара*). В то же время среди трехвалентных производных лишь комплекс $Ga(III)C_6$ имеет довольно высокое значение $D_A = 0.17 \text{ \AA}$. Гексакоординированное состояние $Ga(III)$ представлено структурой $[Ga(C_5Me_5)_2][AlCl_4]$ {CIZHEZ} [26], строение которого подробно обсуждалось выше. Столь высокое значение D_A (0.17 \AA)

обусловлено строением комплекса, а именно сильным искажением ПВД атома галлия, вызванным различным способом координации двух анионов одной химической природы – пентаметилциклопентадиенид-анионов, и наличием двух дополнительных невалентных контактов Ga...Cl. Как отмечалось выше, наличие *E*-пары в случае одновалентных соединений элементов подгруппы галлия приводит к асимметрии в распределении электронной плотности в области ядер атомов галлия и его аналогов, что легко можно определить по ненулевым значениям величины D_A .

В изученной выборке присутствуют комплексы одновалентных металлов, ПВД которых характеризуются очень низкими значениями D_A . Аномально низкое значение D_A для атомов M(I) реализуется в комплексах GaC₁₈, InC₂ и TlC₉ (0.03, 0.03 и 0.07 Å соответственно (табл. 2)). Авторами [30] с помощью квантово-механических расчетов продемонстрировано, что комплексы MC₂ (M = Ga(I) и In(I)), образованные путем координации атомами металлов лигандов карбеновой природы, реализуются за счет перекрывания *sp*²-гибридной орбитали атомов углерода и негибридной *p*-орбитали атомов галлия или индия. *E*-пара атома Ga(I) или In(I), согласно [30], располагается на *s*-орбитали, участвующей в перекрывании с π -орбиталями имидазольного фрагмента. Данное предположение подтверждается в рамках проведенного нами кристаллохимического анализа. Расположение *E*-пары на *s*-орбитали и ее участие в делокализации по ароматической системе объясняют столь аномально низкое значение вектора $D_A = 0.03$ Å для ПВД атома In(I) в структуре [In(Im(*i*-Pr₂C₆H₃)₂)] [Al((CF₃)₃CO)₄] {XIGYOD} [30], хотя величина D_A для других комплексов In(I)C_{*n*} (*n* = 1, 5 и 10) лежит в диапазоне 0.21–0.40 Å. Отметим, что аналогичный комплекс Ga(I)C₂ в изученную выборку не попал, поскольку содержит статистически разупорядоченные трифторметильные группы.

На наш взгляд, низкие значения величины D_A в случае GaC₁₈ и TlC₉ могут быть связаны с аналогичными комплексам MC₂ (M = Ga, In) особенностями электронного строения. Отсутствие стереохимической активности *E*-пары у GaC₁₈ и TlC₉, по всей видимости, вызвано ее расположением на сферически симметричной *s*-орбитали атома металла.

Помимо вектора D_A искажение ПВД описывается величиной второго момента инерции (G_3) – безразмерного параметра, характеризующего степень сферичности полиэдра [47] (табл. 2). Для комплексов GaC_{*n*} величина G_3 изменяется в диапазоне 0.081–0.098, комплексы InC_{*n*} характеризуются параметром G_3 в интервале 0.082–0.092, а для комплексов TlC_{*n*} значения G_3 укладываются в

диапазон 0.081–0.089. Согласно [47], на основании величины G_3 связи M–C (M = Ga, In, Tl) следует рассматривать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$).

Дополнительный анализ показал, что средняя длина углерод–углеродной связи фрагмента M–C–C не зависит от химической природы атома M и закономерно изменяется в зависимости от гибридизации атома C. Так, в ряду M–C–C, M–C=C и M–C≡C средние величины $d(C–C)$ принимают значения 1.51(6), 1.39(3) и 1.21(1) Å соответственно. Указанные значения $d(C–C)$ в пределах погрешности совпадают с длинами связей C–C в структурах соединений, содержащих КП AlC_{*n*} [9]. Данный факт, на наш взгляд, можно объяснить исходя из предположения о несущественном перекрывании π -орбиталей этиленового и ацетиленового фрагментов с вакантными орбиталями металлов 13-й группы, поэтому взаимодействия между ионами Tl(I) и кратными C≡C-связями в структурах типа Tl₄[Pt(C≡C–FeCp₂)₄]₂ · 2Me₂CO · 2CHCl₃ {EWUHEK} [35] и Tl₄[Pt(C≡C–C₆H₄Me)₄]₂ · 4Me₂CO {HECGEC} [36] следует рассматривать преимущественно как ионные. На это обстоятельство также указывает низкое значение $G_3 = 0.0816$ ПВД атомов Tl в указанных выше комплексах.

С учетом данных о характеристиках ПВД атомов бора и алюминия, входящих в состав комплексов BC_{*n*} и AlC_{*n*} [8, 9], максимальное значение параметра G_3 для обсуждаемых элементов 13-й группы имеют комплексы BC_{*n*}, для которых $G_3 = 0.094(3)$. ПВД атомов алюминия и его аналогов, образующих КП M(III)C_{*n*}, характеризуются одинаковой в пределах погрешности величиной параметра G_3 , значения которого равны 0.087(2), 0.088(2), 0.086(2) и 0.087(2) для Al, Ga, In и Tl соответственно.

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов подгруппы галлия в исследованных структурах позволяет (*d*, ϕ)-распределение [45]. В качестве примера на рис. 5 представлен график (*d*, ϕ)-распределения для ПВД атомов Ga(III) и In(I). Отметим, что аналогичный вид имеют графики (*d*, ϕ)-распределения для ПВД атомов In(III), Tl(III), Ga(I) и Tl(I).

Атомы элементов подгруппы галлия в степени окисления +3 на (*d*, ϕ)-распределении имеют две контактные кривые, отвечающие двум координационным сферам атомов металлов. В качестве примера рассмотрим (*d*, ϕ)-распределение для контактов Ga–C в комплексах Ga(III)C_{*n*}, изображенное на рис. 5а. Первая координационная сфера атомов Ga(III) включает в себя валентные взаимодействия Ga–C, которым соответствует контактная кривая с радиусом ~2.01(5) Å. Вторая координационная сфера представляет собой не-

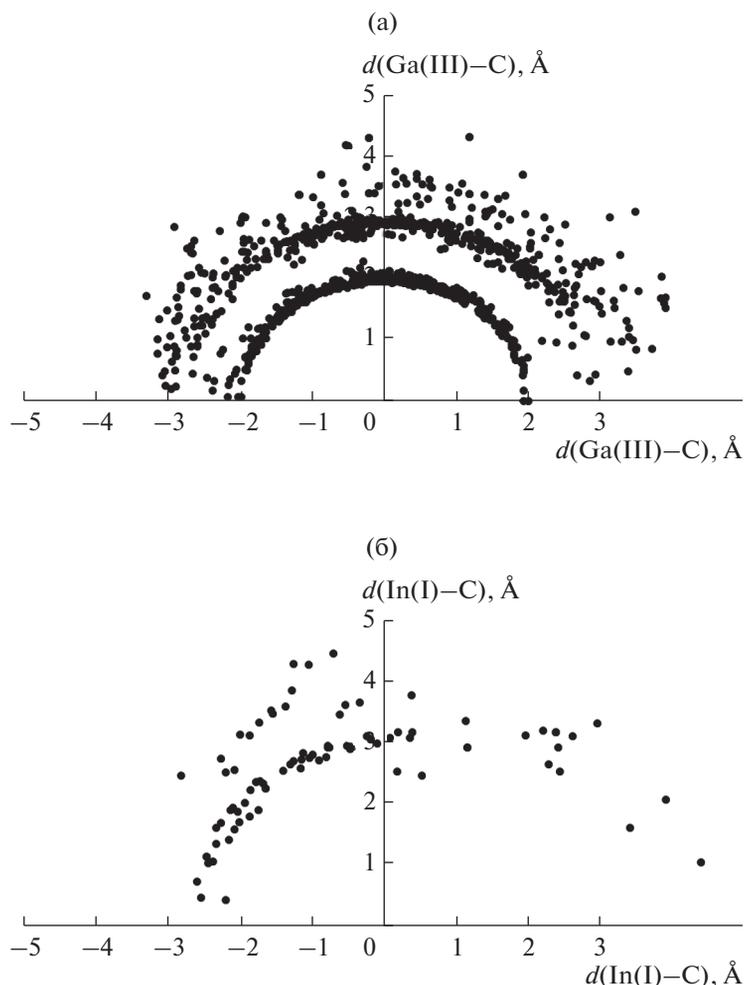


Рис. 5. Распределение (d , φ) для ПВД атомов Ga, входящих в состав 148 комплексов $\text{Ga(III)}C_n$ (а), и атомов In, входящих в состав 8 комплексов $\text{In(I)}C_n$ (б).

валентные взаимодействия Ga/C, которым отвечает контактная кривая с радиусом $\sim 3.09(34)$ Å.

Несколько иной вид имеет (d , φ)-распределение для комплексов одновалентных металлов подгруппы галлия. В данном случае отчетливо удается различить контактные кривые, отвечающие сильным взаимодействиям M–C ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$). При этом диффузный слой второй координационной сферы практически отсутствует. Следует отметить, что в случае одновалентных Ga, In, Tl первая координационная сфера искажена наличием стереоактивной неподеленной электронной пары, что отчетливо видно на (d , φ)-распределении для ПВД атомов In(I) (рис. 5б). В данном случае контактные кривые для атомов одновалентных металлов подгруппы галлия в первом приближении можно рассматривать как образующие эллипса, а первые координационные сферы одновалентных атомов галлия и его аналогов — как эллипсоиды вращения, длинная ось которых совпадает с направлением вектора

D_A . Такая асимметрия контактной кривой для атомов M(I) ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) обусловлена анизотропией валентно-силового поля в области ядер атомов M(I) ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$), вызванной стереохимической активностью E -пары.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto T., Tanaka K., Chujo Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 5. P. 1343. <https://doi.org/10.1021/ma502592c>

2. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с.
3. Fernandez E.J., Laguna A., Lopez-de-Luzuriaga J.M. et al. // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 7. P. 1689. <https://doi.org/10.1021/om051030j>
4. Fernandez E.J., Garau A., Laguna A. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 713. P. 2951. <https://doi.org/10.1021/om100188f>
5. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2019.
6. Cambridge Structural Database System. Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2019).
7. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 307.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618030105>
8. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 996.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080107>
9. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 870. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 714.] <https://doi.org/10.1134/S003602361907009X>
10. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. V. 25. № 7. P. 453. [Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжкин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
11. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб В.Л. Современная кристаллография в четырех томах. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
12. Vohs J.K., Downs L.E., Barfield M.E. et al. // *Polyhedron*. 2002. V. 21. № 5–6. P. 531. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)01034-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)01034-8)
13. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Byslaev Yu.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. № 12. P. 1871. [Серезжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.]
14. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. № 12. P. 847. [Блатова О.А., Блатов В.А., Серезжкин В.Н. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
15. Ahmad S.U., Beckmann J. // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 24. P. 6893. <https://doi.org/10.1021/om9007967>
16. Crittendon R.C., Li X.W., Su J., Robinson G.H. // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 11. P. 2443. <https://doi.org/10.1021/om970110n>
17. Malone J.F., McDonald W.S. // *J. Chem. Soc. A*. 1970. V. 1970. P. 3362. <https://doi.org/10.1039/J19700003362>
18. Beachley O.T., Churchill M.R., Pazik J.C., Ziller J.W. // *Organometallics*. 1986. V. 5. № 9. P. 1814. <https://doi.org/10.1021/om00140a010>
19. Zeckert K. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 5. P. 1387. <https://doi.org/10.1021/om301032x>
20. Haiges R., Deokar P., Vasiliu M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 38. P. 9054. <https://doi.org/10.1002/chem.201700611>
21. Blank J., Hausen H.D., Weidlein J. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 444. № 1–2. P. C4. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)83082-7](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)83082-7)
22. Lee B., Pennington W.T., Laske J.A., Robinson G.H. // *Organometallics*. 1990. V. 9. № 11. P. 2864. <https://doi.org/10.1021/om00161a007>
23. Schnee G., Faza O.N., Specklin D. et al. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 49. P. 17959. <https://doi.org/10.1002/chem.201503000>
24. Wolf B.M., Stuhl C., Maichle-Mossmar C., Anwender R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 6. P. 2373. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12984>
25. Mertz K., Zettler F., Hausen H.D., Weidlein J. // *J. Organomet. Chem.* 1976. V. 122. № 2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)80608-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)80608-7)
26. Macdonald C.L.B., Gorden J.D., Voigt A. et al. // *Dalton Trans.* 2008. V. 37. № 9. P. 1161. <https://doi.org/10.1039/B716220K>
27. Zhu Z., Fischer R.C., Ellis B.D. et al. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 21. P. 5263. <https://doi.org/10.1002/chem.200900201>
28. Haubrich S.T., Power P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 9. P. 2202. <https://doi.org/10.1021/ja973479c>
29. Niemeyer M., Power P.P. // *Angew. Chem.* 1998. V. 37. № 9. P. 1277. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980518\)37:9<1277::AID-ANIE1277>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980518)37:9<1277::AID-ANIE1277>3.0.CO;2-1)
30. Higelin A., Keller S., Gohringer C. et al. // *Angew. Chem.* 2013. V. 52. № 18. P. 4941. <https://doi.org/10.1002/anie.201209757>
31. Loos D., Baum E., Ecker A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. № 8. P. 860. <https://doi.org/10.1002/anie.199708601>
32. Beachley O.T., Churchill M.R., Fettinger J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 15. P. 4666. <https://doi.org/10.1021/ja00275a077>
33. Werner H., Otto H., Kraus H.J. // *J. Organomet. Chem.* 1986. V. 315. № 3. P. C57. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(86\)80461-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(86)80461-2)
34. Schumann H., Janiac C., Gorlitz F. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1989. V. 363. № 3. P. 243. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(89\)87112-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(89)87112-8)
35. Diez A., Fernandez J., Lalinde E. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 24. P. 11606. <https://doi.org/10.1021/ic102000s>
36. Berenguer J.R., Fornies J., Gil B., Lalinde E. // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. № 3. P. 785. <https://doi.org/10.1002/chem.200500471>
37. Nakai H., Tang Y., Gantzel P., Meyer K. // *Chem. Commun.* 2003. V. 39. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1039/B209071F>

38. *Schumann H., Kucht H., Kucht A. et al.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1992. V. 47. № 9. P. 1241.
39. *Schmidbaur H., Nowak R., Huber B., Muller G.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1988. V. 43. № 11. P. 1447.
40. *Slattery J.M., Higelin A., Bayer T., Krossing I.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. № 18. P. 3228.
<https://doi.org/10.1002/anie.201000156>
41. *Schmidbaur H., Hager R., Huber B., Muller G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1987. V. 26. № 4. P. 338.
<https://doi.org/10.1002/anie.198703381>
42. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.
43. *Decken A., Gabbai F.P., Cowley A.H.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. № 15. P. 3853.
<https://doi.org/10.1021/ic00119a002>
44. *Серезжкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П.* // *Коорд. химия.* 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
45. *Serezhkin V.N., Byslaev Yu.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. № 7. P. 1064. [*Серезжкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т.42. № 7. С. 1180.]
46. *Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б.* // *Коорд. химия.* 1999. Т. 25. № 3. С. 182.
47. *Блатов В.А., Полькин В.А., Серезжкин В.Н.* // *Кристаллография.* 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
48. *Harvey S., Raston C.L., Skelton B.W. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1987. V. 328. № 1–2. P. C1.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99784-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99784-5)

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.732;546.733;547.836.3;539.26

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИС-ФЕНАНТРОЛИН
КОБАЛЬТА(II/III) С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ АНИОНАМИ¹

© 2021 г. П. Калле^{a, b}, С. И. Беззубов^{a, *}

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 29.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован перхлорат трис-фенантролин кобальта(II), а также аналогичные соли с полииодидными анионами. В кристаллах комплексные катионы упакованы посредством многочисленных C–H \cdots π - и $\pi\cdots\pi$ -контактов, тогда как иодсодержащие анионы изолированы и взаимодействуют с π -системой ароматических лигандов. Спонтанное окисление трис-фенантролин кобальта(II) иодом приводит к кристаллическому продукту, содержащему трехзарядный комплексный катион, трииодид-анионы и молекулярный иод. В кристалле анионы и молекулы иода образуют каркас из атомов иода, выстроенный за счет галоген-галогеновых взаимодействий, тогда как комплексные катионы за счет контактов C–H \cdots I и I $\cdots\pi$ удерживаются в этом каркасе и непосредственно друг с другом не взаимодействуют. Исследование проясняет природу взаимодействий, которые могут иметь место при работе сенсibilизированных красителем солнечных элементов, содержащих тандемные иодные и кобальтовые редокс-медиаторы.

Ключевые слова: 1,10-фенантролин, рентгеноструктурный анализ, полииодиды

DOI: 10.31857/S0044457X21110106

ВВЕДЕНИЕ

С момента изобретения сенсibilизированных красителем солнечных элементов (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) окислительно-восстановительная пара трииодид/иодид была предпочтительным медиатором (переносчиком электронов между фотоанодом и фотокатодом), обеспечивающим медленную рекомбинацию электронов и быструю регенерацию красителя [1]. Тем не менее ряд недостатков электролита на основе иода ограничивают производительность DSSC: коррозия металла фотоанода, сублимация иода, поглощение видимого света полииодидными, неподходящий для некоторых красителей окислительно-восстановительный потенциал пары I₃⁻/I⁻ [2]. Среди медиаторов, не содержащих иода, наиболее перспективными являются полипиридиновые комплексы кобальта(II/III), редокс-потенциал которых можно тонко подстраивать, варьируя заместители в лигандах [3, 4]. Однако кобальтовые электролиты также не идеальны и их

основные проблемы связаны с медленным массопереносом и неэффективным переносом заряда на фотокатоде [5, 6]. Удобный способ сочетать полезные свойства различных медиаторов и минимизировать их негативные эффекты — это стратегия тандемного электролита [7–9]. При конструировании ячеек с тандемным электролитом пару Co³⁺/Co²⁺ обычно комбинируют с кинетически быстрым медиатором [10–12], тогда как работу пары I₃⁻/I⁻ оптимизируют путем добавления окислительно-восстановительной пары с потенциалом, достаточным для подавления образования I₃⁻, что сохраняет электролит бесцветным и увеличивает напряжение, создаваемое такой ячейкой [13, 14].

Удивительно, но лишь в одной работе кобальтовая и иодная редокс-пары были объединены в тандемный электролит [15]. Авторы зафиксировали увеличение эффективности работы ячейки на основе двойного электролита по сравнению с таковой для ячеек с однокомпонентным медиатором. Они предположили, что окислительно-восстановительная пара на основе кобальта действует преимущественно как восстанавливающий

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21110106

Таблица 1. Межатомные расстояния Co–N (Å) в структурах [Co(phen)₃](ClO₄)₂ и соединений **1–3** и их сравнение с данными Кембриджского банка (CSD)

Структура	Co–N ₁	Co–N ₂	Co–N ₃	Co–N ₄	Co–N ₅	Co–N ₆	Среднее	Ст. откл.
[Co(phen) ₃](ClO ₄) ₂	2.146(4)	2.122(4)	2.130(4)	2.134(4)	2.143(4)	2.150(4)	2.138	0.011
1	2.130(3)	2.140(3)	2.133(3)	2.141(3)	2.138(3)	2.120(3)	2.134	0.008
2	2.133(2)	2.127(2)	2.151(2)	2.143(2)	2.124(2)	2.121(2)	2.133	0.012
3	1.950(5)	1.948(5)	1.946(5)	1.939(5)	1.950(5)	1.944(5)	1.946	0.004
Co(+3)–N(phen), CSD							1.940	0.008
Co(+2)–N(phen), CSD							2.134	0.010

краситель агент (на фотоаноде), тогда как триодид-иодидная пара работает на фотокатоде, причем из такой модели следует, что между электродами могут возникать градиенты концентрации компонентов.

Процессы в этой сложной системе трудно изучать в жидкой среде из-за высокой подвижности частиц. Представляется разумным проводить исследование кристаллических образцов, в которых при сохранении физической сущности процессов, происходящих в жидкости, удастся “заморозить” частицы и изучить межмолекулярные взаимодействия между ними с помощью рентгеноструктурного анализа [16].

В качестве объектов исследования были отобраны катионные *трис*-комплексы кобальта(II/III) с 1,10-фенантролином, которые кристаллизовали в виде солей из растворов, содержащих различные формы иода, с последующим изучением полученных кристаллов с помощью РСА и выявлением особенностей кристаллической упаковки. Учитывая, что, согласно Кембриджскому банку данных, существует только одна структурно охарактеризованная соль *трис*-фенантролин кобальта(II) с триодид-анионом [17], дополнительные структурные данные представляют ценность для понимания природы взаимодействий между противоионами в этой системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание молекулярных структур комплексных катионов

Структуры перхлората, иодид-триодида и триодида *трис*-фенантролин кобальта(II) [Co(phen)₃](ClO₄)₂, [Co(phen)₃]I₃I (соединение **1**) и [Co(phen)₃](I₃)₂ (соединение **2**), а также тетраид триодида *трис*-фенантролин кобальта(III) [Co(phen)₃](I₃)₃ · 4I₂ (соединение **3**) содержат одинаковый по составу катион, в котором атом кобальта находится практически в идеальном октаэдрическом окружении, образованном шестью атомами азота трех молекул *o*-фенантролина. Межатомные расстояния Co–N приведены в табл. 1.

Средние значения длин связей Co–N в двухзарядных катионах, входящих в состав структур исходного перхлората и соединений **1** и **2**, находятся в хорошем согласии между собой, а также соответствуют значениям из Кембриджского банка для аналогичных комплексов. В структуре **3**, содержащей трехзарядный катион, средняя длина связи Co–N также хорошо согласуется с литературными данными и почти на 0.2 Å меньше таковой в двухзарядных катионах, что объясняется уменьшением ионного радиуса кобальта при окислении до степени окисления +3.

Во всех четырех структурах три молекулы 1,10-фенантролина не испытывают стерического напряжения и демонстрируют плоскую геометрию. Меньший радиус Co(+3) по сравнению с Co(+2) приводит к тому, что в двухзарядных комплексных катионах углы NCoN, образованные каждым лигандом по отдельности, составляют не более 78.61(8)°, тогда как в трехзарядном катионе аналогичные углы лежат в диапазоне 84.3(2)°–84.8(2)°, что обеспечивает существование более правильного октаэдра для трехзарядного катиона.

Описание кристаллических упаковок

Перхлорат *трис*-фенантролин кобальта(II) гидрат. Комплексные катионы выстраиваются в плотные цепи вдоль оси *c* за счет совместного действия π··π- и C–H··π-взаимодействий (рис. 1). Цепи образуют слои в плоскости *0ac*, в которых имеются небольшие карманы, содержащие анионы и молекулы воды, связанные с последними и между собой водородными связями. Оба перхлорат-аниона поворотом неупорядочены по двум позициям вдоль одной из связей Cl–O так, что разупорядоченные части анионов направлены в пространство между слоями, тем самым обеспечивая их более плотное прилегание вдоль оси *b*. Связь структурных единиц вдоль направлений *a* и *b*, по-видимому, достигается в основном за счет электростатического взаимодействия между противоионами.

Соединение 1. Упаковка кристалла формируется за счет π··π- и C–H··π-контактов между сосед-

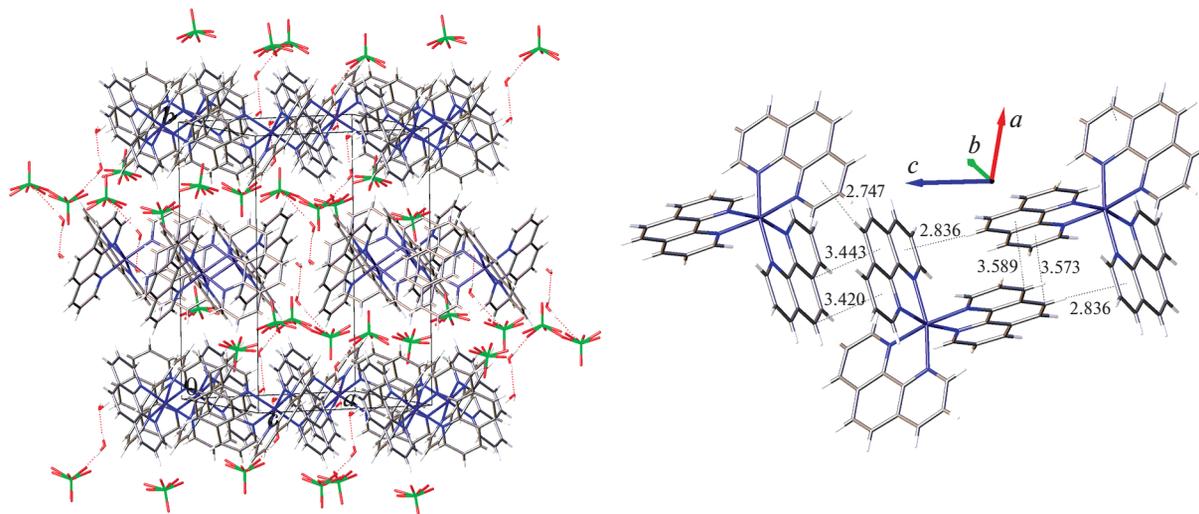


Рис. 1. Фрагменты кристаллической упаковки $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. Межмолекулярные контакты приведены в Å.

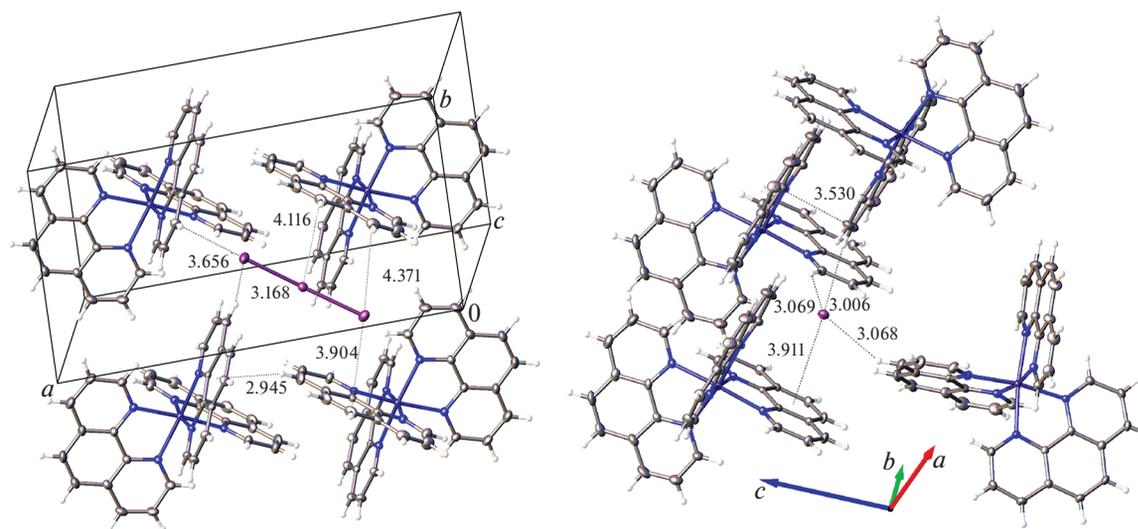


Рис. 2. Фрагменты кристаллической упаковки соединения **1** (молекулы растворителя не показаны): окружение трийодид-аниона (слева), окружение иодида (справа). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Межмолекулярные контакты приведены в Å.

ними комплексными катионами, а также за счет многочисленных взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ и $\text{I}\cdots\pi$ (рис. 2). Молекулы ацетонитрила заполняют каналы, проходящие вдоль оси b .

Соединение 2. Комплексные катионы формируют слои вдоль плоскости $\{011\}$ за счет $\pi\cdots\pi$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействий. Анионы и молекулы ацетонитрила занимают межслоевое пространство и участвуют в формировании упаковки посредством $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ - и $\text{I}\cdots\pi$ -контактов (рис. 3).

Соединение 3. Упаковка кристалла главным образом сформирована за счет галоген-галогеновых контактов между анионами трийодида, иоди-

да и молекулами иода ($d_{\min}(\text{I}\cdots\text{I}) = 3.179(2) \text{ \AA}$). Иодсодержащие частицы объединены в зигзагообразные слои, находящиеся в плоскости $0bc$ и расположенные друг над другом со смещением (рис. 4). Слои образуют трехмерную иод-полиидидную сетку, в которой имеются ячейки, занятые не связанными друг с другом комплексными катионами, участвующими в многочисленных $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ - и $\text{I}\cdots\pi$ -контактах со структурными единицами иодполиидидной сетки.

Исходный комплекс – перхлорат *трис*-фенантролин кобальта(II) – синтезирован и охарактеризован с применением ^1H ЯМР, РСА, РФА, ЦВА

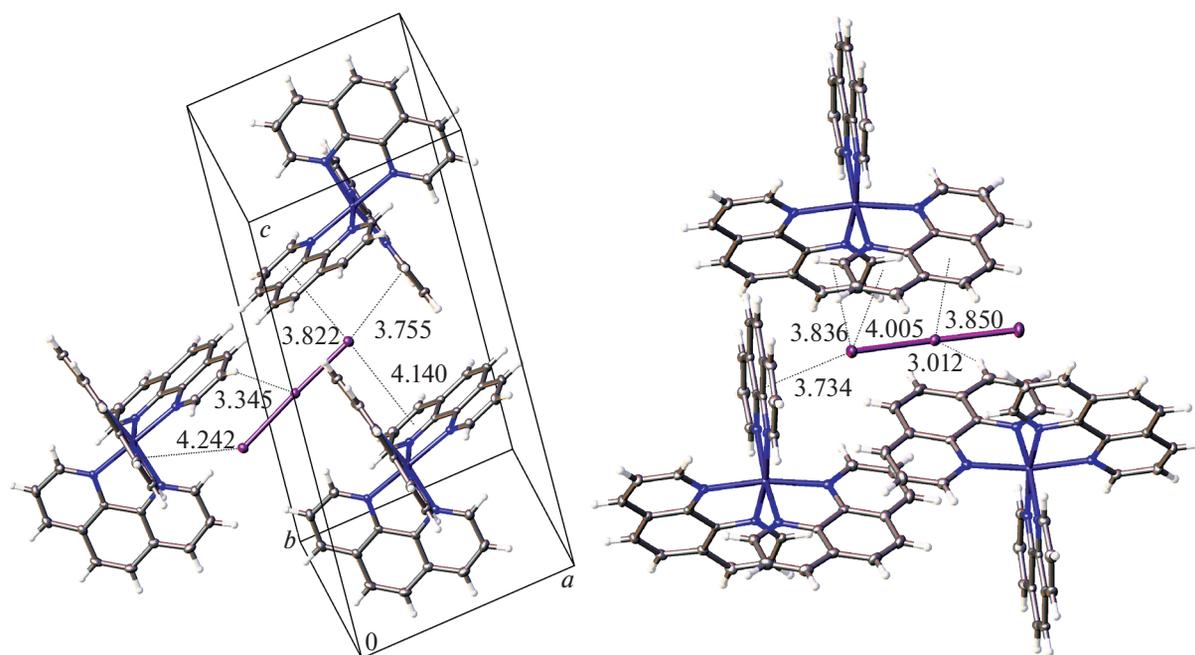


Рис. 3. Фрагменты кристаллической упаковки соединения **2** (молекулы растворителя не показаны): эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Межмолекулярные контакты приведены в Å.

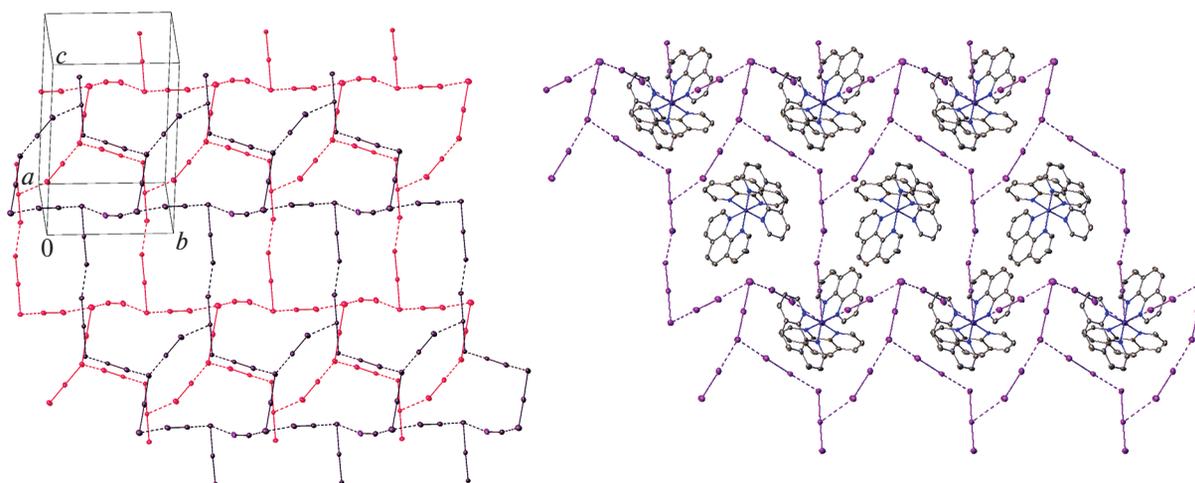


Рис. 4. Два иод-полииодидных слоя в структуре соединения **3** (слева) и расположение комплексных катионов $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ относительно одного слоя (справа), атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

и УФ-спектроскопии (рис. С1–С7, табл. С1–С3). Хотя данное соединение описано ранее [18–21], в настоящей работе выращены кристаллы его новой модификации, для которой установлена кристаллическая структура, сформированная из чередующихся слоев катионов и анионов. Впервые структура данного соединения уточнена с R -фактором ниже 7%. Комплекс демонстрирует обратимое окислительно-восстановительное поведение,

отвечающее одноэлектронному процессу $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ (рис. С6). В спектре поглощения комплекса интенсивные полосы в УФ-диапазоне обусловлены внутримолекулярными электронными переходами, тогда как широкая полоса, частично регистрируемая в видимом диапазоне, отвечает переходам с переносом заряда; $d-d$ -переходы не зафиксированы (рис. С7). В спектре протонного магнитного резонанса полу-

ченной соли наблюдаются сигналы в диапазоне от 17 до 109 м.д. (рис. С1), что типично для парамагнитных комплексов кобальта(II) [22, 23]. При окислении этой соли перекисью водорода слабые сигналы исчезают и возникают сигналы в районе 7–10 м.д. (рис. С2), характерные для диамагнитных комплексов кобальта(III), что подтверждает полноту окисления.

Взаимодействие перхлората *трис*-фенантролин кобальта(II) с раствором трийодид-йодидного электролита в ацетонитриле ($C(I^-)/C(I_2) = 10/1$) приводит к образованию кристаллической соли $[Co(phen)_3](I_3)I \cdot CH_3CN$ (соединение 1), содержащей небольшую примесь соли $[Co(phen)_3](I_3)_2 \cdot CH_3CN$ (соединение 2). Ожидается, что *трис*-фенантролин кобальта(III), обладающий редокс-потенциалом 0.64 В отн. СВЭ в ацетонитриле, реагирует с аналогичным электролитом ($E(I_3^-/I^-) = 0.35$ В отн. СВЭ), окисляя не связанный в комплекс йодид и давая соединение 1.

В кристалле соединения 1 упаковка сформирована главным образом за счет взаимодействий между комплексными катионами, тогда как изолированные йодсодержащие частицы занимают пустоты и дают контакты с π -системой лигандов. В отличие от этого кристаллическая упаковка соединения 2 (имеющего изоструктурный аналог $[Fe(phen)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$ [24]) близка к таковой для исходного перхлората и содержит слои из анионов и молекул ацетонитрила, уложенные между слоями из комплексных катионов. Кратчайшее расстояние $I \cdots I$ между соседними трийодидами, составляющее $4.2574(3) \text{ \AA}$, не позволяет говорить о наличии каких-либо более крупных полийодидных образований в данной структуре (по данным [25], существенными взаимодействиями между атомами йода являются те, для которых межатомные расстояния не превышают 4.0 \AA – удвоенный ван-дер-ваальсов радиус йода).

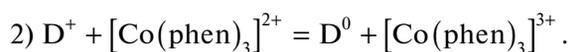
В ацетонитриле йод может существовать в виде радикалов, причем редокс-потенциал пар I_2^-/I^- и I^{\cdot}/I^- гораздо выше редокс-потенциала пары $[Co(phen)_3]^{3+}/[Co(phen)_3]^{2+}$ [26]. Именно поэтому в соединении 3, полученном при использовании растворов нейтрального йода, кобальт окислен до с.о. +3, что подтверждается не только РСА (табл. 1), но и спектром протонного магнитного резонанса, полностью аналогичным спектру $[Co(phen)_3](ClO_4)_3$.

Наличие свободного йода оказывает существенное воздействие и на кристаллическую упаковку соединения 3, где за счет галоген-галогеновых контактов формируется трехмерная йод-полийодидная структура, в которой симметричные практически сферические катионы занимают пу-

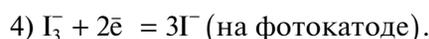
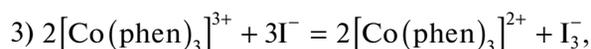
стоты и непосредственно между собой не взаимодействуют.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах соединений 1–3 может быть полезным для построения модели, описывающей совместную работу кобальтового и йодного медиаторов в DSSC. При этом ключевую роль играет взаимодействие между компонентами ячейки в приэлектродном пространстве близи фотоанода (мезопористый диоксид титана с нанесенным на него красителем), поскольку именно здесь происходят основные “паразитные” процессы рекомбинации заряда, приводящие к уменьшению эффективности [27, 28].

При использовании тандемного электролита после поглощения света и передачи электрона в зону проводимости полупроводника окисленная молекула красителя (D^+) может быть восстановлена как йодидом, так и комплексом кобальта(II) согласно уравнениям реакций в ионной форме:

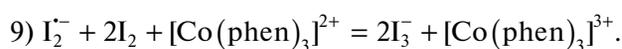
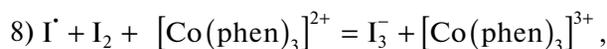
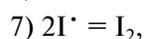
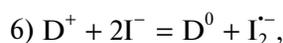
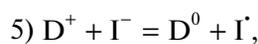


Если опираться на предложенную авторами [15] модель, то в прианодном пространстве преимущественно протекает реакция (2), вследствие чего там накапливается $[Co(phen)_3]^{3+}$, далее восстанавливаемый йодидом, переходящим, в свою очередь, в трийодид, диффундирующий к фотокатоду для восстановления:



Соединения 1 и 2 отвечают такой модели и демонстрируют “замороженное” состояние, образующееся после реакции (3).

При условии, что концентрации компонентов в тандемном электролите сопоставимы, трудно ожидать, что комплекс кобальта будет концентрироваться в прианодном пространстве, тогда как трийодид – в прикатодном, как предполагают авторы [15]. Во всяком случае, допустима модель с альтернативным распределением компонентов, при котором протекает цепочка превращений:



В ячейке образование йодсодержащих радикалов вызвано тем, что стандартные красители имеют редокс-потенциал около 1 В отн. СВЭ, и йодид может окисляться до более высокоэнерге-

тических частиц [29]. Учитывая очень высокую площадь поверхности мезопористого диоксида титана и, соответственно, высокую концентрацию красителя на нем [27], можно ожидать, что содержание иода, не связанного в триодид, в приповерхностном слое может в несколько раз, если не на порядки, превышать таковое в объеме электролита. Поэтому модель, иллюстрируемая реакциями (5)–(9), также представляется состоятельной, тогда как соединение **3** отвечает одному из состояний тандемного электролита, допустимого в рамках этой модели. Кроме того, образование полииодидов большего, чем триодид, размера и даже протяженных полииодидных цепей в приэлектродном пространстве также возможно (что подчеркивается авторами [30, 31]), причем это объясняло бы механизм переноса заряда в ячейке, особенно учитывая способность полииодидных цепей проводить электрический ток [32–35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы три соли *трис*-фенантролин кобальта(II) с перхлоратом, иодидом и триодидом в качестве анионов, а также соль *трис*-фенантролин кобальта(III), содержащая анионы триодида и нейтральные молекулы иода. Установлено, что в растворе стандартного иодного электролита для DSSC (доминирующая форма – триодид) может существовать двухзарядный комплексный катион $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$, тогда как присутствие свободного иода в системе приводит к окислению кобальта до степени окисления +3. В кристаллах солей кобальта(II) комплексные катионы взаимодействуют посредством многочисленных C–H \cdots π - и $\pi\cdots\pi$ -контактов, тогда как иодсодержащие частицы изолированы и взаимодействуют с π -системой ароматических лигандов. Упаковка соли кобальта(III), напротив, сформирована главным образом за счет галоген-галогеновых контактов между триодидами и молекулярным иодом, а катионы занимают пустоты в полииодидном каркасе и непосредственно между собой не взаимодействуют. Полученные данные позволяют предполагать значительную роль полииодидных цепей в переносе заряда в DSSC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00351). Рентгеновские исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Статья содержит файл с сопроводительными материалами, включающими полное описание экспери-

ментальной части работы, спектры ^1H ЯМР, результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, данные циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boschloo G., Hagfeldt A.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1819. <https://doi.org/10.1021/ar900138m>
2. *Wu J., Lan Z., Lin J. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 5. P. 2136. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
3. *Sapp S.A., Elliott C.M., Contado C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 37. P. 11215. <https://doi.org/10.1021/ja027355y>
4. *Nusbaumer H., Zakeeruddin S.M., Moser J.E. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2003. V. 9. № 16. P. 3756. <https://doi.org/10.1002/chem.200204577>
5. *Moser J., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10461. <https://doi.org/10.1021/jp012075a>
6. *Klahr B.M., Hamann T.W.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. № 31. P. 14040. <https://doi.org/10.1021/jp903431s>
7. *Baillargeon J., Xie Y., Hamann T.W.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 39. P. 33544. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01626>
8. *Li C.T., Lee C.P., Lee C.T. et al.* // ChemSusChem. 2015. V. 8. № 7. P. 1244. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403204>
9. *Cho W., Song D., Lee Y.G. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 2. P. 233. <https://doi.org/10.1039/c2ta00719c>
10. *Cazzanti S., Caramori S., Argazzi R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 31. P. 9996. <https://doi.org/10.1021/ja062087f>
11. *Hao Y., Yang W., Zhang L. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 13934. <https://doi.org/10.1038/ncomms13934>
12. *Caramori S., Husson J., Beley M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2010. V. 16. № 8. P. 2611. <https://doi.org/10.1002/chem.200902761>
13. *Cong J., Yang X., Hao Y. et al.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 9. P. 3625. <https://doi.org/10.1039/c2ra20310c>
14. *Chu T.C., Lin R.Y.Y., Lee C.P. et al.* // ChemSusChem. 2014. V. 7. № 1. P. 146. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301015>
15. *Cong J., Hao Y., Sun L. et al.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301273>
16. *Tuikka M., Hirva P., Rissanen K. et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 15. P. 4499. <https://doi.org/10.1039/c1cc10491h>
17. *Tereshansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online. 2005. V.

61. № 9. P. M1680.
<https://doi.org/10.1107/S1600536805023883>
18. *Boys D., Escobar C., Wittke O.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1984. V. 40. № 8. P. 1359.
<https://doi.org/10.1107/s0108270184007964>
19. *Chen X., Zhang D.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2014. V. 229. № 3. P. 247.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0125>
20. *England J., Bill E., Weyhermüller T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 24. P. 12002.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02415>
21. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 428. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029>
22. *Brisig B., Constable E.C., Housecroft C.E.* // *New J. Chem.* 2007. V. 31. № 8. P. 1437.
<https://doi.org/10.1039/b707601k>
23. *Symes M.D., Wilson C.* // *Supramol. Chem.* 2018. V. 30. № 9. P. 742.
<https://doi.org/10.1080/10610278.2017.1373195>
24. *Horn C., Berben L., Chow H. et al.* // *CrystEngComm.* 2002. V. 4. № 2. P. 7.
<https://doi.org/10.1039/B109311H>
25. *Svensson P.H., Kloo L.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 5. P. 1649.
<https://doi.org/10.1021/cr0204101>
26. *Gajardo F., Loeb B.* // *J. Chil. Chem. Soc.* 2011. V. 56. № 2. P. 697.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072011000200016>
27. *Teuscher J., Marchioro A., Andrés J. et al.* // *J. Phys. Chem. C* / 2014. V. 118. № 30. P. 17108.
<https://doi.org/10.1021/jp501481c>
28. *Saygili Y., Stojanovic M., Flores-Díaz N. et al.* // *Inorganics.* 2019. V. 7. № 3. P. 30.
<https://doi.org/10.3390/inorganics7030030>
29. *Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. et al.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 11. P. 6595.
<https://doi.org/10.1021/cr900356p>
30. *Mao Z., Ye Y., Lv H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 27. P. 10780.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915824>
31. *Wang H., Zhang X., Gong F. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1002/adma.201103785>
32. *Madhu S., Evans H.A., Doan-Nguyen V.V.T. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 28. P. 8032.
<https://doi.org/10.1002/anie.201601585>
33. *Starikov E.B.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1997. V. 64. № 4. P. 473.
34. *Lamberts K., Handels P., Englert U. et al.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. № 21. P. 3832.
<https://doi.org/10.1039/C6CE00396F>
35. *Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 11. P. 5674.
<https://doi.org/10.1021/cg500958q>

ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ И СЖАТИЯ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН

© 2021 г. Е. П. Дьячков^а, 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 12.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Методом линейаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитано влияние одноосной деформации на зонную структуру четырех хиральных ((8,7), (9,6), (10,5), (12,1)) и четырех нехиральных ((7,7), (13,0), (12,0), (13,0)) нанотрубок диаметром $\sim 10 \text{ \AA}$ с разной геометрией. Результаты сопоставлены с влиянием скручивания нанотрубок на электронные свойства этих соединений. Установлено, что возмущения зонной структуры под действием этих двух типов механических деформаций могут резко различаться. В трубке (7,7) типа “кресло” и трубке (8,7), которую иногда называют трубкой “почти кресло” из-за близости индексов $n_1 = 8$ и $n_2 = 7$, зонная структура резко меняется при скручивании трубки, но почти не возмущается одноосным растяжением и сжатием. Напротив, в полупроводниковых нанотрубках (13,0), (11,0) типа “зигзаг” и (12,1) “почти зигзаг” влияние скручивания трубок очень слабое, а растяжение сопровождается сильными изменениями дисперсионных кривых в области уровня Ферми вплоть до изменения чередования граничных зон. В квазиметаллических нанотрубках (12,0) и (9,6) все типы деформации – растяжение, сжатие и скручивание – индуцируют резкое уширение запрещенной зоны с образованием полупроводников. В полупроводниковой хиральной нанотрубке (10,5) и скручивание, и одноосные деформации приводят к сильным изменениям зонной структуры.

Ключевые слова: моделирование, зонная структура, электромеханические свойства, аксиальные деформации

DOI: 10.31857/S0044457X21110040

ВВЕДЕНИЕ

Однослойные нанотрубки – это цилиндрические молекулы, поверхность которых выстроена углеродными шестиугольниками [1, 2], а геометрия определяется диаметром d и ориентацией шестиугольников относительно оси цилиндра или длиной связи C–C 1.42 \AA и двумя положительными целыми числами (n_1, n_2) , где $n_1 \geq n_2 \geq 0$. В зависимости от геометрии нанотрубки обладают различными электрическими свойствами, что находит применение в электронных устройствах нанометрового масштаба. Углеродные нанотрубки являются жесткими и прочными пружинами, но при скручивании нанотрубки вокруг ее оси z , растяжении или сжатии (рис. 1) ее электронные свойства меняются. При этом могут открываться запрещенные зоны в металлических нанотрубках и варьироваться ширина запрещенных зон в полупроводниковых трубках [3–7]. Электронный отклик на деформацию нанотрубок используется

в нанoeлектромеханических системах, которые представляют собой устройства, сочетающие электрические и механические степени свободы материалов [8–14].

Цель настоящей работы – получение количественной информации об изменении электронной структуры при растяжении и сжатии нанотрубок с помощью неэмпирического метода линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). В предыдущей работе этим же методом изучен отклик зонной структуры хиральных и нехиральных нанотрубок на крутильные моды [15]. Ранее влияние отклика зонной структуры трубок изучалось с помощью приближенных аналитических расчетов в рамках π -электронной теории и расширенным методом Хюккеля [16–23].

МЕТОД РАСЧЕТА

Качественно в методе ЛПЦВ зонная структура нанотрубки определяется свободным движением

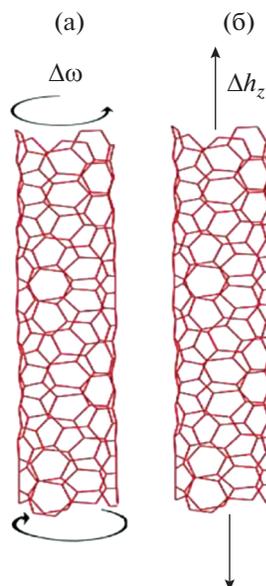


Рис. 1. Скручивание (а) и растяжение (б) нанотрубки.

электронов в моноатомном углеродном цилиндрическом слое и рассеянием электронов на атомных потенциалах. При этом учитываются винтовая и вращательная симметрия нанотрубок, за счет чего истинная элементарная ячейка любой нанотрубки сводится к двум валентно-связанным атомам С. Полностью геометрическая структура нанотрубки определяется повторяющимися поворотами пары атомов С–С на углы ω вокруг оси z с одновременными смещениями на расстояния h_z вдоль этой оси, а также поворотами n вокруг оси z на угол π/n , где n – наибольший общий делитель индексов n_1 и n_2 . Строгое обоснование метода и явные формулы для базисных функций и секулярных уравнений приведены в предыдущих публикациях [24–26]. 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 $0 \leq k \leq \pi/h_z$ и от вращательного квантового числа $L = 0, 1, \dots, n - 1$, которое нумерует стоячие электронные волны в направлении вокруг трубки. В качестве входных данных в соответствующей компьютерной программе используются структурные параметры h_z и ω нанотрубки, которые зависят от индексов n_1 и n_2 , а в качестве характеристики аксиальной деформации – величина Δh_z , выраженная в процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим влияние аксиальных деформаций на зонную структуру четырех хиральных ((8,7), (9,6), (10,5), (12,1)) и четырех нехиральных ((7,7), (13,0), (12,0), (13,0)) нанотрубок с диаметрами ~ 10 Å,

но с разной геометрией. Ограничимся амплитудами кручения $|\Delta h_z| \leq 5\%$, так как цилиндрическая геометрия нанотрубок сохраняется в этих пределах, а далее она подвергается необратимым искажениям [19–23]. Влияние крутильных мод в диапазоне $|\Delta \omega| \leq 2$ град/Å на эти трубки описано в [15].

Напомним, что, согласно простой π -электронной модели, электронные свойства недеформированных нанотрубок можно грубо охарактеризовать индексом p , который определяется как остаток от деления разности $n_1 - n_2$ на три. Если $p = 0$, нанотрубки обладают металлическими свойствами, а при $p = 1$ или -1 они полупроводниковые. Таким образом, в рассматриваемой серии трубок имеются нехиральные типа “кресло” (n, n) и “зигзаг” ($n, 0$) и хиральные, полупроводниковые и металлические трубки со всеми индексами p .

Хиральные нанотрубки

Рис. 2 и табл. 1 иллюстрируют результаты расчетов зонной структуры и ее изменения при растяжении и сжатии хиральной (8,7) нанотрубки. Приведены энергии пиков валентной зоны и минимумов зоны проводимости в точках А, ..., Н зоны Бриллюэна и вариации минимального оптического перехода в зависимости от величины и направления одноосной деформации. Уровень Ферми четко разделяет валентную зону и зону проводимости. Нанотрубка является полупроводником с прямым переходом в запрещенной зоне $E_g(A) = E_c(A) - E_v(A) = 0.76$ эВ, который возрастает до 0.9 эВ при растяжении и уменьшается до 0.66 эВ при сжатии. Слабые вариации электронной структуры этой трубки при одноосных деформациях резко контрастируют с эффектами ее скручивания, которое в зависимости от направления и амплитуды деформации может привести к удвоению щели или ее быстрому уменьшению вплоть до металлизации трубки за счет перекрытия состояний валентной зоны и зоны проводимости.

Рис. 3 и табл. 2 демонстрируют влияние одноосных деформаций на зонную структуру хиральной (10,5) нанотрубки. При $\Delta h_z = 0$ минимальная щель с энергией $E_g(G) = 0.66$ эВ расположена в точке G с $L = 2$, а вторая щель с энергией $E_g(D) = 1.6$ эВ – в точке D с $L = 4$. При растяжении в диапазоне $|\Delta h_z| \leq 5\%$ энергия $E_g(G)$ падает до 0.26 эВ, а при сжатии она почти удваивается. Как показывает рис. 3, вблизи $\Delta h_z = -5\%$ зависимости $E_g(G)$ и $E_g(D)$ от Δh_z пересекаются, и далее значения $E_g(D)$ оказываются меньше, чем $E_g(G)$. В отличие от скручивания, когда нанотрубка может приобретать металлические свойства, перекрытия состояний валентной зоны и зоны прово-

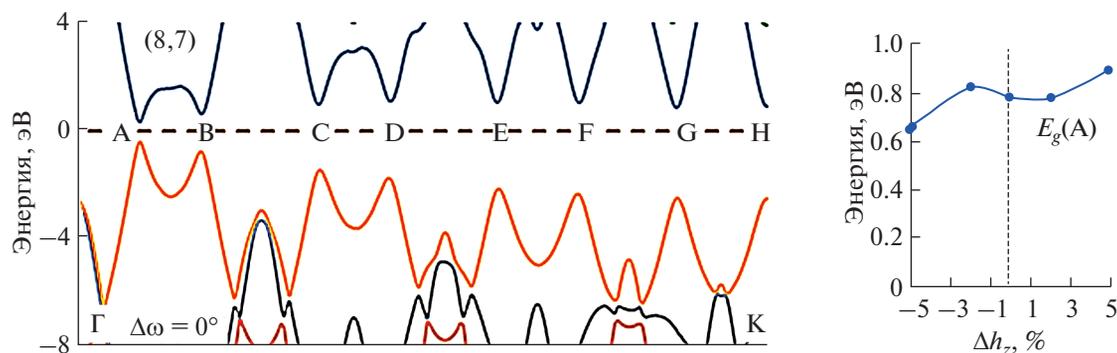


Рис. 2. Зонная структура и изменение энергии минимальной оптической щели при растяжении ($\Delta h_z > 0$) и сжатии ($\Delta h_z < 0$) нанотрубки (8,7).

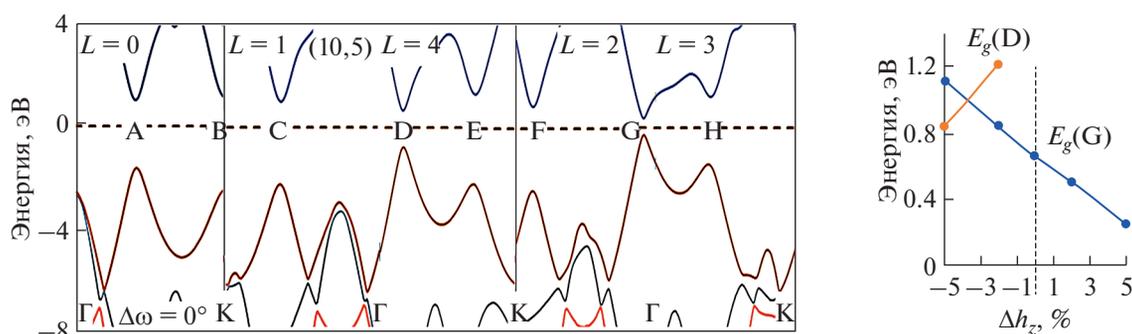


Рис. 3. Зонная структура и изменение энергии двух минимальных оптических щелей при растяжении и сжатии нанотрубки (10,5).

димости при растяжении и сжатии не наблюдается, т.е. нанотрубка сохраняет полупроводниковые свойства, но шириной запрещенной зоны можно эффективно управлять с помощью одноосной нагрузки, поскольку зависимости щелей $E_g(G)$ и $E_g(D)$ от Δh_z почти линейные.

Зависимости смещения уровней зонной структуры полупроводниковых нанотрубок (12,1) от линейных деформаций Δh_z в основном аналогичны (10,5). Они определяются разнонаправленным смещением и конкуренцией двух минимальных щелей, а также кратными изменениями их

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов валентной зоны (ν) и минимумов зоны проводимости (c) нанотрубки (8,7) в различных точках зоны Бриллюэна в зависимости от величины растяжения и сжатия (Δh_z , %)

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.39	0.68	1.04	1.15	1.11	1.09	0.92	0.95
	ν	-0.39	-0.74	-1.43	-1.73	-2.24	-2.33	-2.48	-2.57
2	c	0.39	0.67	1.05	1.15	1.12	1.07	0.9	0.91
	ν	-0.39	-0.74	-1.43	-1.71	-2.24	-2.34	-2.5	-2.57
5	c	0.45	0.68	1.06	1.14	1.10	1.01	0.88	0.4
	ν	-0.45	-0.7	-1.46	-1.71	-2.21	-2.33	-2.56	-2.51
-2	c	0.41	0.7	1.04	1.16	1.12	1.12	0.95	1.0
	ν	-0.41	-0.77	-1.41	-1.74	-2.1	-2.32	-2.45	-2.58
-5	c	0.33	0.74	1.04	1.22	1.15	1.22	0.9	1.01
	ν	-0.33	-0.81	-1.35	-1.73	-2.04	-2.27	-2.36	-2.47

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

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	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
2	c	1.09	1.09	1.04	0.71	1.19	0.79	0.25	1.1
	v	-1.75	-2.42	-2.33	-0.84	-2.16	-2.62	-0.25	-1.37
5	c	1.14	0.97	1.06	0.8	1.1	0.8	0.13	1.
	v	-1.86	-2.36	-2.45	-0.97	-2.08	-2.76	-0.13	-1.3
-2	c	1.0	1.25	0.99	0.56	1.33	0.79	0.42	1.21
	v	-1.54	-2.52	-2.13	-0.66	-2.25	-2.4	-0.42	-1.51
-5	c	0.97	1.38	0.97	0.47	1.46	0.75	0.61	1.35
	v	-1.33	-2.58	-1.92	-0.47	-2.32	-2.22	-0.5	-1.61

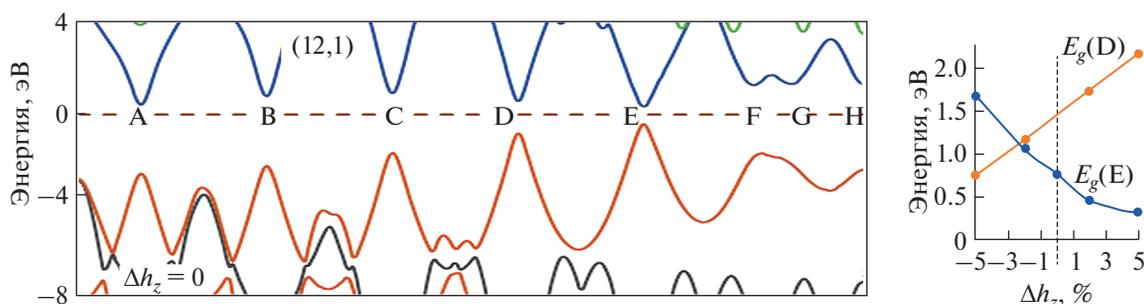
Таблица 3. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (12,1) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0.45	0.82	0.97	0.64	0.39	1.31	1.36	1.36
	v	-2.54	-2.2	-1.66	-0.83	-0.39	-1.67	-1.89	-2.38
2	c	0.55	0.92	1.08	0.77	0.23	1.22	1.31	1.28
	v	-2.72	-2.39	-1.99	-0.98	-0.23	-1.51	-1.71	-2.25
5	c	0.72	1.08	1.24	1.0	0.16	1.14	1.28	1.24
	v	-2.92	-2.69	-2.0	-1.16	-0.16	-1.25	-1.47	-2.41
-2	c	0.47	0.83	0.98	0.63	0.59	1.55	1.54	1.55
	v	-2.24	-1.94	-1.35	-0.54	-0.47	-1.73	-2.03	-2.41
-5	c	0.31	0.67	0.8	0.36	0.92	1.7	1.62	1.67
	v	-1.91	-1.62	-1.04	-0.30	-0.76	-2.04	-2.34	-2.67

энергий при растяжении и сжатии (рис. 4, табл. 3). Отклик нанотрубки (12,1) на скручивание существенно более слабый по сравнению с трубкой (10,5).

Рис. 5 и табл. 4 отражают эволюцию зонной структуры и минимальной щели при растяжении и сжатии трубки (9,6). Это металлическая трубка с

мини-щелью $E_g(F) = 0.035$ эВ в точке F на границе между состояниями с $L = 1$ и 2 и $k = 0$ [2, 24–26]. И растяжение, и сжатие сопровождаются быстрым увеличением щели $E_g(F)$ до 0.32 и 0.22 эВ. Щель $E_g(F)$ отделена от остальных прямых оптических переходов на 2–3 эВ, и они не образуют состояний в области уровня Ферми ни при растяжении,

**Рис. 4.** Зонная структура и изменение энергии двух минимальных оптических щелей при растяжении и сжатии нанотрубки (12,1).

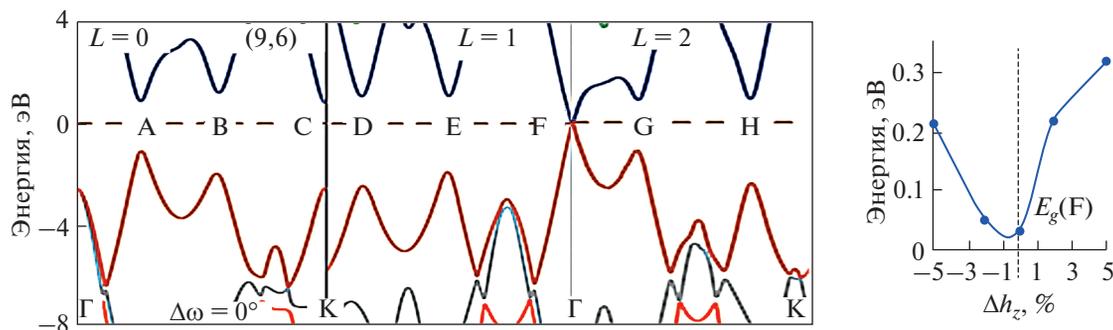


Рис. 5. Зонная структура и изменение энергии минимальной оптической щели при растяжении и сжатии нанотрубки (9,6).

ни при сжатии трубки, в отличие от ее скручивания против винтовой оси трубки, когда щель $E_g(A)$ быстро убывает и опускается ниже щели $E_g(F)$ [15].

Нанотрубка типа “кресло”

Обсудим теперь нехиральную трубку (7,7) типа “кресло”. Как видно из рис. 6 и табл. 5, в свободном состоянии она обладает металлической зонной структурой из-за пересечения граничных π -полос в точке А с $L = 0$, причем ни растяжение, ни сжатие не вызывают расщепления этих вырожденных уровней. Таким образом, металлический тип электронного строения устойчив по отношению к одноосной деформации. Этот результат резко отличается от реакции трубки на ее скручивание вокруг оси z , которое открывает щель $E_g(A)$ в запрещенной зоне, которая быстро достигает ~ 1 эВ и индуцирует переход металл–полупроводник.

Нанотрубки типа “зигзаг”

Как следует из рис. 7, 8 и табл. 6, 7, отклик зонной структуры полупроводниковых нехиральных нанотрубок типа “зигзаг” (13,0) с $p = 1$ и (11,0) с $p = -1$ на одноосные деформации очень сильный. Он определяется быстрым и разнонаправленным изменением двух минимальных щелей. В трубке (13,0) это щели $E_g(E)$ и $E_g(F)$, энергии которых для невозмущенной структуры равны 0.85 и 1.47 эВ. При сжатии трубки (13,0) щель $E_g(E)$ падает до 0.31 эВ, а при растяжении $E_g(F)$ убывает до 0.69 эВ. При $\Delta h_z \approx 2\%$ зависимости энергии этих прямых переходов от Δh_z пересекаются и $E_g(E) = E_g(F) = 1.25$ эВ. В трубке (11,0) точка пересечения энергии двух минимальных щелей расположена при отрицательном значении $\Delta h_z \approx -2\%$, когда значение 1.25 эВ отвечает энергии переходов $E_g(E)$ и $E_g(D)$. Путем растяжения и сжатия минимальную щель $E_g(E)$ в трубке (11,0) можно варьировать в интервале 0.22–1.25 эВ. В нанотрубках

Таблица 4. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (9,6) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	<i>c</i>	0.88	1.21	0.8	1.09	1.11	0.02	0.93	0.96
	<i>v</i>	-1.11	-2.0	-2.56	-2.45	-1.90	-0.02	-1.1	-2.46
2	<i>c</i>	0.9	1.16	0.78	1.03	1.12	0.11	0.89	0.96
	<i>v</i>	-1.16	-1.96	-2.63	-2.44	-1.96	-0.11	-1.1	-2.48
5	<i>c</i>	0.97	1.11	0.79	0.96	1.15	0.16	0.85	0.97
	<i>v</i>	-1.24	-1.9	-2.72	-2.38	-2.05	-0.16	-0.98	-2.55
-2	<i>c</i>	0.87	1.31	0.85	1.21	1.16	0.027	1.02	1.01
	<i>v</i>	-1.03	-1.95	-2.49	-2.46	-1.81	-0.027	-1.16	-2.48
-5	<i>c</i>	0.78	1.37	0.87	1.31	1.11	0.11	1.06	1.0
	<i>v</i>	-0.92	-2.11	-2.37	-2.52	-1.72	-0.11	-1.24	-2.22

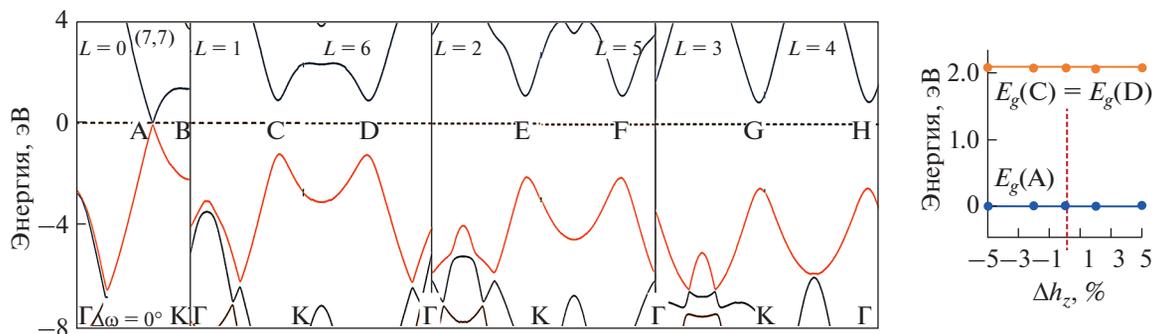


Рис. 6. Зонная структура и изменение энергии двух минимальных оптических щелей при растяжении и сжатии нанотрубки (7,7).

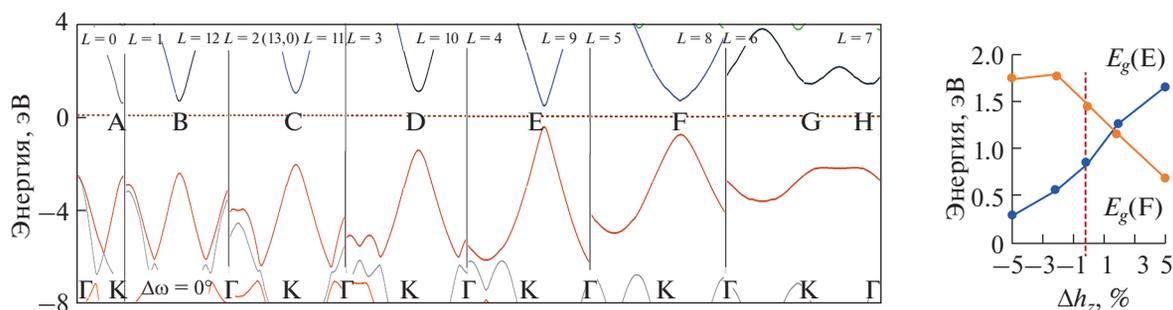


Рис. 7. Зонная структура и изменение энергии двух минимальных оптических щелей при растяжении и сжатии нанотрубки (13,0).

(13,0) и (11,0) изменения энергии прямых переходов с деформацией приближенно линейные. Как установлено в [15], скручивание полупроводниковых трубок (13,0) и (11,0) вызывает лишь очень слабое возмущение зонной структуры: в (13,0) минимальная щель увеличивается от 0.85 до 0.94 эВ, а в трубке (11,0) она убывает от 0.78 до 0.73 эВ, причем изменения энергии других переходов также ограничиваются ~0.1 эВ.

В идеальной квазиметаллической зигзагообразной трубке (12,0) с $p = 0$ и растяжение, и сжатие приводят к быстрому увеличению мини-щели $E_g(E)$ в точке E с $L = 8$ от 0.04 до 0.8–0.9 эВ (рис. 9, табл. 8). Кроме того, вблизи $\Delta h_z = -5\%$ дно зоны проводимости смещается из точки E в точку A, и минимальным оказывается непрямой переход между состояниями $E_v(E)$ и $E_c(A)$. Напомним, что отклик этой трубки на скручивание также до-

Таблица 5. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (7,7) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	0	1.32	0.89	0.89	1.09	1.09	0.87	0.87
	v	0	-2.20	-1.21	-1.21	-2.08	-2.08	-2.53	-2.53
2	c	0	1.31	0.93	0.93	1.09	1.09	0.86	0.86
	v	0	-1.95	-1.19	-1.19	-2.08	-2.08	-2.51	-2.51
5	c	0	1.0	0.92	0.92	1.06	1.06	0.8	0.8
	v	0	-1.65	-1.21	-1.21	-2.11	-2.11	-2.54	-2.54
-2	c	0	1.34	0.93	0.93	1.14	1.14	0.94	0.94
	v	0	-2.41	-1.19	-1.19	-2.04	-2.04	-2.46	-2.46
-5	c	0	1.29	0.95	0.95	1.20	1.20	1.02	1.02
	v	0	-1.77	-1.14	-1.14	-1.96	-1.96	-2.39	-2.39

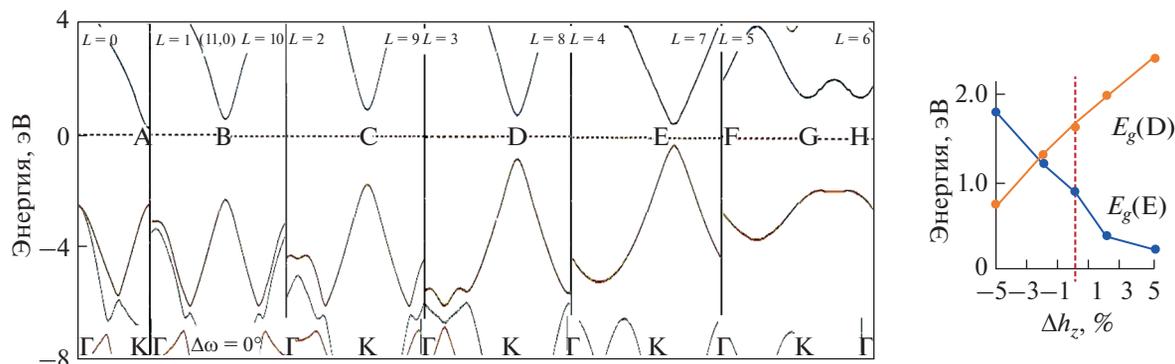


Рис. 8. Зонная структура и изменение энергии двух минимальных оптических щелей при растяжении и сжатии нанотрубки (11,0).

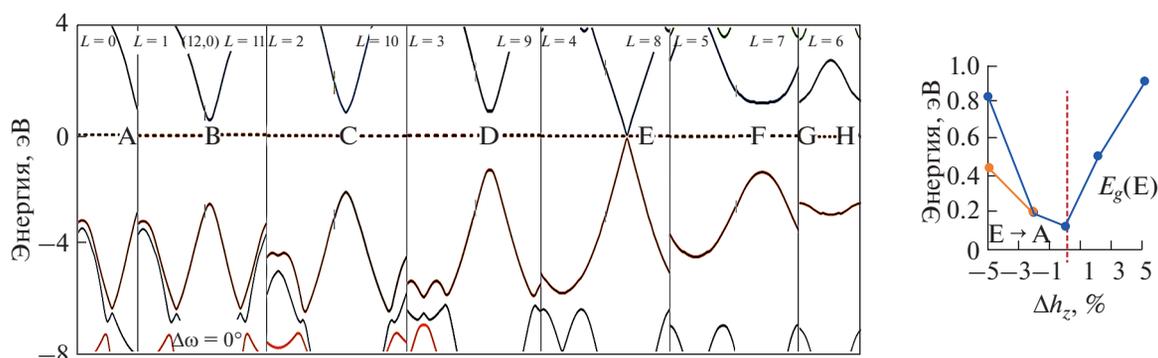


Рис. 9. Зонная структура и изменение энергии минимальной оптической щели при растяжении и сжатии нанотрубки (12,0).

вольно сильный: минимальная щель $E_g(E)$ возрастает до 0.3 эВ [15]. В рассчитанных нехиральных нанотрубках изменения запрещенной зоны с деформацией приближенно линейные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитано влияние растяжения и сжатия на зонную структуру углеродных нанотрубок. Результаты сопоставлены с электронными эффек-

Таблица 6. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (13,0) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	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
2	c	0.64	0.75	1.11	1.13	0.68	0.58	1.36	1.36
	v	-2.68	-2.66	-2.28	-1.57	-0.58	-0.58	-1.95	-1.95
5	c	0.63	0.86	1.14	1.19	0.83	0.34	1.25	1.25
	v	-3.02	-2.93	-2.54	-1.88	-0.84	-0.35	-1.71	-1.71
-2	c	0.35	0.48	0.83	0.79	0.29	0.86	1.42	1.42
	v	-2.53	-2.47	-1.94	-1.30	-0.28	-0.94	-2.39	-2.39
-5	c	0.17	0.43	0.64	0.57	0.16	0.51	1.11	1.6
	v	-2.21	-2.03	-1.63	-0.98	-0.15	-1.25	-2.61	-2.61

Таблица 7. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (11,0) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	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
2	c	0.28	0.65	1.02	0.86	0.19	1.85	1.32	1.32
	v	-2.85	-2.62	-2.02	-1.12	-0.19	-2.52	-1.75	-1.75
5	c	0.43	0.71	1.16	1.05	0.11	1.72	1.22	1.22
	v	-3.1	-2.1	-2.29	-1.36	-0.11	-2.31	-1.52	-1.52
-2	c	0.31	0.69	1.06	0.83	0.9	2.2	1.73	1.73
	v	-2.2	-1.95	-1.42	-0.49	-0.31	-2.72	-1.87	-1.87
-5	c	0.18	0.52	0.87	0.6	1.27	2.31	1.85	1.85
	v	-1.85	-1.59	-1.05	-0.15	-0.55	-2.87	-2.18	-2.18

Таблица 8. Энергии максимумов валентной зоны и минимумов зоны проводимости нанотрубки (12,0) в зависимости от Δh_z

Δh_z	Зона	A	B	C	D	E	F	G	H
0	c	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
2	c	0.38	0.64	1.04	1.0	0.25	1.04	1.32	1.32
	v	-2.81	-2.77	-2.24	-1.34	-0.25	-1.16	-2.27	-2.27
5	c	0.56	0.82	1.15	1.16	0.45	0.9	1.29	1.29
	v	-2.99	-2.9	-2.43	-1.54	-0.46	-0.87	-1.99	-1.99
-2	c	0.32	0.42	0.86	0.73	0.12	1.37	1.42	1.42
	v	-2.55	-2.33	-1.86	-1.09	-0.07	-1.5	-2.62	-2.62
-5	c	0.21	0.52	0.74	0.58	0.62	1.7	1.62	1.62
	v	-2.08	-1.86	-1.38	-0.58	-0.21	-1.65	-2.75	-2.75

тами скручивания нанотрубок. Установлено, что возмущение зонной структуры под действием механических деформаций может резко различаться в зависимости от геометрии нанотрубок. Полученные результаты можно использовать для управления оптическими и электрическими свойствами материала и дизайна наноэлектромеханических систем на основе углеродных нанотрубок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

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.
3. *Sazonova V., Yaish Y., Üstünel H. et al.* // Nature. 2004. V. 431. P. 284.
<https://doi.org/10.1038/nature02905>
4. *Tomblor T.W., Zhou C., Alexseyev L. et al.* // Nature. 2000. V. 405. P. 769.
<https://doi.org/10.1038/35015519>
5. *Gómez-Navarro C., de Pablo P.J., Gomez-Herrero J.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 549.
<https://doi.org/10.1007/s10854-006-8094-7>
6. *Semet V., Binh V.T., Guillot D.K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 223103.
<https://doi.org/10.1063/1.2136229>
7. *Cohen-Karni T., Segev L., Cohen S.R. et al.* // Nature Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2006.57>

8. *Changa T.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 201910. <https://doi.org/10.1063/1.2739325>
9. *Craighead H.G.* // Science. 2000. V. 290. P. 1532. <https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532>
10. *Wang M.Z.* Carbon Nanotube NEMS // Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. Bhushan B. Dordrecht: Springer, 2015. P. 11.
11. *Chiu H.Y., Hung P., Postma H.W.C. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4342. <https://doi.org/10.1021/nl802181c>
12. *Chaste J., Eichler A., Moser J. et al.* // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.42>
13. *Moser J., Güttinger J., Eichler A. et al.* // Nature Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 493. <https://doi.org/10.1038/ncomms3843>
14. *Jensen K., Weldon J., Garcia H. et al.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3508. <https://doi.org/10.1021/nl0721113>
15. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 852. [Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 750. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060088>]
16. *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>
17. *Yang L., Han J.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85>
18. *Kane C.L., Mele E.J.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1932. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1932>
19. *Bundera J.E., Hill J.M.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. 023511. <https://doi.org/10.1063/1.3289320>
20. *Heyd R., Charlier A., McRae E.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 6820. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.6820>
21. *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>
22. *Rocheffort A., Avouris P., Lesage F. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 13824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13824>
23. *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>
24. *D'yachkov P.N., Maskaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. 195411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
25. *D'yachkov P.N.* Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves. London: CRC Press, Taylor and Francis, 2019. 212 p.
26. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 55. [Дьячков П.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 60.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010072>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С КРИПТАНДОМ[2.2.2]¹

© 2021 г. В. А. Исаева^а, *, Г. А. Гамов^а, В. А. Шарнин^а

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

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Проведен анализ констант устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] и квантово-химические расчеты структуры криптанда[2.2.2], его протонированных форм и комплексов с ионом меди(II). Выявлено, что образование моноядерного криптата меди(II) связано со значительным сжатием макроцикла в направлении оси азот–азот, а биядерного – напротив, с растяжением полости. С привлечением литературных данных об устойчивости комплексов двухвалентных *d*-металлов с N-донорными лигандами рассмотрено соотношение криптанного и хелатного эффектов при образовании координационных соединений с макроциклическими лигандами и лигандами с открытой цепью. Показано, что при образовании комплексов криптанда[2.2.2] с ионами Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ хелатный эффект значительно превышает криптантный. Наличие криптанного эффекта сопоставлено с геометрическими размерами катиона и макроцикла.

Ключевые слова: макроцикл, DFT, медь(II), комплексообразование, константа устойчивости, моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X2111009X

ВВЕДЕНИЕ

Основным свойством макроциклических соединений (краун-эфиров, криптанов, подантов) является их способность селективно образовывать комплексы с ионами металлов и нейтральными молекулами, что определяет их практическое применение [1–3]. Высокая селективность взаимодействия криптанда с металлом позволяет использовать криптаты для выделения неустойчивых химических соединений, для избирательных каталитических и различных межфазных процессов, а также как экстрагенты для металлов, высокоселективные сорбенты, ионофоры [4, 5].

Наиболее изученными являются комплексы криптанов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, что отражено в обзорной работе [6]. Имеется большое число работ, в которых исследована устойчивость криптантных комплексов серебра(I) в водных и водно-органических растворах [6]. Процессы комплексообразования криптанов с двухвалентными *d*-металлами ис-

следованы в меньшей степени и в основном представлены работами по установлению констант устойчивости комплексов состава 1 : 1 [6].

Для моноядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] в работах [7, 8] определена его константа устойчивости в водном растворе, авторами [9–12] изучена устойчивость этого комплекса в некоторых индивидуальных органических растворителях. Возможность образования в растворе протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] в литературе не рассмотрена, за исключением работы [11], в которой приведено значение константы устойчивости биядерного криптата меди(II) в безводном метанольном растворе.

Целью настоящей работы является анализ координационных равновесий в водных растворах меди(II) с криптаном[2.2.2] в условиях образования моноядерного, протонированного и биядерного криптантных комплексов. Для этого необходимо определить структурные характеристики образующихся комплексов, что позволит обсудить их стабильность с учетом соответствия ион-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X2111009X

ного радиуса меди(II) и размера макроциклической полости.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Геометрические параметры свободного криптанда[2.2.2], моно- и бипротонированного лигандов, моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC (версия 8.2.0) [13], частично основанного на коде GAMESS (US) [14] в рамках теории функционала плотности. Использован трехпараметрический функционал Беке–Ли–Янга–Парра B3LYP [15] и базисный набор 6-31G* [16]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводили вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализацию молекулярных моделей осуществляли при помощи программного обеспечения ChemCraft [17]. В качестве исходной структуры криптанда[2.2.2] для последующей оптимизации использовали результаты расчетов Д. Шарапы [18]. Все расчеты проводили *in vacuo*.

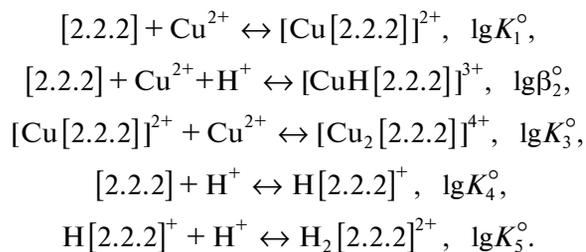
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Криптант[2.2.2] представляет собой трехмерный объемный аминоэфир, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Размер внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] подходит для размещения небольшого катиона меди(II) ($r = 0.73 \text{ \AA}$ [19]) с образованием в растворе комплекса мольного состава 1 : 1. В литературе константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] определена при хорошей сходимости результатов в работах [8] ($\lg K_1 = 7.1$, $\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) и [7] ($\lg K_1 = 6.81$, $\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$). Образование биядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] с константой устойчивости $\lg K_3 = 4.56$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) установлено в метанольной среде [11]. Несмотря на отсутствие в литературе сведений о протонированном комплексе катиона меди(II) с криптандом[2.2.2], вероятность его формирования в растворе при постановке потенциометрического эксперимента нами не исключалась [20], поскольку известно, что с ионами *d*-металлов криптанды могут образовывать протонированные координационные соединения [7, 21]. Возможность образования билигандного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] не рассматривалась в виду очевидных стерических препятствий. Комплексообразование сопровождается

реакциями протонирования лиганда, соответственно, общую схему равновесных процессов в растворе с участием катиона меди(II) и криптанда[2.2.2] можно представить в виде:



Константы протонирования криптанда[2.2.2]

в водном растворе ($\lg K_4^\circ = 9.87$, $\lg K_5^\circ = 7.23$) получены в работе [22]. Константы равновесия реакций образования моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] в водном растворе ($\lg K_1^\circ = 6.68$, $\lg \beta_2^\circ = 14.65$, $\lg K_3^\circ = 3.42$) определены нами в работе [20].

С использованием значений констант равновесия реакций образования криптантов меди(II) и протонирования криптанда[2.2.2] построены диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора при различном соотношении $\text{Cu}^{2+} : [2.2.2]$. Как показывает рис. 1, в диапазоне значений pH ~ 6–7 в растворе преобладает протонированный криптант меди(II) вне зависимости от соотношения металл : лиганд. При сдвиге в щелочную область начинается накопление в растворе непротонированных форм криптантов меди(II). Количественное соотношение моноядерного и биядерного криптантов меди(II) в растворе определяется исходным мольным соотношением перхлората меди(II) и криптанда[2.2.2].

Представляет интерес проиллюстрировать соображения о возможности образования комплексов различного состава, приведенные выше, данными квантово-химических расчетов. Как следует из оптимизированной структуры свободного лиганда (рис. 2а), в полости молекулы могут разместиться два протона или два иона меди(II), несмотря на существенную разницу ионных радиусов (рис. 2, табл. 1). Протонирование лиганда (рис. 2б) вызывает сжатие молекулы криптанда[2.2.2] в направлении оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$, а также приводит к небольшому уменьшению расстояния между атомами кислорода $\text{O}_{4, 35, 38}$ и $\text{O}_{9, 49, 52}$. Однако при добавлении второго иона водорода (рис. 2в) необходимость размещения в полости криптанда[2.2.2] еще одной положительно заряженной частицы приводит к растягиванию молекулы вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$ за счет относительно сильного сжатия в поперечном сечении (укорачиваются расстояния $\text{O}_{4, 35, 38}$ и $\text{O}_{9, 49, 52}$). Аналогичной закономерности подчиняются изменения

геометрии лиганда при введении в полость ионов меди(II) (рис. 2г, 2д, 2ж): для $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ характерно сильное сжатие вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$ при некотором растяжении в поперечных плоскостях, для $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ – растяжение вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$, а для $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ – еще более сильное растяжение в продольной плоскости и сжатие в поперечной. В последнем случае ионы меди сближаются друг с другом на расстояние до 2.70 Å.

Учитывая, что в координации меди(II) могут принимать участие не только атомы азота, но и атомы кислорода лиганда, мы также оптимизировали альтернативную модель для комплекса состава $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$, в котором с катионом взаимодействуют атомы $\text{O}_{4, 35, 38}$. Однако полная энергия такого альтернативного комплекса (рис. 2е) выше, чем комплекса, в котором координация осуществляется через два атома азота (рис. 2г), причем различие составляет 0.337 атомных единиц энергии (–2908.212 по сравнению с –2907.875 а. е. э.). Таким образом, можно заключить, что выигрыш в энергии за счет образования большего количества координационных связей не компенсирует затраты на серьезное искажение структуры лиганда.

С другой стороны, выбирая между моделями моноядерного криптата меди(II) (рис. 2г и 2е), следует учитывать также особенности геометрии координационной сферы иона Cu^{2+} . Основное электронное состояние октаэдрического комплекса меди(II) дважды вырождено (${}^2E_{g, \text{терм}}$) [23], и координационный октаэдр может как удлиняться, так и сжиматься [23]. При этом, например, для кристаллического соединения гексаамминмеди(II) в кристалле характерно удлинение [24], а для гексааквакомплекса – как удлинение, так и сжатие в зависимости от того, на которой из двух разрыхляющих орбиталей ($d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2}) будет локализована электронная дырка [25]. Это, в свою очередь, определяется особенностями внутреннего электрического поля, порождаемого окружением комплексного иона [25]. Согласно модели (рис. 2г), ион меди(II) находится практически точно в центре равностороннего треугольника, образованного атомами $\text{O}_{4, 35, 38}$, несколько выходя из его плоскости, а атомы азота $\text{N}_{16, 24}$ образуют с катионом металла почти прямую линию (телесный угол 179.9°). Можно предположить, что для криптата меди(II) реализуется как раз сжатие координационного октаэдра, причем с учетом расстояний $\text{Cu}-\text{O}$, равных 2.87 Å, имеет место не координация атомами кислорода в экваториальной плоскости, а электростатическое притяжение между частично отрицательно заряженными атомами $\text{O}_{4, 35, 38}$ и катионом. В альтернативной модели (рис. 2е) атом меди расположен внутри равнобедренного треугольника $\text{O}_{35}-\text{O}_4-\text{O}_{38}$,

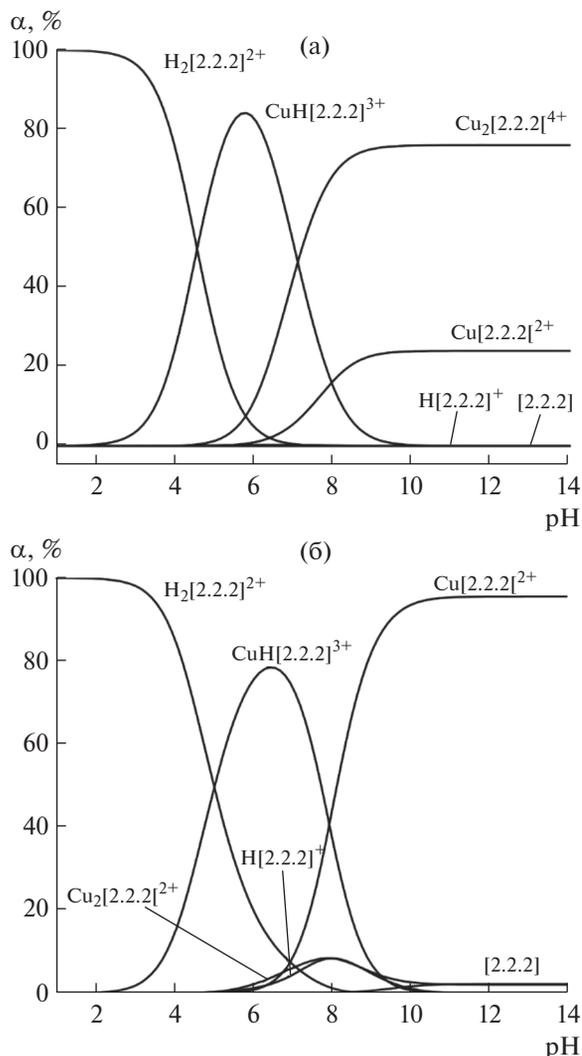


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Cu^{2+} : криптант[2.2.2] = 2 : 1 (а), 1 : 1 (б).

причем расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ (2.02–2.20 Å) существенно меньше, чем в модели (рис. 2г). В качестве второго аксиального лиганда вместо N_{24} выступает атом кислорода O_{49} , однако угол $\text{N}_{16}\text{CuO}_{49}$ составляет уже 158°. Таким образом, координационный полиэдр иона меди(II) в альтернативной структуре значительно отличается от октаэдра, вытянутого/сплюсненного из-за эффекта Яна–Теллера, характерного для комплексов меди с малыми молекулами [24, 25].

Следует отметить также, что дополнительную координацию иона меди(II) внутри криптанда молекулами растворителя мы считаем маловероятной, несмотря на то, что присоединение одной молекулы растворителя (тетрагидрофурана) было отмечено, например, для криптатов[2.2.2] лантанидов(II) [26]. Для ионов *f*-металлов характерно

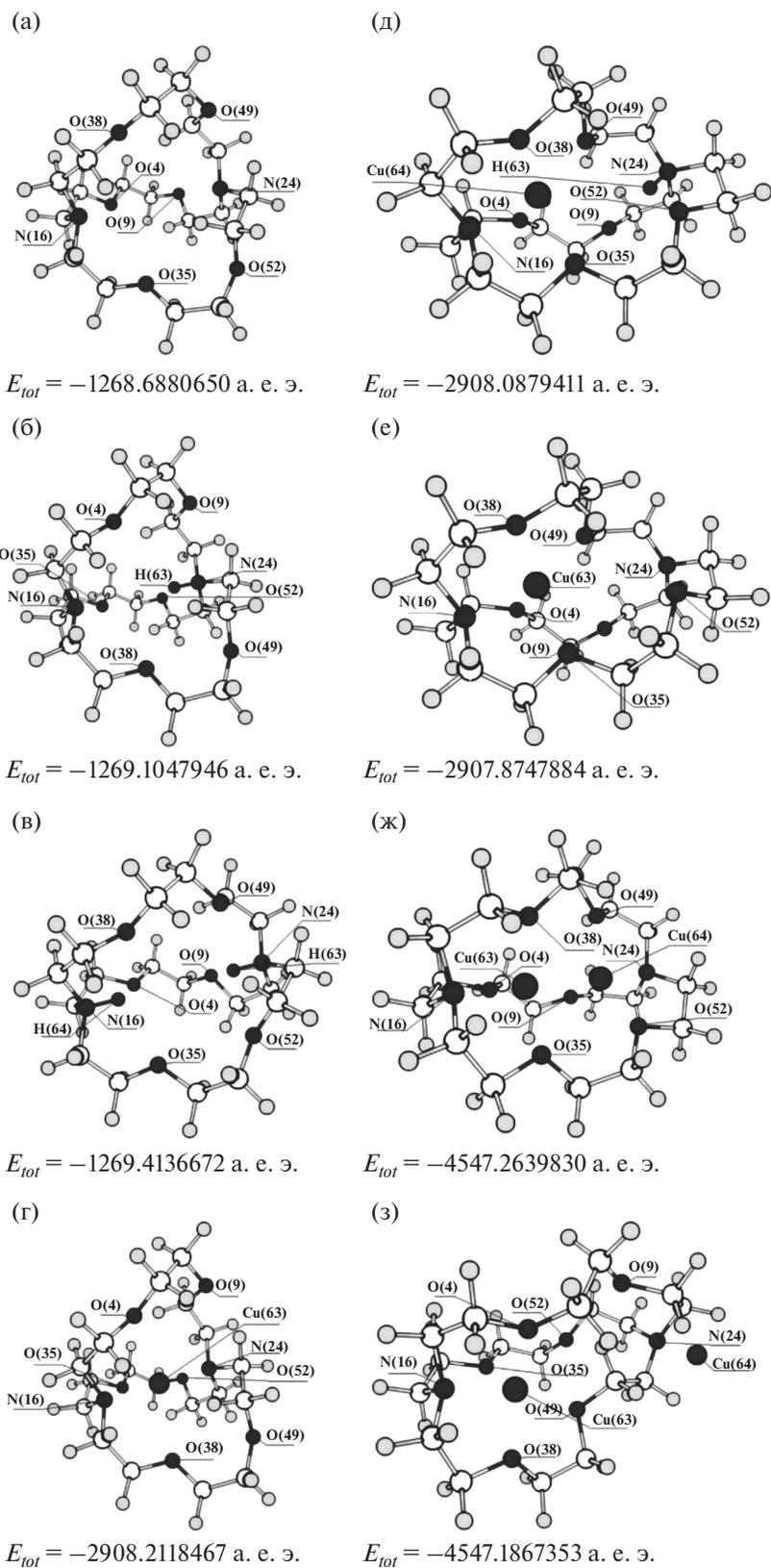


Рис. 2. Оптимизированные геометрические модели свободного криптанда[2.2.2] (а), $H[2.2.2]^+$ (б), $H_2[2.2.2]^{2+}$ (в), $[Cu[2.2.2]]^{2+}$ (г), $[CuH[2.2.2]]^{3+}$ (д), $[Cu[2.2.2]]^{2+}$ (альтернативная модель) (е), $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ (ж), $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ (альтернативная модель) (з).

Таблица 1. Основные расстояния (d , Å) для свободного криптанда[2.2.2], протонированного и его комплексов с ионом Cu(II)

d , Å	N ₁₆ –N ₂₄	O ₄ –O ₃₅ , O ₃₅ –O ₃₈ , O ₃₈ –O ₄	O ₉ –O ₄₉ , O ₄₉ –O ₅₂ , O ₅₂ –O ₉	N ₁₆ –H, N ₂₄ –H	N ₁₆ –Cu, N ₂₄ –Cu	O ₄ –Cu, O ₃₅ –Cu, O ₃₈ –Cu	O ₉ –Cu, O ₄₉ –Cu, O ₅₂ –Cu
[2.2.2]	5.17	4.75	5.23	–	–	–	–
H[2.2.2] ⁺	4.75	4.70	5.20	1.03	–	–	–
H ₂ [2.2.2] ²⁺	5.98	4.07	4.14	1.03	–	–	–
[Cu[2.2.2]] ²⁺	4.11	4.83	5.37	–	2.07, 2.05	2.87	3.75
[Cu[2.2.2]] ²⁺ (альтернативная)	6.46	3.41, 3.42, 3.88	3.49, 3.28, 4.11	–	2.12, 4.39	2.10, 2.20, 2.02	3.46, 2.03, 3.81
[CuH[2.2.2]] ³⁺	6.38	3.37, 3.45, 3.83	3.49, 3.28, 4.11	1.04	2.12	2.05, 2.27, 1.98	3.51, 2.15, 3.88
[Cu ₂ [2.2.2]] ⁴⁺	6.84	3.42, 3.64, 3.46	3.25, 3.72, 3.45	–	2.07, 2.08	2.10, 2.00, 2.00	2.15, 1.99, 1.97
[Cu ₂ [2.2.2]] ⁴⁺ (альтернативная)	7.27	3.64	3.98, 2.84, 3.34	–	2.04, 2.06	2.21, 2.17, 1.98	–

большее координационное число (9), у них больше ионный радиус (например, 1.31 Å у Eu²⁺ [27]), что допускает больше свободы в размещении лиганда, в том числе за пределами полости макроцикла.

Участие атомов кислорода криптанда[2.2.2] в координации иона Cu²⁺, исходя из квантово-химических расчетов, отмечено при образовании комплексных частиц с двумя катионами внутри полости, т.е. протонированного и биядерного криптатов меди(II) (рис. 2д, 2ж).

Для комплекса состава [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺ была также рассмотрена альтернативная модель. Согласно этой модели, один катион размещается внутри полости криптанда[2.2.2], а второй располагается снаружи (рис. 2з). В этом случае альтернативная модель энергетически на 0.077 а. е. э. менее выгодна (–4547.187 по сравнению с –4547.264 а. е. э.). Однако малое расстояние (2.70 Å) между положительными двухзарядными ионами требует для их расположения в полости лиганда крайне эффективной делокализации избыточного заряда, что, по-видимому, труднодостижимо для комплекса [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺. Таким образом, альтернативная модель, в которой один катион экранирован от другого, все же может быть более предпочтительной. В любом случае следует ожидать существенно более низкого значения константы присоединения второго иона металла по сравнению с lgK₁^o либо из-за сильного электростатического отталкивания катионов внутри полости, либо из-за наружной координации, в которой криптатный эффект будет отсутствовать. Экспериментально

определенные значения lgK₁^o и lgK₃^o [20] показывают, что образование биядерного криптата меди(II) характеризуется ступенчатой константой устойчивости, в два раза меньшей, чем константа устойчивости моноядерного комплекса.

При включении в полость криптанда[2.2.2] протонов не наблюдается столь сильного отличия в ступенчатых константах протонирования по первой и второй ступеням. Кроме того, протонирование криптанда[2.2.2] характеризуется константами, идентичными константам протонирования этилендиамина (lgK^o(HEn⁺) = 9.91, lgK^o(H₂En²⁺) = 7.05 [28]). Это может свидетельствовать об отсутствии взаимного влияния двух протонов, находящихся внутри полости макроцикла на расстоянии 3.92 Å друг от друга.

С учетом структурных характеристик криптатов меди(II) можно сравнить константы устойчивости комплексов Cu²⁺ с криптандом[2.2.2] и другими N-донорными лигандами с целью рассмотрения влияния различных факторов на устойчивость комплексов, а также оценить криптатный эффект либо отсутствие такового при координации иона металла макроциклом.

При образовании биядерного и протонированного криптата меди(II) координация катиона металла осуществляется посредством одного атома азота, поэтому значения ступенчатых констант образования [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺ (lgK₃^o = 3.42) и [CuH[2.2.2]]³⁺ ((lgK₂^o = lgβ₂^o – lgK₄^o = 14.65 – 9.87 = 4.78) соизмеримы с константой устойчивости моноаммиаката меди(II) (lgK^o = 4.03 [29]). Коор-

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов *d*-металлов с N-донорными лигандами, *T* = 298 К

M^{2+}	<i>r</i> , Å [19]	$\lg K (\mu)$				
		$[MeNH_3]^{2+}$	$[Me(NH_3)_2]^{2+}$	$[MeEn]^{2+}$	$[Me[2.2]]^{2+}$	$[Me[2.2.2]]^{2+}$
Co^{2+}	0.65	1.99(0.0) [31]	3.50 (0.0) [31]	5.89 (0.1) [36]	3.25 (0.1) [42]	2.8 (0.05) [8]
Ni^{2+}	0.69	2.70 (0.0) [32]	4.82 (0.0) [32]	7.36 (0.0) [37]	3.43 (0.1) [42]	4.4 (0.05) [8]
Cu^{2+}	0.73	4.03 (0.0) [29]	7.42 (0.0) [29]	10.42 (0.0) [38]	6.18 (0.1) [30]	6.68 (0.0)
Zn^{2+}	0.74	2.35 (0.1) [33]	4.80 (0.1) [33]	5.84 (0.3) [39]	3.0 (0.05) [8]	2.8 (0.05) [8]
Cd^{2+}	0.95	2.66 (0.1) [33]	4.75 (0.1) [33]	5.45 (0.2) [40]	5.31 (0.1) [30]	7.10 (0.1) [7]
Hg^{2+}	1.02	8.8 (2.0) [34]	17.5 (2.0) [34]	14.3 (0.1) [41]	–	18.2 (0.1) [30]
Pb^{2+}	1.19	1.55 (5.0) [35]	–	5.05 (0.1) [35]	6.90 (0.1) [30]	12.72 (0.1) [7]

динация меди(II) макроциклом через атом азота в обоих комплексах дополняется донорно-акцепторными связями с атомами кислорода, что способствует стабилизации комплексов. Однако наличие второго катиона в полости макроцикла при ступенчатом образовании $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ и $[CuH[2.2.2]]^{3+}$ оказывает обратный эффект. Вероятно, меньшее отрицательное влияние на устойчивость комплекса наличия протона, чем двухзарядного катиона Cu^{2+} , определяет большее значение константы устойчивости протонированного криптата меди(II) по сравнению с биядерным комплексом.

Образование моноядерного криптатного комплекса связано с участием двух атомов азота лиганда и вхождением иона металла внутрь макроцикла (рис. 2г), что предполагает дополнительную стабилизацию комплексной частицы за счет пространственного удерживания иона металла стенками трехмерной полости. Действительно, константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] выше, чем с его моноциклическим аналогом диаза-краун-эфиром[2.2] [30]. Для прочих двухвалентных *d*-металлов в большинстве случаев их комплексы с диаза-краун-эфиром[2.2] также менее стабильны по сравнению с комплексами с криптаном[2.2.2] (табл. 2). Однако выигрыш в устойчивости комплекса от пространственного удерживания катиона во внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] для многих металлов незначителен. Известно, что криптатный эффект будет проявляться при топологическом соответствии размера катиона величине полости криптанда. Структура криптанда[2.2.2] не позволяет макроциклу оптимально подстроиться под размер катиона при координации иона металла с малым радиусом. При вхождении таких катионов внутрь полости она сжимается вдоль оси азот–азот и растягивается в поперечных плоскостях (рис. 2г), что требует дополнительных затрат энергии на организацию структуры, а это сказывается на устойчивости

комплекса. Катионы меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II) вследствие своего малого размера образуют с криптаном[2.2.2] комплексы, которые характеризуются меньшими константами устойчивости, чем у соответствующих биаммиачных комплексов (табл. 2), что демонстрирует не только отсутствие выигрыша в стабилизации указанных криптатных комплексов за счет удерживания стенками полости, но и отсутствие хелатного эффекта. Для криптатных комплексов меди(II), так же как и для комплексов кобальта(II), цинка(II), никеля(II) с криптаном[2.2.2], наблюдается более низкая устойчивость (на 3 и более лог. ед. (табл. 2)) по сравнению с комплексами этих металлов с этилендиамином (En), подвижная структура которого легко образует хелатный цикл.

Если рассмотреть устойчивость комплексов с ионами двухвалентных кадмия и свинца, то они, имея наименьшую стабильность комплексов с нециклическими аминами ($\lg K: [PbEn]^{2+} < [CdEn]^{2+} < [ZnEn]^{2+} \leq [CoEn]^{2+} < [NiEn]^{2+} < [CuEn]^{2+} < [HgEn]^{2+}$), демонстрируют высокую устойчивость криптатных комплексов ($\lg K: [Zn[2.2.2]]^{2+} = [Co[2.2.2]]^{2+} < [Ni[2.2.2]]^{2+} < [Cu[2.2.2]]^{2+} < [Cd[2.2.2]]^{2+} < [Pb[2.2.2]]^{2+} < [Hg[2.2.2]]^{2+}$) (табл. 2). Радиусы ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} больше соответствуют размеру полости криптанда[2.2.2]. Следовательно, эти ионы получают значительный выигрыш в устойчивости при координировании макроциклом за счет криптатного эффекта по сравнению с ионами с малым радиусом. Криптатный эффект максимально проявляется при включении в полость криптанда[2.2.2] иона Pb^{2+} , для которого наблюдается наилучшее в рассматриваемом ряду металлов соответствие геометрических размеров катиона и макроцикла, о чем свидетельствует разница 7.6 лог. ед. в константах устойчивости криптатного и этилендиаминового комплексов свинца(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сопоставлении констант устойчивости комплексов *d*-металлов с различными N-донорными лигандами выявлено, что затраты энергии на искажение полости макроцикла с двумя донорными атомами азота при координировании ионов малого радиуса не позволяют проявиться хелатному эффекту и нивелируют криптантный эффект. При помощи квантово-химических расчетов продемонстрирована возможность вхождения в координационную полость макроцикла одновременно двух протонов или двух катионов меди(II). Установлено, что в зависимости от количества катионов, образующих комплекс, криптант[2.2.2] может как сжиматься (один ион Cu^{2+}), так и растягиваться (два иона Cu^{2+}) в направлении оси азот–азот.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование координации иона меди(II) криптантом[2.2.2] проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009). Квантово-химические расчеты выполнены при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.20.2026-МК).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Декартовы координаты оптимизированных структур (рис. 2а–2з). Для удобства различения координат, относящихся к разным моделям, приведены трехмерные структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Сафиуллина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 430. [Safiullina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 536. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040181> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19040184>
3. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. [Tsvadze A.Y., Chernyad'ev A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1662. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110194> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
4. Lehn J.M. // Struct. Bond. 1973. V. 16. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BFb0004364>
5. Lehn J. M. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. № 10. P. 2303. <https://doi.org/10.1351/pac198052102303>
6. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 4. P. 271. <https://doi.org/10.1021/cr00068a003>
7. Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633. <https://doi.org/10.1002/hlca.19770600815>
8. Buschman H.J., Cleve E., Schollmeyer E. // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127. <https://doi.org/10.1080/00958979708045285>
9. Lewandowski A., Malinska J. // New J. Chem. 1996. V. 20. № 6. P. 653.
10. Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5641. <https://doi.org/10.1021/ja00385a014>
11. Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. № 5. P. 1531. <https://doi.org/10.1002/hlca.19790620518>
12. Bessiere J., Lejaille M. // Anal. Lett. 1979. V. 12. № 7. P. 753. <https://doi.org/10.1080/00032717908059756>
13. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
16. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A. et al. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976. <https://doi.org/10.1002/jcc.1058>
17. Zhurko G.A., Zhurko D.A. <http://www.chemcraft-prog.com/index.html>
18. <https://figshare.com/articles/dataset/Cryptand-222/6790061>
19. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
20. Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 758. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162> [Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 5. P. 968. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/29978> <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162>
21. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. № 6. P. 1790. <https://doi.org/10.1002/hlca.19810640608>
22. Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600. [Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 4. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S0036024418040088> <https://doi.org/10.7868/S0044453718040131>
23. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. С. 453.
24. Woidy P., Meng W., Kraus F. // Z. Naturforsch. 2014. V. 69b. P. 1. <https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-3291>
25. Aramburu J.A., Bhowmik A., Garcia-Lastra J.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 3088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10441>

26. *Huh D.N., Kotyk C.M., Gembicky M. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 8664.
<https://doi.org/10.1039/c7cc04396a>
27. *Lin C., Yang S., Lin J., Yang C.* // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 30.
<https://doi.org/10.3390/app7010030>
28. *Пятачков А.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 11. С. 1329.
29. *Мухеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1330.
30. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. № 4. P. 1218.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19750580427>
31. *Schwarzenbach G.* // Helv. Chim. Acta. 1952. V. 35. № 7. P. 2344.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19520350721>
32. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 666.
33. *Doi K., Tanaka M.* // Anal. Chim. Acta. 1974. V. 71. № 2. P. 464.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)85454-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)85454-4)
34. *Bjerrum J.* // Coord. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(89\)80042-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(89)80042-6)
35. *Mulla F., Marsicano F., Nakani B., Hancock R.D.* // In-
org. Chem. 1985. V. 24. P. 3076.
<https://doi.org/10.1021/ic00213a042>
36. *Nakon R., Martell A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 4. P. 1365.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80338-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80338-5)
37. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1989. Т. 15. № 11. С. 1576.
38. *Мухеев С.В., Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорма-
нов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1502.
39. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А., Шорма-
нов В.А.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
40. *Vaidyan A.V., Bhattacharya P.K.* // Indian J. Chem. 1996. V. 35A. № 10. P. 839.
<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/41475>
41. *Paoletti P.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. № 4. P. 491.
<https://doi.org/10.1351/pac198456040491>
42. *Luboch E., Cygan A., Biernat J.F.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 68. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88961-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88961-6)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК
SiBCN С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
ТРИМЕТИЛАМИНБОРАНА И ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА

© 2021 г. В. А. Шестаков^а, *, М. Л. Косинова^а

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

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

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 10.05.2021 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) пленок сложного состава в системе Si–B–N–C–H при пониженном давлении (0.01 Торр) в широком интервале температур (от 400 до 1200 К) с использованием летучих элементоорганических соединений – тетраметилдисилазана $[\text{HSiMe}_2]_2\text{NH}$ и триметиламинборана $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ – в качестве исходных веществ. Согласно CVD-диаграммам, пленки могут представлять собой фазовые комплексы, содержащие в себе фазы Si_3N_4 , BN, SiC и C в различных сочетаниях. Результаты работы могут быть использованы для управления процессом CVD в системе Si–B–N–C–H.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система Si–B–C–N–H, химическое осаждение из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0044457X21110155

ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый в настоящее время к покрытиям из кремнийсодержащей керамики (SiC, Si_3N_4 , Si–C–N, Si–B–C–N), обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая твердость, химическая стабильность и инертность, термическая и коррозионная стойкость, а также высокая температура плавления и низкая плотность. Высокопрочные и легкие материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками нужны для развития практически всех отраслей экономики, что стимулирует исследования, направленные на разработку новых эффективных методов синтеза покрытий SiBCN. Регулярное появление обзоров по этой теме свидетельствует о большом интересе к ней исследователей [1–4]. Среди известных методов создания неорганических пленок и покрытий на поверхности твердых тел ведущее место занимают методы химического осаждения из газовой фазы (CVD) [5–8]. Широкое распространение метода CVD в промышленном производстве обусловлено его относительной аппаратурной простотой и безопасностью, технологичностью и высоким качеством покрытий, получаемых в оптимальных условиях. Для изготовления пленок с требуемыми параметрами необходимым услови-

ем является знание закономерностей изменения их функциональных характеристик от условий формирования и послеростовой обработки, химического и фазового состава образцов, их структуры, стабильности и т.д.

Согласно имеющимся в литературе данным, для получения покрытий SiBCN используют следующие газовые смеси: $\text{SiMe}_4 + \text{H}_2 + \text{BF}_3 + \text{Ar} + \text{N}_2 + \text{He}$ [9], $\text{SiCl}_3\text{Me} + \text{NH}_3 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ [10, 11], $(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3 + \text{Ar}$ [12] и летучие кремний-борорганические соединения в смеси с азотом и аргоном [13–15]. Для оптимизации параметров осаждения покрытий из сложных газовых смесей – температуры осаждения, общего давления в системе и состава исходной газовой смеси – полезно предварительно провести термодинамический анализ процесса CVD [16–19]. Термодинамическое моделирование системы Si–B–C–N–Cl–H проведено в работе [20], где показана возможность получения керамики SiBCN из смеси $\text{SiCl}_3\text{Me} + \text{NH}_3 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ и установлено, что преобладающими конденсированными фазами являются SiC, Si_3N_4 , BN, B_4C и C.

Ранее нами проведено моделирование процессов осаждения пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y из газовых смесей ряда кремнийорганиче-

ских соединений с N_2 , NH_3 , H_2 и He в температурном интервале 800–2300 К [21] и нитрида BN и карбонитрида бора BC_xN_y из газовых смесей бора, алкиламинборанов или триалкилборатов с N_2 , NH_3 , H_2 и He в температурном интервале 800–2000 К при пониженном давлении в системе [22, 23]. Система $Si-B-N-C-H$ была исследована на примере смесей тетраметилсилана $SiMe_4$ ($Si : C : N : H = 1 : 4 : 0 : 12$) и гексаметилдисилана $(SiMe_3)_2$ ($Si : C : N : H = 2 : 6 : 0 : 18$) с триметиламинбораном $Me_3N \cdot BH_3$ или триэтиламинбораном $Et_3N \cdot BH_3$. Показана возможность получения пленок $SiBCN$ различного состава: от нитридов бора и кремния до их смесей с карбидами и/или углеродом. Согласно расчетным CVD-диаграммам, преобладающими конденсированными фазами в равновесии были различные фазовые комплексы¹, содержащие SiC , Si_3N_4 , BN и C [24]. Отметим, что в проведенном ранее экспериментальном исследовании CVD-процесса в аналогичной системе [12] были найдены те же фазовые комплексы. Это свидетельствует о том, что термодинамическое моделирование может быть использовано для прогноза результатов эксперимента.

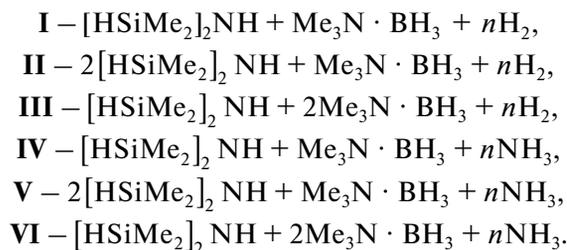
Механизмы химических реакций в газовой фазе и на поверхности подложки определяются природой реагентов, что приводит к изменению химического и фазового состава пленки и отражается на ее нано- и микроструктуре, а также на физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойствах. Набор конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой, существенно зависит от параметров процесса: температуры реактора, общего давления в системе, соотношения компонентов исходной газовой смеси. Однако в работе [24] влияние соотношения исходных элементоорганических веществ на количественный состав фазовых комплексов не рассматривалось. Эти обстоятельства делают целесообразным изучение этого вопроса для процессов CVD получения пленок $SiBCN$ в химических системах с разными кремний- и борсодержащими реагентами.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения пленок $SiBCN$ в системе $Si-B-C-N-H$ с использованием тетраметилдисилазана $[HSiMe_2]_2NH$ ($Si : C : N : H = 2 : 4 : 1 : 15$) и триметиламинборана $Me_3N \cdot BH_3$ ($B : C : N : H = 1 : 3 : 1 : 12$) в качестве исходных веществ в смесях с водородом или аммиаком при различном соотношении элементоорганических соединений в исходной газовой смеси.

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой, а также с газовой фазой.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

В качестве исходных веществ мы рассматривали кремнийорганическое (тетраметилдисилазан $[HSiMe_2]_2NH$) и борорганическое (триметиламинборан $Me_3N \cdot BH_3$) соединения. Расчеты проводили для ряда исходных газовых смесей:



Целью термодинамического анализа является определение состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз, изучение влияния соотношения исходных кремний- и борорганических веществ на количественный состав фазовых комплексов, построение CVD-диаграмм, определяющих условия образования тех или иных фазовых комплексов. Используемый нами метод расчета основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы. Принималось, что газообразные соединения подчиняются закону идеального газа, а конденсированные фазы являются фазами постоянного состава. Предполагается, что подложка является инертной по отношению как к газообразным веществам, находящимся в реакторе, так и к пленке. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, $S^\circ(298 \text{ K})$, $C_p^0 = f(T)$. Набор согласованных термодинамических свойств для всех соединений был взят из Банка данных свойств материалов электронной техники [25]. В процессе расчета учитывали следующие конденсированные фазы: Si , Si_3N_4 , $SiC(2)$, $C(\text{графит})$, $BN(3)$, B_4C , $B(2)$, а также 88 молекулярных форм газовой фазы².

Для исходных газовых смесей I–VI проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения индивидуальных конденсированных фаз или их смесей в интервале температур 400–1200 К при $p_{\text{общ}} = 0.01$ Торр. Значение параметра n в системе варьировали в интервале от 1 до 10. Результаты расчета представлены в виде соответствующих сечений CVD-фазовой диаграммы $Si-B-C-N-H$, а также таблиц, позволяющих проследить изменение содержания отдельных фаз в получаемых фазовых комплексах в зависи-

² В скобках показано число конденсированных фаз, которые могут образоваться в исследуемом температурном интервале.

мости от состава исходной смеси газов и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система I. На рис. 1а представлена CVD-диаграмма системы I, показывающая влияние содержания водорода в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ и $\text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$.

Положение пограничной линии $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} | \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ определяется здесь химическим равновесием $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, а положение линии $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ – равновесием $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$. Отметим находящуюся в нижней части диаграммы область условий образования свободного от графита фазового комплекса $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$. Весь углерод в этой области условий находится в газовой фазе в виде метана.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе I при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 1. Видно, что содержание нитрида и карбида кремния в фазовом комплексе остается практически постоянным в интервале температур 400–800 К, тогда как содержание нитрида бора остается постоянным во всем температурном интервале. Метан при повышении температуры разлагается на водород и графит. Содержание графита в фазовом комплексе достигает максимума в районе 800 К. При температурах выше 900 К в газовой фазе появляется азот.

Система II. CVD-диаграмма системы II отличается от диаграммы, представленной на рис. 1а, только тем, что пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена в ней на 7–11 К в область высоких температур, а пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} | \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена на 7–9 К в область низких температур. Поэтому она здесь не представлена.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе II при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 2.

Отметим, что основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы I, сохраняются и в системе II. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида бора в них будет большее содержание остальных компонентов комплексов: нитрида и карбида кремния, а также графита.

Система III. CVD-диаграмма системы III отличается от диаграммы, представленной на рис. 1а, тем, что пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена в ней на 5–9 К в об-

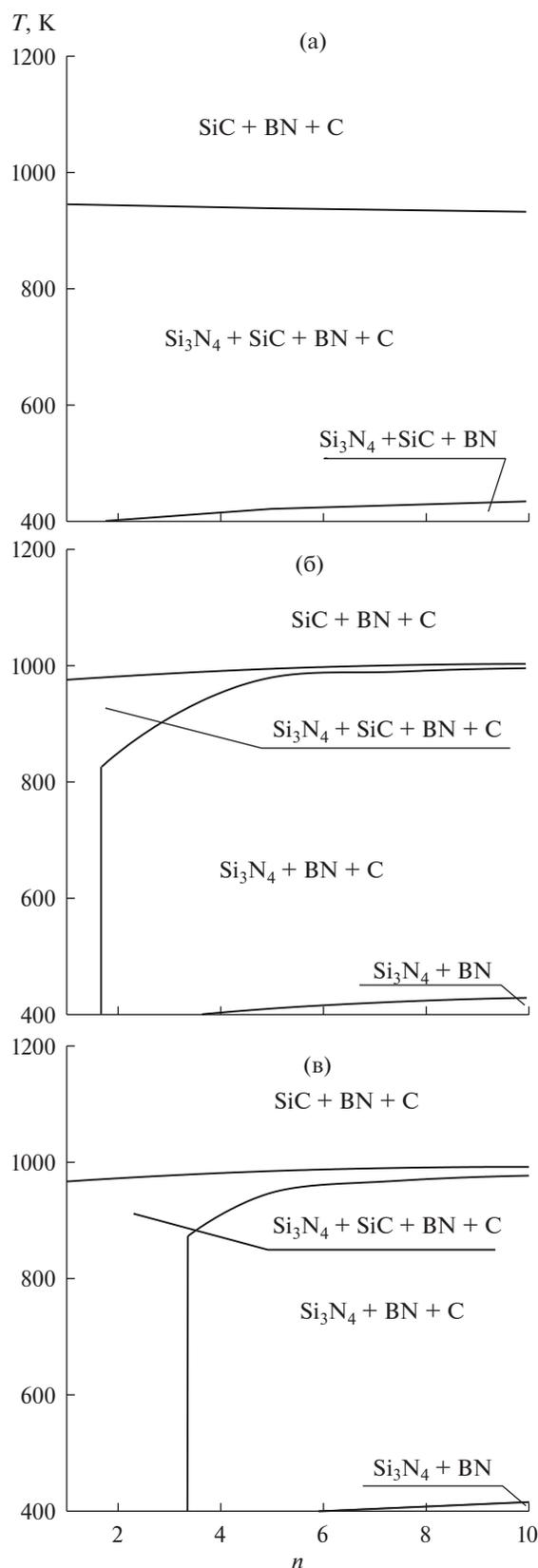


Рис. 1. CVD-диаграмма систем I (а), IV (б), V (в).

Таблица 1. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе I при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.25	1.25	1.00	0.00	5.75	8.00	0.00
500	0.25	1.25	1.00	5.16	0.59	18.32	0.00
600	0.25	1.25	1.00	5.73	0.02	19.45	0.00
700	0.25	1.25	1.00	5.74	0.00	19.50	0.00
800	0.25	1.25	1.00	5.75	0.00	19.50	0.00
900	0.21	1.37	1.00	5.63	0.00	19.50	0.08
1000	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50
1100	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50
1200	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50

Таблица 2. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе II при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.50	2.50	1.00	0.00	8.50	9.00	0.00
500	0.50	2.50	1.00	7.71	0.79	24.42	0.00
600	0.50	2.50	1.00	8.47	0.03	25.93	0.00
700	0.50	2.50	1.00	8.50	0.00	25.99	0.00
800	0.50	2.50	1.00	8.50	0.00	26.00	0.00
900	0.45	2.66	1.00	8.34	0.00	26.00	0.11
1000	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00
1100	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00
1200	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00

ласть низких температур, а пограничная линия Si₃N₄ + SiC + BN | Si₃N₄ + SiC + BN + C – на 13–15 К также в область низких температур.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе III при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 3.

Основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы I, сохраняются и в системе III. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния в них будет большее содержание других компонентов комплексов – нитрида бора и графита.

Система IV. На рис. 16 представлена CVD-диаграмма системы IV, показывающая влияние содержания аммиака в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN, Si₃N₄ + BN + C, Si₃N₄ + + SiC + BN + C и SiC + BN + C.

Положение пограничной линии Si₃N₄ + + BN | Si₃N₄ + BN + C определяется здесь химическим равновесием CH₄ = C + 2H₂, а положение линий Si₃N₄ + BN + C | Si₃N₄ + SiC + BN + C и Si₃N₄ + SiC + BN + C | SiC + BN + C – равновесием Si₃N₄ + C = 3SiC + 2N₂. Таким образом, хотя пограничные линии в системах I и IV разделяют области существования различных фазовых комплексов, их положение определяется одними и теми же равновесиями. Отметим, что на диаграмме системы IV также есть область условий, в которой не образуется графит. Однако она представлена другим фазовым комплексом – Si₃N₄ + BN. В области низких температур нитрид кремния термодинамически более устойчив, чем карбид кремния. Поэтому в данной температурной области карбид кремния образуется только при $n < 1.66$, где азота в системе недостаточно, чтобы весь кремний перевести в нитрид. При высоких температурах ситуация становится обратной.

Таблица 3. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе III при $n = 5$

T, K	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.25	1.25	2.00	0.00	8.75	7.00	0.00
500	0.25	1.25	2.00	8.01	0.74	23.01	0.00
600	0.25	1.25	2.00	8.71	0.03	24.44	0.00
700	0.25	1.25	2.00	8.75	0.00	24.50	0.00
800	0.25	1.25	2.00	8.75	0.00	24.50	0.00
900	0.20	1.41	2.00	8.59	0.00	24.50	0.10
1000	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50
1100	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50
1200	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50

Таблица 4. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе IV при $n = 5$

T, K	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.67	0.00	1.00	0.00	7.00	7.00	1.67
500	0.67	0.00	1.00	6.41	0.59	19.81	1.67
600	0.67	0.00	1.00	6.98	0.02	20.95	1.67
700	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
800	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
900	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
1000	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00
1100	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00
1200	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе IV при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 4. При $n = 5$ содержание в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния, а также нитрида бора в своих температурных интервалах остается постоянным. Содержание графита в фазовом комплексе по мере разложения метана с температурой возрастает, а затем падает в связи с переходом нитрида кремния в карбид.

Система V. На рис. 1в представлена CVD-диаграмма системы V, показывающая влияние содержания аммиака в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN, Si₃N₄ + BN + C, Si₃N₄ + SiC + BN + C и SiC + BN + C.

Переход между областями существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN + C и Si₃N₄ + SiC + BN + C в области низких температур осуществ-

ляется здесь при $n = 3.3$ по той причине, что относительное содержание кремния в этой системе больше, чем в системе IV. Отметим также уменьшение области существования фазового комплекса Si₃N₄ + BN в системе V по сравнению с аналогичной областью системы IV.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе V при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 5.

Как видно из табл. 4 и 5, при одинаковом содержании нитрида бора в фазовых комплексах систем IV и V содержание в них остальных компонентов (Si₃N₄, SiC и C) в системе V больше, чем в системе IV.

Система VI. CVD-диаграмма системы VI отличается от диаграммы, представленной на рис. 1б, следующими особенностями: а) пограничная линия Si₃N₄ + SiC + BN + C | SiC + BN + C смещена

Таблица 5. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе V при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	1.33	0.00	1.00	0.34	10.66	7.18	0.83
500	1.33	0.00	1.00	10.15	0.84	26.82	0.83
600	1.33	0.00	1.00	10.97	0.03	28.43	0.83
700	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
800	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
900	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
1000	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50
1100	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50
1200	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50

Таблица 6. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе VI при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.67	0.00	2.00	0.00	10.00	7.00	1.67
500	0.67	0.00	2.00	9.22	0.77	25.45	1.67
600	0.67	0.00	2.00	9.97	0.03	26.94	1.67
700	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	26.94	1.67
800	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	27.00	1.67
900	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	27.00	1.67
1000	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00
1100	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00
1200	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00

в ней на 5–9 К в область низких температур; б) пограничная линия Si₃N₄ + BN + C | Si₃N₄ + SiC + BN + C смещена на 6 К в область низких температур при $n = 1.66$ и на 2 К в область высоких температур при $n = 10$; в) пограничная линия Si₃N₄ + BN | Si₃N₄ + BN + C смещена на 9 К в область низких температур³.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе VI при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 6.

Основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы IV, сохраняются и в системе VI. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния в них будет большее содержание других компонентов комплексов: нитрида бора и графита.

³ Мы не приводим рисунок этой диаграммы, так как отличия в нем от рис. 2 настолько малы, что почти не заметны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе Si–B–C–N–H фазовых комплексов на основе нитридов бора и кремния, карбида кремния, а также графита. Построены соответствующие CVD-диаграммы, показывающие области существования этих комплексов. Исследована зависимость содержания отдельных фаз в фазовых комплексах от состава исходной газовой смеси и температуры.

Обобщая результаты моделирования с использованием смесей триметиламинборана, триэтиламинборана и трех различных кремнийорганических соединений: SiMe₄, (SiMe₃)₂ [24] и [HSi(Me)₂]₂NH (наст. работа), можно сказать, что CVD-диаграммы в основном подобны, и сделать следующие выводы:

– повышение общего давления в реакторе приводит к смещению пограничных линий на CVD-диаграммах в область более высоких температур, а также способствует образованию смеси нитридов бора и кремния в системах с аммиаком при низких температурах;

– в области низких температур при увеличении содержания водорода или аммиака в системе можно ожидать появление безуглеродных фазовых комплексов $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$ или $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$;

– в области низких температур нитрид кремния термодинамически более устойчив, чем карбид кремния, поэтому в данной температурной области карбид кремния образуется только в той области составов системы, где азота в системе недостаточно, чтобы весь кремний перевести в нитрид;

– в области высоких температур нитрид кремния отсутствует в связи с образованием карбида кремния;

– следует отметить, что во всем изученном интервале температур в фазовых комплексах присутствует нитрид бора, и только при весьма высоких температурах можно ожидать появление карбида бора;

– содержание отдельных фаз в фазовых комплексах существенно зависит от температуры и соотношения реагентов в исходной газовой смеси (табл. 1–6);

– определены фазовые равновесия, определяющие положение пограничных линий на CVD-диаграммах. Как показано в [22], эти равновесия могут использоваться для управления процессом CVD.

Проведенное моделирование химического осаждения из газовой фазы в системе Si–B–C–N–H позволяет рекомендовать кремний- и бор-органические соединения, рассмотренные в наших работах, для получения покрытий SiBCN. Как правило, в процессах разложения элементо-органических соединений экспериментаторы сталкиваются с проблемой соосаждения углерода в пленках. С целью получения пленок, не содержащих фазы углерода, в данной системе можно использовать сравнительно низкие температуры и повышенное давление процесса, а также увеличить содержание водорода или аммиака в исходной газовой смеси. С другой стороны, для получения покрытий, обогащенных углеродом (carbon-rich), следует проводить синтез при средних температурах (700–900 К). Зависимости содержания фаз в фазовых комплексах от температуры и состава исходной газовой смеси, представленные в табл. 1–6, могут быть полезны при выборе условий формирования покрытий заданного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХ СО РАН (проект FWUZ–2021–0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 1936. <https://doi.org/10.1039/c8ta09054h>
2. Jia D., Liang B., Yang Z., Zhou Y. // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 98. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.006>
3. Zhang P., Jia D., Yang Z. et al. // *J. Adv. Ceram.* 2012. V. 1. P. 157. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0017-x>
4. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 1805. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
5. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G. et al. // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. P. 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
6. Fraga M., Pessoa R. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 799. <https://doi.org/10.3390/mi11090799>
7. Lozanov V.V., Il'in I. Yu., Morozova N.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1781. [Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110108>
8. Koponen S.E., Gordon P.G., Barry S.T. // *Polyhedron*. 2016. V. 108. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.024>
9. Samra H.A., Kumar A., Xia J. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 223. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.028>
10. Wang C., Liu Y., Zhao M. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 22830. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.074>
11. Qin H., Liu Y., Ye F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 771. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.006>
12. Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 5123. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>
13. Hegemann D., Riedel R., Oehr C. // *Chem. Vap. Deposition*. 1999. V. 5. P. 61. <https://doi.org/0948-1907/99/0203-0061>
14. Wilden J., Wank A., Bykava A. // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 612. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.027>
15. Sunn X., Liu H., Li J., Cheng H. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.116>
16. Cheimarios N., Kokkoris G., Boudouvis A.G. // *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2021. V. 28. P. 637. <https://doi.org/10.1007/s11831-019-09398-w>

17. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Vocharov A.N., Amirov R.Kh.* // High Energ. Chem. V. 54. № 5. P. 374. [*Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Амиров Р.Х.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 411.] <https://doi.org/10.1134/S0018143920050136>
18. *Shabarova L.V., Sennikov P.G., Kornev R.A. et al.* // High Energ. Chem. V. 54. P. 469. [*Шабарова Л.В., Сенников П.Г., Корнев Р.А., Плехович А.Д., Кутьин А.М.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 489.] <https://doi.org/10.1134/S0018143920060132>
19. *Nikonova K.S., I'yasova A.S., Brekhovskikh M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1366. [*Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1222.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620090120>
20. *Dong N., Chai N., Liu Y. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 3581. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.030>
21. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 898. [*Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. P. 829.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620060212>
22. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1983. <https://doi.org/10.666-5285/19/6811-1983> [*Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 11. С. 1983.]
23. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 822. [*Косяков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 777.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X> <https://doi.org/10.1134/S0036023618060153>
24. *Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull., Int. Edv. 2021. V. 70. № 2. P. 283. [*Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 2. С. 283.] <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
25. *Kuznetsov F.A., Titov V.A.* Proc. Int. Symp. Advanced Materials (September 24–30, 1995). Jpn. P. 16.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ГАФНАТА ЕВРОПИЯ ПРИ 298–1300 К

© 2021 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^а*, А. В. Хорошилов^а, К. С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 20.05.2021 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной дифрактометрии выполнены измерения молярной теплоемкости и термического расширения кристаллической решетки гафната европия структурного типа пирохлора в интервале температур 298–1300 К. Структурные превращения $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в этой области температур отсутствуют. Оценены коэффициенты термического расширения гафната европия.

Ключевые слова: термическое расширение, термодинамические функции, гафнат европия, пирохлоры

DOI: 10.31857/S0044457X21110088

ВВЕДЕНИЕ

Гафнат европия $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора (*Fd3m*) кристаллизуется при соотношении металлов $\text{Eu} : \text{Zr} = 1 : 1$ в области непрерывных твердых растворов на основе диоксида гафния $(1-x)\text{EuO}_{1.5} \cdot x\text{HfO}_2$ ($x \approx 0.45-1.0$), имеющих кристаллическую структуру разупорядоченного флюорита *Fm3m*. Кристаллизация пирохлоров происходит под действием высокой температуры (1600–1900 К), активизирующей диффузионные процессы [1]. Гафнат европия относится к высокотемпературным оксидам и не имеет структурных превращений вплоть до температуры перехода в структуру разупорядоченного флюорита (~2500–2700 К) [2–5]. Это соединение, как и другие цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ), имеет хороший потенциал практического применения в атомной промышленности и энергетике [6–8]. Особый интерес представляет разработка защитных покрытий для высокотемпературных энергетических установок — газовых турбин (thermal barrier coatings, ТВС) и двигателей самолетов (thermal/environmental coatings, ТВС/ЕВС) [9–11]. Высокая химическая инертность и коррозионная стойкость гафнатов и цирконатов РЗЭ, которая должна обеспечить надежность покрытий, нуждается в подтверждении, особенно при высокотемпературном контакте с оксидами группы CMAS (calcium-magnesium-alumina-silicate). Экспериментальные исследования достаточно затратны и трудоемки, однако эту проблему мож-

но решить методами химической термодинамики — моделированием химических равновесий при высоких температурах [12, 13]. Достоинством такого подхода является элиминирование кинетических факторов, осложняющих экспериментальные измерения. Для проведения модельных расчетов требуются надежные данные по температурным зависимостям термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, приращения энтальпии и энергии Гиббса в максимально широком температурном диапазоне. Высокотемпературную теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере гелия в интервале температур 373–1073 К [14], а также рассчитывали из результатов измерений приращения энтальпии в диапазонах 774–1679 [15] и 977–1738 К [16], полученных методом калориметрии сброса (drop-calorimetry). Полученные в работе [14] данные кажутся завышенными, а результаты [15] и [16] не слишком согласуются между собой, особенно в области температур выше 1000 К. Важной характеристикой высокотемпературных керамических материалов являются параметры термического расширения. Цель настоящего исследования — измерение методом ДСК молярной теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в диапазоне температур 298–1300 К, исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки методом рентгеновской дифракции и оценка коэффициентов термического расширения в интервале 298–1300 К.

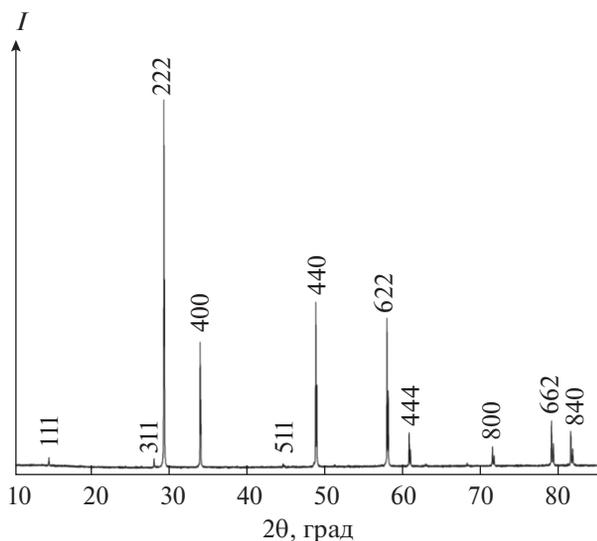


Рис. 1. Дифрактограмма образца гафната европия (пирохлор), $a = 10.541(4) \text{ \AA}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, методы измерения и обработки результатов подробно описаны в работе [17]. Для синтеза использовали сесквиоксид европия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства “Lanhit” LLC, соляную кислоту (35–38 мас. %, ос. ч. 20–4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , ос. ч.) производства ООО “Химмед”. По данным рентгенофазового анализа, полученный гафнат европия однофазный с параметром решетки $a = 10.541(4) \text{ \AA}$ (пирохлор) и, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии и оценке размеров областей когерентного рассеяния на основании дифрактограммы, не является наноразмерным (рис. 1, 2). Синтезированный образец, по данным химического анализа, имеет состав $\text{Eu}_2\text{Hf}_{1.97}\text{O}_{6.94}$ (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Как было показано ранее [18], такое отклонение от стехиометрического состава не может оказывать существенного влияния на величину молярной теплоемкости. Молярная масса, рассчитанная по рекомендациям [19], составила 772.9038 г/моль . Теплоемкость измеряли методом ДСК (STA 449 F1 Jupiter (Netzsch)), а термическое расширение – высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракцией (Shimadzu X-ray diffractometer с высокотемпературной приставкой НА-1001) [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость гафната европия структурного типа пирохлора в интервале температур 298–1300 К, измеренная методом ДСК (рис. 3), хорошо описывается уравнением Майера–Келли [21]:

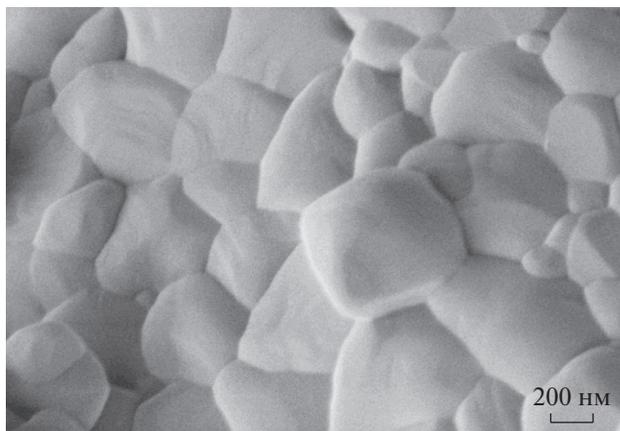


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца гафната европия.

$$C_{p,m}^{\circ}(T, \text{ Дж/(моль К)}) = 284.08 + 0.02836150T - 4756428/T^2, \quad R^2 = 0.9998. \quad (1)$$

На температурной зависимости теплоемкости отсутствуют аномалии, связанные со структурными превращениями. На рис. 3 приведено сопоставление результатов по теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области 300–1300 К из различных источников: наши измерения (кривая 1), расчет по Нейману–Коппу из теплоемкостей Eu_2O_3 [22] и HfO_2 [23] (кривая 2) и данные из работ [15] (кривая 3), [16] (кривая 4). Из рисунка видно, что кривые 1 и 2 очень близки, хотя оценка теплоемкости по Нейману–Коппу при 298.15 К ($242.8 \text{ Дж/(моль К)}$) выше полученного нами экспериментального значения на 4.5 Дж/(моль К) . Рассчитанные из данных изменения энтальпии значения теплоемкости (кривая 3) из [15] также близки к полученным

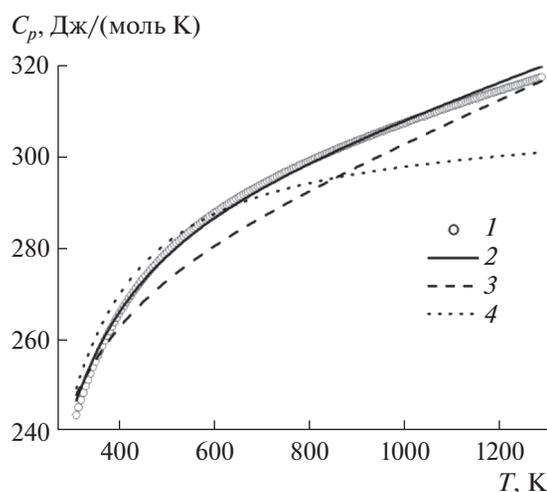


Рис. 3. Молярная теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при 300–1400 К: 1 – настоящая работа, 2 – расчет теплоемкости по Нейману–Коппу, 3 – [15], 4 – [16].

нами (кривая 1). Результаты расчета теплоемкости (кривая 4) исходя из уравнения, приведенного в [16]:

$$\begin{aligned}
 H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15 \text{ К})(\text{Дж/моль}) &= \\
 &= 298.693T + 2.113 \times 10^{-3}T^2 + \\
 &+ 48.663 \times 10^5/T + 105564.86, \\
 C_p^{\circ}(T) &= 298.693 + 4.226 \times \\
 &\times 10^{-3}T - 48.663 \times 10^5T^{-2},
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

также близки к нашим значениям (кривая 1) в области 300–800 К, однако при повышении температуры представляются сильно заниженными. Таким образом, общая тенденция поведения температурных зависимостей, рассчитанных дифференцированием приращений энтальпии [15, 16], несколько отличается от прямых измерений теплоемкости, и экстраполяция этих значений в область высоких температур может привести к существенному искажению реальных величин. Высокотемпературную теплоемкость гафната европия со структурой пирохлора измеряли методом ДСК в работе [14], однако результаты, приведенные в статье в графическом виде, существенно завышены ($C_p > 380$ Дж/(моль К) при 300–1100 К), скорее всего, из-за методической ошибки – применения в качестве инертного газа гелия, обладающего высокой теплопроводностью.

Термическое расширение гафната европия изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 298–1300 К путем определения температурной зависимости параметра a кубической решетки пирохлора (рис. 4, табл. 1). Термическое расширение гафната европия, как и ожидалось, носит положительный характер, общий вид которого подтверждает отсутствие структурных превращений в изученном интервале температур. Температурная зависимость параметра a удовлетворительно описывается линейным уравнением:

$$\begin{aligned}
 a \text{ (Å)} &= 10.5034 \pm 0.0011 + \\
 &+ (1.2432 \pm 0.0130) \times 10^{-4}T, R^2 = 0.9989,
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

и относительный коэффициент термического расширения с высокой точностью остается постоянной величиной:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{298} \text{ (K}^{-1}\text{)} &= [1/a(298 \text{ К})][da(T)/dT] = \\
 &= 11.79 \times 10^{-6},
 \end{aligned}$$

в то время как текущий коэффициент термического расширения с ростом температуры постепенно уменьшается:

$$\begin{aligned}
 \alpha_T \text{ (K}^{-1}\text{)} &= [1/a(T)][da(T)/dT] = \\
 &= 1.1835 \times 10^{-5} - 1.3758 \times 10^{-10}T, \\
 R^2 &= 0.9995.
 \end{aligned}$$

Относительное линейное термическое расширение (TE) описывается соотношением:

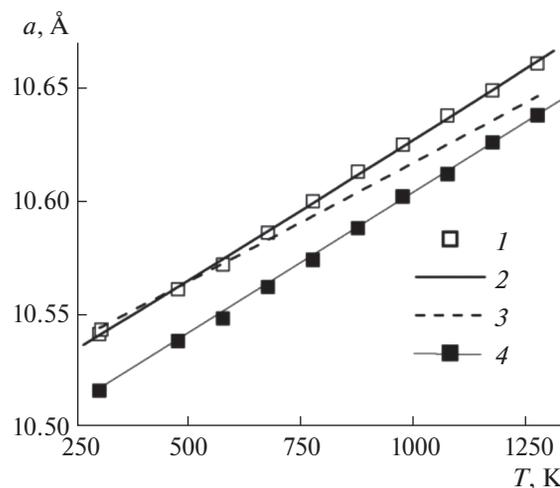


Рис. 4. Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки гафната европия структурного типа пирохлора ($Fd3m$): 1 – настоящая работа, 2 – уравнение (3), 3 – [24, 25], 4 – $Gd_2Hf_2O_7$ [17].

$$\begin{aligned}
 TE (\%) &= 100 \times [a(T) - a(298 \text{ К})]/a(298 \text{ К}) = \\
 &= -0.3566 + 1.18 \times 10^{-3}T, R^2 = 0.9995.
 \end{aligned}$$

Температурные зависимости параметров кристаллических решеток гафнатов европия и гадолиния [17] (рис. 4, кривые 1 и 4) практически параллельны, что свидетельствует о близких величинах производных $da(T)/dT$ и значениях относительных коэффициентов термического расширения $\alpha_{298} \text{ (K}^{-1}\text{)} = 11.79 \times 10^{-6}$ и 11.75×10^{-6} соответственно. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки, полученные нами и в работе [24] (рис. 4) в пределах 5%-ной погрешности совпадают, но рассчитанное отно-

Таблица 1. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки (a), текущего коэффициента термического расширения (α_T) и относительного термического расширения (TE) гафната европия структурного типа пирохлора, $p = 101.3$ кПа

$T, \text{ К}$	$a, \text{ Å}$	$\alpha_T \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$TE, \%$
298	10.541	11.79	0
303	10.543	11.79	0.02
473	10.561	11.77	0.19
573	10.572	11.76	0.29
673	10.586	11.74	0.43
773	10.600	11.73	0.56
873	10.613	11.71	0.68
973	10.625	11.70	0.80
1073	10.638	11.69	0.92
1173	10.649	11.67	1.03
1273	10.661	11.66	1.14

сительное термическое расширение отличается от приведенного в [25] практически в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гафнат европия со структурой пироклора синтезирован обратным осаждением и охарактеризован методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализа. Проведены измерения молярной теплоемкости гафната европия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (298–1300 К) и показано отсутствие аномалий, связанных со структурными превращениями в этом интервале температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции получена температурная зависимость параметра кубической решетки гафната европия (пироклор) и оценены коэффициенты термического расширения. Показано, что относительные коэффициенты термического расширения гафнатов европия и гадолиния имеют практически одинаковые значения и постоянны в интервале температур 298–1273 К. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов с участием $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, прогнозирования поведения высокотемпературных материалов на основе гафната европия в условиях коррозионно-активных сред и разработки новых технологий его получения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025), <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные исследования высокотемпературной теплоемкости выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят к. т. н. А.А. Ашмарина за помощь в изучении методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Ya.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 602. [*Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 672.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615050162>
2. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
3. *Scheidecker R.W., Wilder D.R., Moeller H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. P. 501. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
4. *Stanek C.R., Grimes R.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2139. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00423.x>
5. *Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., Owens S.* // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231>
6. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
7. *Yamamura H.* // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 359. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00874-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00874-3)
8. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G.* // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.013>
9. *Cao X.Q., Vassen R., Stoever D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
10. *Mehboob G., Liu M.-J., Xu T. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200>
11. *Padtare N.P.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
12. *Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2948. <https://doi.org/10.1111/jace.16113>
13. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. *López-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1994. <https://doi.org/10.1111/jace.14712>
15. *Kandan R., Reddy B.P., Panneerselvan G., Mudali U.K.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 2687. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6802-6>
16. *Babu R., Nagarajan K.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 265. P. 137. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00430-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00430-1)
17. *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>
18. *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>
19. *Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
20. *Kolomiets T.Yu., Tel'nova G.B., Ashmarin A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 874. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152> [*Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. и др.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. С. 890.]
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
22. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács O.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. № 1. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
23. *Pankratz L.B.* // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. P. 188.
24. *Kutty K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K. et al.* // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
25. *Kutty K.V.G., Rajagopalan S., Asuvathraman R.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 168. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80639-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80639-G)

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.431

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛА, 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА С СОЛЯМИ МЕДИ(II) И НЕКОТОРЫМИ КИСЛОТАМИ¹

© 2021 г. Н. А. Скорик^а, *, К. А. Ильина^а, В. В. Козик^а

^аТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: Skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Определены составы билигандных соединений $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2, \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_x(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных при взаимодействии водных суспензий синтезированных малорастворимых бензоата $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и никотината $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ меди(II) с имидазолом, 2-метилимидазолом. Выполнен анализ моно- и билигандных солей, изучен процесс их термического разложения. Методом ИК-спектроскопии показано участие в образовании связи с ионом меди(II) пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных групп ароматических кислот. Методами растворимости, рН-потенциометрии и фотометрии определены состав и устойчивость бензоатного комплекса меди(II), константа растворимости соли $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при ионной силе $I = 0.1$. Получены сокристаллы/соли состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (рН 8.0), $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (рН 7.4) и $3(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2) \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рН ~7) и исследованы с помощью термогравиметрического анализа. Для исходных веществ и продуктов их взаимодействия (системы имидазол–бензойная кислота, 2-метилимидазол–фолиевая кислота) записаны дифрактограммы порошков.

Ключевые слова: синтез, медь(II), фолиевая и ароматические кислоты, имидазол, 2-метилимидазол, смешанолигандные соли, комплексы, сокристаллы/соли

DOI: 10.31857/S0044457X21110180

ВВЕДЕНИЕ

В современной координационной химии широкое применение находят соединения многих жизненно важных биометаллов (железо, цинк, медь, кобальт и др.). Медь – один из важнейших микроэлементов, ее соединения играют важную роль в процессе жизнедеятельности животных и человека. В организме она может вступать во взаимодействие с несколькими лигандами, образуя смешанолигандные комплексы.

Такими лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота, к которым катионы *d*-металлов, в частности катион меди Cu^{2+} (*d*⁹), имеют сродство, являются ароматические кислоты (бензойная, никотиновая и др.) и некоторые азолы. Никотиновая ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, HNic) и бензойная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, HBenz) кислоты, а также азолы – физиологически активные лиганды в координационных соединениях.

Во многих работах показано, что комплексообразование органических соединений с ионами металлов позволяет повысить биологическую активность лигандов. Так, координационные со-

единения галогенидов кобальта(II) и меди(II) с 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом (L) состава $[\text{ML}_2\text{Cl}_2]$ имеют бóльшую цитотоксичность по сравнению с лигандом [1]. Все больше получают соединений подобного типа. Синтезирован и охарактеризован комплекс меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{PIM})_2(\text{Benz})_2]$, где PIM – 2-пропилимидазол, Benz^- – анион бензойной кислоты $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ [2]. Структурный анализ показал, что ион меди(II) в комплексе находится в искаженной октаэдрической координации с двумя атомами азота двух молекул 2-пропилимидазола и четырьмя атомами кислорода двух бензоатных лигандов. Обнаружены димерные колесные комплексы, в которых два иона меди(II) удерживаются вместе четырьмя бензоат-ионами [3]. Кроме того, эти комплексы включают 1-пропанол, воду, 1-бутанол и 1-пентанол: $[\text{Cu}_2(\text{Benz})_4(1-\text{PrOH})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{Benz})_4(1-\text{BuOH})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{Benz})_4(1-\text{PentOH})_2]$. В работе [4] потенциометрически определены термодинамические характеристики реакций комплексообразования меди(II) и железа(III) с бензоат-ионами путем измерения в растворе констант образования при различных температурах. При ионной силе $I = 1$

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21110180

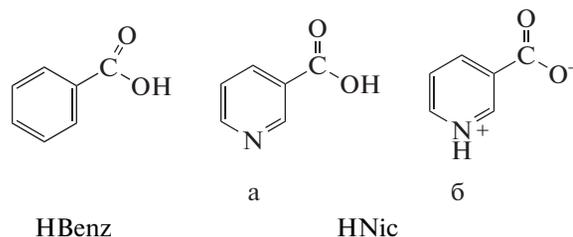
(NaClO_4) и 25°C для бензоатных комплексов меди(II) $\beta_1 = 58 \pm 6$ ($\lg\beta_1 = 1.76$), $\beta_2 = 230 \pm 60$; для железа(III) $\beta_1 = (1.4 \pm 0.2) \times 10^3$. В литературе приводятся также логарифмы константы устойчивости комплекса $[\text{CuBenz}]^+$: 1.6 (25°C , $I = 0.1$) [5]; 1.5 (30°C , $I = 0.4$) [6].

Имидазол и многие его производные, обладая основными свойствами, взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами и образуют соли – ионные жидкости или твердые вещества, которые находят применение. Так, кетоназол $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (КТЗ) (синтетический имидазольный противогрибковый препарат) выбран в качестве противоиона для приготовления ионных жидкостей с лимонной и винной кислотами [7], при этом была повышена растворимость твердой формы КТЗ. Подтверждено образование водородной связи между имидазольной функциональной группой КТЗ и карбоксильной группой оксикарбоновых кислот. Ионные комплексы, содержащие в качестве катионных компонентов моно-, ди- и триэаноламины, а в качестве анионных компонентов ароматические карбоновые кислоты, в том числе никотиновую [8], обладают доказанной повышенной биологической активностью по сравнению с отдельно взятыми исходными компонентами, что обусловлено особенностями их структуры. Авторами работы [9] были синтезированы различные ионные жидкости, сочетающие катионы имидазолия, аммония и фосфония с анионами ароматических аминокислот, например фенилаланина. Их уникальные свойства обусловлены образованием π -взаимодействий между катионом имидазолия и ароматическими кольцами анионов, что подтверждено данными ЯМР. Сокристаллизацией имидазола и его производных с рядом органических кислот получено пять молекулярных солей, например состава $\text{HIm}^+ \cdot (3,5\text{-dba}^-)$, где HIm^+ , $3,5\text{-dba}^-$ – имидазоль-катион и 3,5-дигидроксibenзоат-анион соответственно [10]. Показано, что азот имидазола протонируется, тогда как органические кислоты ионизируются. В работе [11] новый сокристалл (HNicPY) трехатомного фенола пирогаллола $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (PY) был выращен с цвиттер-ионной формой никотиновой кислоты, изучены его структурные, термические, противораковые характеристики и растворимость. Рентгеноструктурный анализ монокристалла подтверждает, что структурная молекулярная упаковка кристалла стабилизируется водородными связями $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$.

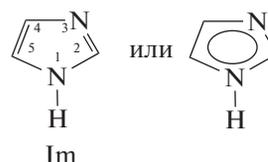
Цель настоящей работы – синтез, изучение состава и свойств моно- и билигандных соединений меди(II) в виде солей и монолигандных комплексов в растворе с ароматическими кислотами (бензойной, никотиновой) и некоторыми азолами (имидазолом, 2-метилимидазолом), а также получение и изучение свойств продуктов взаимодействия указанных азолов и органических кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

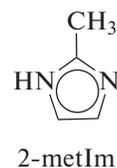
Исследовали соединения меди(II) с биологически активными лигандами – бензойной и никотиновой (молекулярная (а) и цвиттер-ионная (б) формы) кислотами



и азолами в виде твердых моно- и билигандных солей, а также сокристаллов/солей указанных кислот и фолиевой кислоты с имидазолом $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$



(атом азота $\text{N}_{(3)}$ имидазола способен протонироваться ($\lg B_1 = 7.69$ [12], B_1 – константа протонизации) и координировать ионы металлов) и 2-метилимидазолом $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$



Последний образует соли иного состава и менее устойчивые комплексы в растворе по сравнению с имидазолом вследствие присутствия заместителя в молекуле [13].

Термическую стабильность синтезированных соединений изучали на приборе марки Netzsch STA 449 C. Оптическую плотность растворов определяли на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Величину pH в растворах измеряли на pH-метре pH-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с pH в интервале 3.56–6.86. ИК-спектры солей в таблетках из KBr регистрировали на спектрометре ThermoNicollet NEXUS FTIR в области частот 4000–400 cm^{-1} . Синтезированные соединения анализировали методом автоматического элементного CHNS-анализа на анализаторе Euro EA 3000 с применением микровесов Sartorius MSE 3.6P-000-DM, для дифракции рентгеновских лучей на порошке использовали рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 с Cu X-ray трубкой. Использовали имидазол фирмы Sigma, соли металлов и орга-

Таблица 1. Данные анализа моно- и билигандных солей меди(II) с бензойной и никотиновой кислотами, азолами и некоторых сокристаллов/солей (н, в – найдено, вычислено)

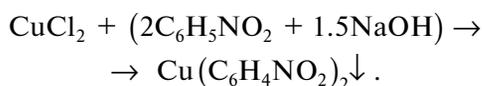
Соединение	N, %		C, %		H, %		M, CuO, %		H ₂ O, %	
	н	в	н	в	н	в	н	в	н	в
Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 3H ₂ O	–	–	46.86	46.70	4.57	4.45	22.0	22.11	15.9	15.01
Cu(C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ · H ₂ O	8.40	8.60	43.10	44.20	3.00	3.07	23.7	23.24	5.1	5.53
Cu(C ₃ H ₄ N ₂) ₆ (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 2H ₂ O	20.99	22.39	53.38	51.18	5.03	5.06	9.8	10.60	4.7	4.80
Cu(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 2H ₂ O	13.18	11.07	54.05	52.17	6.09	5.14	15.9	15.72	7.3	7.11
Cu(C ₃ H ₄ N ₂) ₄ (C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ · 2H ₂ O	–	–	–	–	–	–	12.2	12.91	6.9	5.84
3(C ₄ H ₆ N ₂) · C ₁₉ H ₁₉ O ₆ N ₇ · 2H ₂ O	22.49	25.15	51.57	51.40	6.03	5.67	–	–	–	–
C ₃ H ₄ N ₂ · C ₆ H ₅ NO ₂	20.94	21.97	56.78	56.49	5.02	4.71	–	–	–	–
C ₃ H ₄ N ₂ · C ₇ H ₆ O ₂	14.01	14.72	62.77	63.16	5.53	5.30	–	–	–	–

Таблица 2. Анализ термограмм моно- и билигандных солей меди(II) и сокристалла/соли фолиевой кислоты с 2-метилимидазолом

Характер эффекта	Температурный интервал, °С	Потеря массы (от начальной), %		Соответствующий процесс
		найдено	вычислено	
Cu(C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 3H ₂ O				
Группа эндоэффектов Экзоэффект	40–130	15.0	15.01	Потеря воды Удаление бензоат-иона, образование оксида CuO
	130–450	65.3	67.33	
		22.0	22.11	
Cu(C ₃ H ₄ N ₂) ₆ (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 2H ₂ O				
Эндоэффект Группа эндо-, экзоэффектов	51–180	4.7	4.80	Потеря воды Удаление (6Im + Benz [–]) Удаление Benz [–] , образование оксида CuO
	180–400	72.6	70.60	
	400–580	17.7	16.15	
		9.8	10.60	
Cu(C ₄ H ₆ N ₂) ₂ (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ · 2H ₂ O				
Эндоэффект Группа эндо-, экзоэффектов	51–200	7.3	7.12	Потеря воды Потеря (2Benz [–] + metIm), потеря metIm, образование оксида CuO
	200–570	62.2	64.10	
		19.2	16.22	
		15.9	15.72	
3(C ₄ H ₆ N ₂) · C ₁₉ H ₁₉ O ₆ N ₇ · 2H ₂ O				
Эндоэффект Группа эндоэффектов Экзоэффект	25–118	5.8	4.97	Потеря воды Потеря 3metIm Потеря H ₃ Fol
	118–360	33.7	34.04	
	360–800	60.6	60.99	

нические кислоты марки “х. ч.” или “ч. д. а.”. Все реагенты и растворители применяли без дополнительной очистки.

Для получения билигандных солей с ароматическими кислотами, имидазолом и 2-метилимидазолом предварительно были получены исходные соли – бензоат и никотинат меди(II). Синтез никотината меди(II) Cu(C₆H₄NO₂)₂ · H₂O осуществляли из концентрированного водного раствора хлорида меди(II) и раствора частично нейтрализованной никотиновой кислоты при мольном соотношении компонентов 1 : 2 : 1.5:



Растворами NaOH, HCl доводили pH смеси до ~4.0. После кристаллизации соль фильтровали, промывали холодной водой и сушили на воздухе.

Синтез бензоата меди(II) Cu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O проводили при pH 4.7–4.9 аналогично синтезу никотината меди(II). Выделенные соли меди имеют насыщенную окраску: бензоат меди(II) – фиолетовую, никотинат меди(II) – голубую. Помимо элементного анализа (табл. 1) проводили гравиметрический анализ путем нагревания солей при температуре 125–130°C в течение 2 ч для определения содержания в них кристаллизационной воды, для определения содержания CuO соли прокаливали при 900°C. Состав бензоата меди(II) подтвержден также термогравиметрическим анализом (табл. 2).

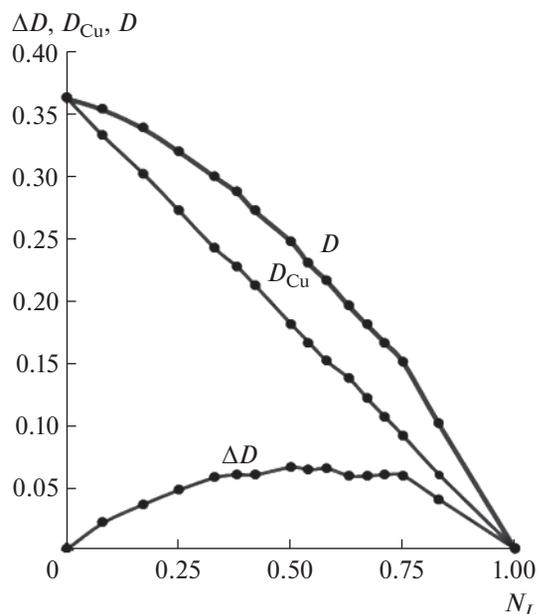


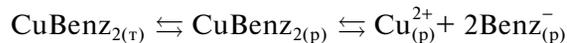
Рис. 1. Изомолярная серия системы $\text{CuCl}_2\text{--NaBenz}$ ($C_{\text{Cu}}^0 = C_{\text{Benz}}^0 = 3 \times 10^{-2}$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 6$ мл, pH 4.4, $I = 0.1$, $\lambda_{\text{эф}} = 800$ нм, $l = 10$ мм).

Ранее нами была определена константа растворимости никотината меди(II) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\lg K_S = -9.78$ ($I = 0.3$) [14]. Поскольку величина K_S для бензоата меди в литературе не обнаружена, для ее определения изучена растворимость соли $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0.1 моль/л растворах (H, Na) NO_3 . Суспензии соли в сосудах с притертыми пробками при встряхивании выдерживали до установления равновесия (постоянство значения pH). В насыщенных растворах измеряли pH, определение равновесной концентрации иона меди(II) проводили иодометрическим методом, предварительно установив, что бензоат-анион не влияет на иодометрическое определение ме-

Таблица 3. Данные по растворимости, расчета константы растворимости K_S соли $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и константы устойчивости β_1 комплекса $[\text{CuBenz}]^+$ ($K_{h1}(\text{Cu}^{2+}) = 3.1 \times 10^{-8}$, $\lg B_1 = 4.01$, $I = 0.1$)

pH	C_{Cu} , моль/л	$-\lg K_S$ ($\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
4.43	5.00×10^{-3}	6.75
4.53	4.90×10^{-3}	6.73
4.17	5.40×10^{-3}	6.81
3.76	6.60×10^{-3}	6.94
3.03	1.88×10^{-2}	6.71
3.17	1.55×10^{-2}	6.72

ди(II). По данным растворимости бензоата меди(II) (табл. 3) с использованием программы “Растворимость” [15] рассчитана константа растворимости K_S соли $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, являющаяся константой гетерогенного равновесия:



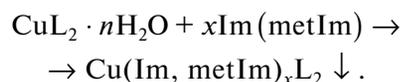
с учетом образования в насыщенных растворах при pH 4.4–3.0 комплекса $[\text{CuBenz}]^+$, гидролиза иона Cu^{2+} по первой ступени, протонизации бензоат-иона ($\lg B_1 = 4.01$ [16]). Константа устойчивости комплекса $[\text{CuBenz}]^+$ ($\lg \beta_1 = 1.62$), доминирующего в системе $\text{CuCl}_2\text{--NaBenz}$ при pH 4.4, рассчитана также по данным изомолярной серии (рис. 1) по формуле:

$$\beta_1 = \frac{([\text{CuBenz}]^+)}{([\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Benz}^-])} = \frac{(C_K \omega f)}{\{(C_{\text{Cu}} - C_K)(C_{\text{Benz}} - C_K)\}},$$

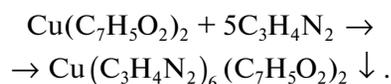
где C_K , ω , f – концентрация комплекса в равновесном растворе, функции гидролиза катиона Cu^{2+} и протонизации аниона бензойной кислоты соответственно: $C_K = \{(D - D_{\text{Cu}})C_{\text{Cu}}\}/(D_{\infty} - D_{\text{Cu}})$ при $C_{\text{Cu}} < C_{\text{Benz}}$, $\omega = 1 + (K_{h1}/h)$, где $h = [\text{H}^+]$, K_{h1} – константа гидролиза иона Cu^{2+} по первой ступени, $f_{\text{Benz}} = 1 + B_1 h$; $[\text{Benz}^-] = (C_{\text{Benz}} - C_K)/f_{\text{Benz}}$, $[\text{Cu}^{2+}] = (C_{\text{Cu}} - C_K)/\omega$.

Результаты расчета по программе “Растворимость”: $\lg \beta_1$ (оптим.) = 1.52, $\beta_1 = 33.1$, $\lg \bar{K}_s = -6.78$, стандартное отклонение $s^2 = 9 \times 10^{-3}$.

Смешанолигандные соли меди(II) на основе анионов ароматических кислот и азолов синтезировали из ранее полученных малорастворимых солей $\text{CuL}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имидазола и 2-метилимидазола:



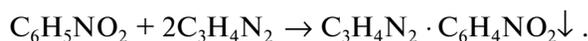
Синтез бензоата гексакс-имидазолмеди(II) $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили из водного раствора при взаимодействии бензоата меди(II) $\text{CuBenz}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с имидазолом при мольном соотношении $\text{CuL}_2 : \text{Im} = 1 : 5$ (pH 8.3) по реакции:



Для этого к водной суспензии бензоата меди(II) (3 мл H_2O) постепенно добавляли навески сухого имидазола до полного растворения осадка исходной соли и образования новой фазы, что достигалось при мольном соотношении компонентов 1 : 5 и выдерживании смеси в течение 3 сут, после чего отфильтрованный осадок промывали эфиром и высушивали. Синтез бензоата бис-2-метилимидазолмеди(II) $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водной суспензии бензоата меди(II) и 2-метилимидазола при мольном соотношении компонентов 1 : 4 (pH 8.7) проводили так же, как и

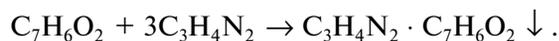
синтез бензоата *гексакис*-имидазолмеди(II). Синтез никотината *тетракис*-имидазолмеди(II) $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осуществляли из водного раствора при взаимодействии никотината меди(II) $\text{CuNiC}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с имидазолом (pH 7.9). Для этого к водной суспензии никотината меди(II) (3 мл H_2O) постепенно добавляли навески сухого имидазола до полного растворения осадка исходной соли и образования новой фазы, что наблюдалось при мольном соотношении 1 : 4. Спустя 3 сут кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Для билигандных солей проводили элементный и гравиметрический анализ (табл. 1), их состав также подтвержден и термогравиметрическим методом (табл. 2).

Синтез сокристалла/соли $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (ImHNic) осуществляли внесением навески имидазола в водную суспензию (3–4 мл H_2O) никотиновой кислоты, мольное соотношение HNic : Im = 1 : 2, pH_{смеси} 7.4:



При длительном выдерживании смеси формировалась новая фаза, которую фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

При синтезе сокристалла/соли $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (ImHBenz) к водной суспензии бензойной кислоты (3 мл H_2O) постепенно добавляли сухой имидазол до установления мольного соотношения 1 : 3 (pH 8.0). Происходило растворение осадка кислоты и образование новой фазы:



Спустя несколько суток осадок отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали на воздухе.

Оба полученных соединения представляют собой малорастворимые твердые вещества. Состав синтезированных сокристаллов/солей $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot$

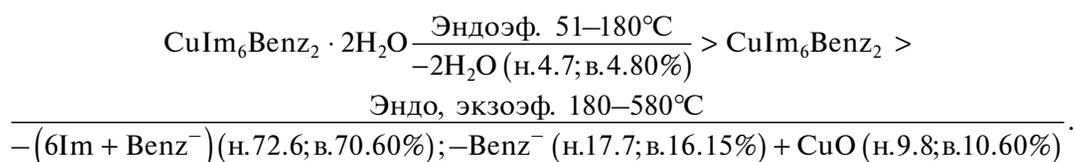
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ установлен элементным анализом (табл. 1). Для синтезированных продуктов сняты термограммы на воздухе. На рис. 2 приведена термограмма сокристалла/соли $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Для соединения $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ получена дифрактограмма порошка (рис. 3).

При синтезе сокристалла/соли $3(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2) \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3(2-metIm) · $\text{H}_3\text{Fol} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) к водной суспензии фолиевой кислоты (3 мл H_2O) постепенно добавляли сухой 2-метилимидазол, создавая мольное соотношение $\text{H}_3\text{Fol} : 2\text{-metIm} = 1 : 3$ (pH_{смеси} ~ 7). После растворения осадка фолиевой кислоты из водного раствора проводили выделение новой фазы ацетоном. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали на воздухе, проводили элементный и термогравиметрический анализ (табл. 1, 2), получена дифрактограмма порошка (табл. S1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез билигандных солей меди(II) проводили из малорастворимых бензоата ($\lg K_S = -6.78$) и никотината ($\lg K_S = -9.78$) меди(II) и азолов (имидазола и 2-метилимидазола) при pH в интервале 7.9–8.7. Согласно [17], в указанном интервале pH доминирует нейтральная молекула имидазола, координирующаяся катионом меди(II) за счет неподеленной пары электронов sp^2 -гибридной орбитали атома азота $\text{N}_{(3)}$.

Поскольку в синтезированных солях удаление воды, деструкция аниона ароматической кислоты, азола и образование оксида меди(II) происходят в различных температурных интервалах (табл. 2), можно представить стадии термического распада солей на воздухе, например, бензоата *гексакис*-имидазолмеди(II) $\text{CuIm}_6\text{Benz}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n – найдено, в – вычислено):



Термогравиметрические исследования синтезированных соединений также важны для понимания их термической стабильности, которая наравне с другими свойствами является характеристикой химических соединений.

Для доказательства образования связи между катионом меди(II) и определенными функциональными группами анионов кислот и имидазола сняты и проанализированы ИК-спектры поглощения кислот, азола и синтезированных солей.

Полосы при 3500–3100 cm^{-1} подтверждают наличие кристаллизационных молекул воды в полученных солях, в области 825–937 cm^{-1} обнаружены полосы поглощения, принадлежащие деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{H})$ пиридинового кольца. В ИК-спектрах солей $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются ин-

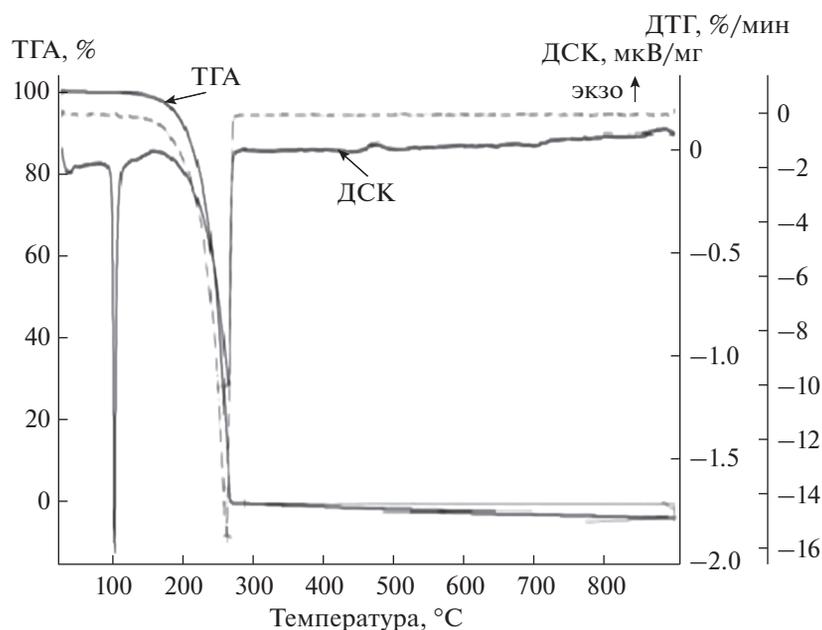


Рис. 2. Кривые ТГА, ДТГ (пунктирная линия) и ДСК сокристалла/соли $C_3H_4N_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (атмосфера воздуха).

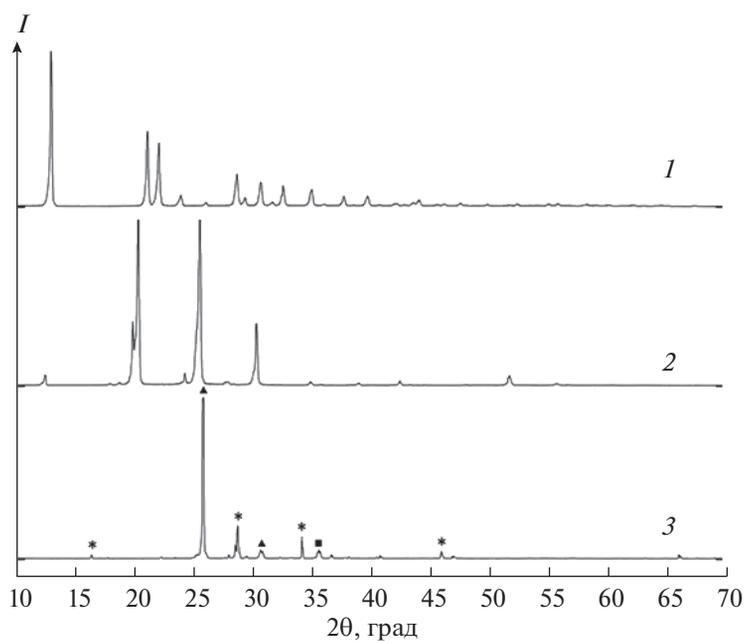


Рис. 3. Дифрактограммы бензойной кислоты (1), порошков имидазола (2) и соединения $Im \cdot HBenz$ (3). Обозначения: * – пики, отсутствующие на дифрактограммах исходных веществ; ■, ▲ – пики, соответствующие бензойной кислоте и имидазолу.

тенсивные полосы с максимумами поглощения в области $1589-1538$ и $1494-1370$ cm^{-1} , отвечающие валентным асимметричным и симметричным колебаниям депротонированных карбоксильных групп анионов ароматических кислот, а полосы

поглощения при 1688.5 cm^{-1} ($HBenz$) и 1699.7 cm^{-1} ($HNic$), относящиеся к валентным колебаниям связи $C=O$ неионизированной карбоксильной группы, исчезают. Смещение в спектрах солей полосы поглощения валентных колебаний связи

C=N имидазола при 1448.7 см^{-1} подтверждает участие в связи с ионом меди(II) пиридинового атома азота $N_{(3)}$ [18].

Устойчивость монобензоатного комплекса меди(II), образование которого в растворе учтено при расчете константы растворимости соли $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, изучали несколькими методами. Значение константы устойчивости комплекса $[\text{CuBenz}]^+$, определенное с использованием метода изомолярной серии ($\lg\beta_1 = 1.62$), удовлетворительно совпадает с результатами

pH-потенциометрического определения ($C_{\text{Cu}}^\circ = C_{\text{HBenz}}^\circ = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 8.403 \times 10^{-3}$ моль/л; $\lg\beta_1 = 1.66$), с данными метода растворимости ($\lg\beta_1 = 1.52$, табл. 3) и удовлетворительно согласуется с литературными данными [5, 6]. Бензоатный комплекс меди состава 1 : 1 $[\text{CuBenz}]^+$ имеет невысокую устойчивость ($\lg\beta_1 = 1.52-1.66$). Простейший ароматический карбоксилат-ион – бензоат-ион – образует слабые комплексы с большинством ионов металлов в водном растворе, так как для этого лиганда сильна конкуренция со стороны молекул воды [19]. Бензоат-ион, содержащий донорный атом кислорода, является довольно жестким лигандом, поэтому связывание в бензоатных комплексах обычно рассматривается в рамках электростатических взаимодействий.

Устойчивость монолигандных комплексов меди(II) с анионами ароматических кислот уменьшается при переходе от $[\text{CuNic}]^+$ к $[\text{CuBenz}]^+$ ($\lg\beta_1 = 3.22$ [14], 1.62), что находится в соответствии с увеличением силы ароматических кислот HNic , HBenz ($\lg B_1 = 4.84, 4.01$).

Получение билигандных твердых солей можно объяснить:

– сродством иона Cu^{2+} (d^9) (ион с почти заполненным d -подуровнем) как к донорным атомам азота, так и к атомам кислорода используемых лигандов: имидазола, его производных и анионов ароматических кислот;

– взаимным влиянием лигандов во внутренней сфере за счет π – π -взаимодействия колец лигандов – ароматических кислот и азолов; возможным образованием между ними водородных связей; различной кислотно-основной природой лигандов.

Молярное соотношение компонентов в синтезированных сокристаллах/солях никотиновой и бензойной кислот с имидазолом, равное 1 : 1, отвечает основности взаимодействующих веществ. В сокристалле/соли фолиевой кислоты с 2-метилимидазолом $3(2\text{-metIm}) \cdot \text{H}_3\text{Fol} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молярное соотношение компонентов равно 3 : 1 (pH синтеза ~7), молекула фолиевой кислоты ведет себя как трехосновная кислота. Такое же молярное соотношение было найдено в синтезированном нами соединении фолиевой кислоты с имидазолом $3\text{Im} \cdot \text{H}_3\text{Fol} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH синтеза 7.3) [20]. В работах

[21, 22] обсуждается вопрос, связанный с образованием сокристалла или соли в зависимости от величины $\Delta pK_a = pK_a$ (основание) – pK_a (кислота) взаимодействующих кислоты и основания. Предполагается, что при $\Delta pK_a < 3.75$ происходит взаимодействие $\text{COOH} \cdots \text{N}$ с образованием сокристаллов, тогда как при $\Delta pK_a > 3.75$ наблюдается перенос протона от кислоты к основанию и образование соли. В указанных работах показано образование сокристаллов при значении ΔpK_a в диапазоне (–1)–2, а при значении $pK_a > 3.4$ – образование солей, хотя и указывается, что в диапазоне $\Delta pK_a 0-3$ существует неоднозначность. Прогнозы, сделанные на основе подобных оценок, далеко не всегда согласуются с экспериментальными данными.

Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что для двух полученных нами сокристаллов/солей отсутствуют полосы недиссоциированных карбоксильных групп R–C(O)–H бензойной и никотиновой кислот ($1688.5, 1699.7 \text{ см}^{-1}$), а присутствуют полосы поглощения ионизированных карбоксильных групп ($1598.6, 1581.7 \text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать о переносе протона от кислоты к имидазолу. Эти данные ИК-спектроскопии находятся в соответствии с изменением величины $\Delta pK_a = pK_a$ (основание Im , $pK_a = 7.69$) – pK_a (кислота):

Кислота	HNic	HBenz
pK_{a1}	4.84	4.01
ΔpK_{a1}	2.85	3.68

Разница в pK_a исходных компонентов ($\Delta pK_a > 2.5$) может служить косвенным доказательством образования сокристаллов/солей $\text{Im} \cdot \text{HNic}$, $\text{Im} \cdot \text{HBenz}$. На дифрактограмме двойной системы $\text{Im}-\text{HBenz}$ присутствуют новые рефлексы ($2\theta = 29.23^\circ, 33.20^\circ, 35.80^\circ$) по сравнению с рефлексами исходных компонентов (рис. 3), что также может быть подтверждением образования нового соединения. По данным РФА, двойная система $3(2\text{-metIm})-\text{H}_3\text{Fol}$ имеет аморфную структуру, в отличие от ее компонентов – 2-метилимидазола и фолиевой кислоты, имеющих кристаллическую структуру. В связи с этим можно предположить, что хотя новые рефлексы на дифрактограмме соединения $3(2\text{-metIm}) \cdot \text{H}_3\text{Fol}$ отсутствуют, кардинальное изменение структуры двойной системы (аморфное строение), возможно, связано с образованием нового вещества.

Анализ термограмм сокристаллов/солей $\text{Im} \cdot \text{HNic}$, $\text{Im} \cdot \text{HBenz}$ указывает на присутствие на кривой ДСК (рис. 2) двух ярко выраженных эндотермических пиков, обусловленных плавлением и сублимацией продуктов деструкции: для $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ $t_{\text{пл}} = 104.5^\circ\text{C}$, интервал температуры деструкции $\sim(120-270^\circ\text{C})$; для $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ $t_{\text{пл}} = 96^\circ\text{C}$, интервал температуры деструкции $\sim(100-$

217°C). Таким образом, соединения имеют температуры плавления ~100°C, отличные от температур плавления исходных компонентов ($t_{пл}(Im) \sim 90^\circ C$; $t_{пл}(HNic) \sim 237^\circ C$; $t_{пл}(HBenz) \sim 123^\circ C$), что является характерным свойством любых ионных жидкостей, находящихся в жидком или твердом состоянии. Температуры плавления сокристаллов/солей $Im \cdot HNic$, $Im \cdot HBenz$ лежат между температурами плавления исходных компонентов – имидазола и ароматической кислоты.

Анализ дифрактограмм, ИК-спектров и термogravиметрических данных для соединений $C_3H_4N_2 \cdot C_6H_5NO_2$, $C_3H_4N_2 \cdot C_7H_6O_2$ (плавление, совместная сублимация продуктов деструкции), $3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O$ (ступенчатые процессы потери воды, 2-метилимидазола, фолиевой кислоты) позволяют первые два соединения отнести к солям имидазолия (HIm^+Nic^- , HIm^+Benz^-), а соединение $3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O$ – к сокристаллам. Сокристаллы могут включать два или несколько компонентов в стехиометрическом соотношении, могут быть образованы за счет водородных связей, π -связывания, комплексообразования по типу гость–хозяин и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, ионных взаимодействий с частичным или полным переносом протона от кислоты к основанию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез и анализ малорастворимых бензоата и никотината меди(II), определена константа растворимости бензоата меди(II) $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$ с учетом комплексообразования, устойчивость монобензоатного комплекса $[CuBenz]^+$ методами растворимости, фотометрии, рН-потенциометрии; определены условия выделения, состав и свойства смешанолигандных солей, образующихся в системах $CuL_{2(т)}-Im(metIm)$, где L – анион бензойной или никотиновой кислоты ($Benz^-$, Nic^-). Синтезированы сокристаллы/соли с ароматическими кислотами и имидазолом, а также фолиевой кислоты с 2-метилимидазолом. Образование продуктов взаимодействия ароматических кислот и имидазола с участием π -связывания между ними может служить косвенным доказательством их совместимости с образованием билигандных солей меди(II).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Данные дифракции рентгеновских лучей на порошках двойной системы $3(2-metIm)-H_3Fol$ и ее составляющих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dyukova I.I., Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.064>
2. Xian Peng, Guang-hua Cui, De-jie Li et al. // J. Mol. Struct. 2010. V. 967. № 1–3. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.038>
3. Katsch F., Münch A.S., Mertens F.O.R.L. et al. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1064. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.080>
4. Betül Başaran, Efraim Avsar, Ayten Göçmen et al. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. № 2. P. 407. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80140-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80140-1)
5. Yasuda M., Yamasaki K., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. P. 1067.
6. Bunting J.W., Thong K.M. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1654.
7. Fatemeh Keramatnia, Abolghasem Jouyban, Hadi Valizadeh et al. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 425. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.016>
8. Даин И.А., Логинов С.В., Рыбаков В.Б. и др. // Булгеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 1.
9. Saki Fujiwara, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno. // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.030>
10. Xuchong Chen, Shouwen Jin, Huan Zhang et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 1144. P. 514. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.041>
11. Arockia Jeya Yasmi Prabha E., Suresh Kumar S., Athimoolam S., Sridhar B. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.047>
12. Grimmett M.R. // Adv. Heterocycl. Chem. 1981. V. 27. P. 241.
13. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.111149z>
14. Добаркина В.А., Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 1994.
15. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
16. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
17. Раджобов У. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Душанбе, 2011. 41 с.
18. Сулайманкулов К.С., Шыйтыева Н., Малабаева А.М., Бердалиева Ж.И. // Хим. журн. Казахстана. 2016. № 3. С. 76.
19. Betül Basaran, Efraim Avsar, F. Bedia Erim, Ayten Gijgmen // Thermochim. Acta. 1991. V. 186. P. 145.
20. Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 6. № 11. С. 1531. [Skorik N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1402. <https://doi.org/10.1134/S0036023615110145> <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110148>
21. Tanise R.Sh., Kapildev K.A., Peddy V. et al. // Cryst. Growth. Des. 2008. V. 8. № 12. P. 4533.
22. Manin A.N., Drozd K.V., Churakov A.V., Perlovich G.L. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 5254. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00711>

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 669.55'891:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ
РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ОЛОВО–ЦИНК**

© 2021 г. С. А. Требухов^а, В. Н. Володин^а, О. В. Уланова^б, А. В. Ниценко^а, Н. М. Бурабаева^а *

^аSatbayev University, АО Институт металлургии и обогащения, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, 050010 Казахстан

^бDHZ AG, 8154, Брайлотштрассе, 10, Оберглатт, Швейцария

*e-mail: nuri_eng@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

На основании величин давления пара цинка, определенных методом точек кипения, рассчитано давление пара олова, парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы Sn–Zn. Образование сплавов протекает с поглощением тепла и сопровождается увеличением беспорядка в системе по сравнению с идеальным раствором. Максимум интегральной энтропии смешения соответствует ~60 ат. % Zn и составляет 3.25 ± 0.15 кДж/моль. Экстремум интегральной избыточной энтропии смешения относится к эквимолярному составу и составляет величину 2.22 ± 0.38 Дж/(моль К). Диаграмма состояния системы олово–цинк дополнена полями сосуществования жидкости и пара при атмосферном давлении (101.3 кПа) и в вакууме 100 и 1 Па, на основании которых установлено, что паровая фаза вне зависимости от давления представлена практически элементарным цинком. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует об отсутствии технологических затруднений и возможности полного дистилляционного разделения системы Sn–Zn на металлы дистилляцией. Технологическим ограничением при ведении процесса является минимальное давление, равное 30 Па, предотвращающее процесс кристаллизации твердого раствора цинка из жидкой фазы. Причиной повышенного содержания олова в конденсате в заключительной стадии испарения цинка является высокая интенсивность перевода его в паровую фазу и увлечение микро-капель расплава паровым потоком.

Ключевые слова: давление пара, диаграмма состояния, энтальпия, энтропия

DOI: 10.31857/S0044457X21110209

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы твердых бытовых отходов обуславливают совершенствование технологий их переработки [1]. Одной из них является сжигание, в результате которого образуется шлак, где концентрируются черные (до 8%) и цветные металлы (2–3%) [2]. Существующие технологии позволяют разделять шлаки на концентраты черных и цветных металлов [3]. Швейцарская компания DHZ AG, занимающаяся переработкой таких шлаков [4], получает несколько сотен тонн металлического гранулированного концентрата, реализуемого как медный лом, в котором 20–40% меди, 40–50% латуни и 20–30% цинка. В латуни может содержаться до 5% олова и до 10% свинца. Одной из целесообразных операций в разрабатываемой технологической схеме переработки подобного сырья является дистилляционное извлечение цинка. Однако результаты предварительных испытаний показали повышенное содержание олова в цинковом дистилляте, особенно при обога-

щении исходного сплава оловом на завершающей стадии процесса испарения цинка.

При разделении двойной системы на металлы дистилляцией происходит удаление летучего компонента из сплава и накопление малолетучего в кубовом остатке, т.е. имеет место изменение состава сплава во всем интервале концентраций. Для оценки качества паровой фазы по содержанию малолетучего компонента необходимо знание положения границ полей сосуществования расплава и пара на диаграмме состояния, особенно для растворов, обогащенных нелетучим металлом.

Сопоставительный анализ физических свойств олова и цинка, в частности температур кипения и величин давления пара металлов [5, 6], не предполагает переход олова в паровую фазу из-за весьма большой разницы в этих величинах.

При разработке и промышленном освоении процесса рафинирования олова [7, 8] основное внимание уделено двойным системам олова с

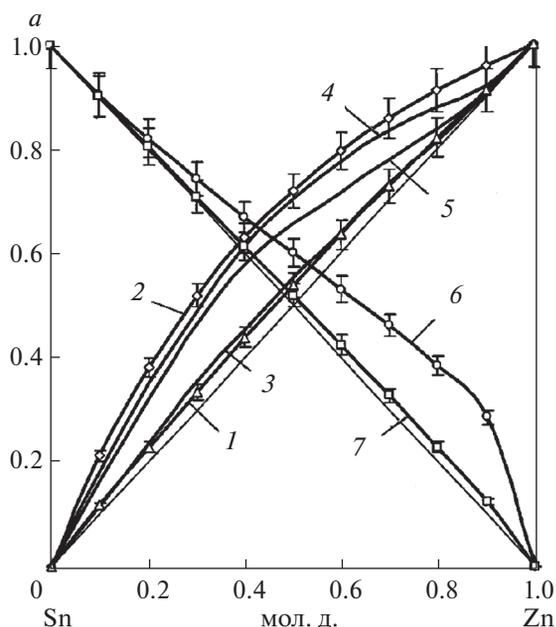


Рис. 1. Активности цинка (1–5) и олова (6, 7) при 1173 (1, 7), 700 (2, 6), 1123 (3) [16], 750 (4) [13] и 873 К (5) [19].

трудноудаляемыми примесями: свинцом, висмутом и серебром. Цинк удаляли на операциях, предшествующих очистке.

Термодинамическим исследованиям расплавов системы олово–цинк применительно к потенциальному дистилляционному выделению цинка из сплавов с оловом посвящено значительное количество работ. Авторами [9–15] различными методами определено давление насыщенного пара цинка и величины термодинамических констант: активности, коэффициенты активности, энтальпии образования при температурах 750–873 К (477–600°C), в том числе парциальных избыточных функций [14], представленных концентрационными зависимостями. Лишь результаты исследования [16] в числе других, обобщенных в работе [17] при термодинамической оценке бинарной системы олово–цинк, приведены для 1123 К (850°C).

Сведения о системе олово–цинк приведены в издании [18], где указаны коэффициенты термодинамической активности металлов, определенные при температуре 750 К (477°C).

Позднее авторами [19] с использованием модифицированной квазихимической модели и имеющихся термодинамических данных выполнено моделирование двойной системы цинка с оловом, хорошо согласующееся с экспериментальными данными, и рассчитаны величины активностей компонентов и интегральной энтальпии смешения для температуры 600°C (873 К).

При анализе результатов опубликованных работ можно сделать вывод, что все исследования выполнены при температурах ниже температуры кипения цинка (907°C, 1180 К). Последнее может повлечь ошибку при экстраполяции зависимости величин парциального давления пара компонентов системы на более высокие температуры при расчете границ полей сосуществования расплавов и пара.

В этой связи выполнены эксперименты, имеющие целью определение термодинамических функций образования и испарения сплавов системы олово–цинк при более высоких (до 1273 К) температурах с построением полной диаграммы состояния, включающей поля сосуществования расплава и пара при атмосферном давлении (101325 Па) и в вакууме (100 и 1 Па), позволяющие судить о количестве малолетучего компонента в паровой фазе над обогащенным нелетучим металлом сплавом в равновесных условиях [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Величины термодинамических функций образования и испарения оловянно-цинковых расплавов и расчет границ фазовых переходов жидкость–пар определены на основании величин давления насыщенного пара металлов и активности (a_i), найденной как отношение давления пара металла над раствором к давлению пара над этим же элементарным металлом.

Парциальные энтропии смешения–образования олова и цинка ($\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}^{\text{см}}$, $\Delta\bar{S}_{\text{Zn}}^{\text{см}}$) рассчитаны дифференцированием парциальной энергии смешения Гиббса ($\Delta\bar{G}_i^{\text{см}}$) по температуре $\partial\Delta\bar{G}_i^{\text{см}}/\partial T = -\Delta\bar{S}_i^{\text{см}}$ с последующим вычислением парциальных энтальпий смешения ($\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}^{\text{см}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Zn}}^{\text{см}}$), где $\Delta\bar{G}_i^{\text{см}} = RT \ln a_i$, T – температура, К.

Парциальные функции энтропии испарения ($\Delta\bar{S}_{\text{Ca}}^{\text{исп}}$, $\Delta\bar{S}_{\text{Zn}}^{\text{исп}}$) найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса ($\Delta\bar{G}_i^{\text{исп}} = -RT \ln p_i$, p_i – парциальное давление насыщенного пара i -ого компонента) по температуре $\partial\Delta\bar{G}_i^{\text{исп}}/\partial T = -\Delta\bar{S}_i^{\text{исп}}$ с последующим вычислением изменения парциальной энтальпии испарения компонентов ($\Delta\bar{H}_{\text{Ca}}^{\text{исп}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Zn}}^{\text{исп}}$), составляющих систему. Интегральные характеристики определены суммированием долей парциальных функций.

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании парциальных величин давления насыщенного пара составляющих сплава. При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой

сумма парциальных давлений пара олова и цинка равна атмосферному или 1 и 100 Па.

Состав паровой фазы (концентрацию олова y_{Sn} и цинка y_{Zn}) при температуре кипения определяли как:

$$y_{Sn}(y_{Zn})[\text{мол. доля}] = \frac{n_{Sn}(n_{Zn})}{n_{Sn} + n_{Zn}} = \frac{p_{Sn}(p_{Zn})}{p_{Sn} + p_{Zn}}, \quad (1)$$

где n_{Sn} и n_{Zn} — число молей олова и цинка в паровой фазе; p_{Sn} и p_{Zn} — парциальные давления насыщенного пара олова и цинка, Па.

Вследствие того, что с понижением давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высокий вакуум 0.01 Па изменение температуры фазового перехода составляет, по нашим расчетам на основании исследования [21], $5.6 \times 10^{-3} \text{°C}$, понижение температуры превращений конденсированной фазы при низком давлении при построении диаграммы не учитывали.

Для определения величины давления насыщенного пара цинка использовали метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный в [22], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

В связи с тем, что давление пара цинка при температуре его кипения 907°C (1180 K), по данным [6], в 7.56×10^7 раз превышает давление пара олова при этой температуре, считали, что суммарное давление пара, определенное методом точек кипения, соответствует парциальному давлению насыщенного пара цинка.

Температурную зависимость парциального давления пара цинка (p_{Zn}) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации цинка (x_{Zn}) в сплаве, выраженной в мольных долях, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара $\ln p_{Zn} [\text{Па}] = f(x_{Zn}, T)$. Аналогичное уравнение зависимости давления пара олова (p_{Sn}) от состава и температуры

$\ln p_{Sn} [\text{Па}] = f(x_{Sn}, T)$, где $p_{Sn} = p_{Sn}^{\circ} \gamma_{Sn} x_{Sn}$, а γ_{Sn} найдено численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема с использованием вспомогательной функции $\alpha_{Zn} = \ln \gamma_{Zn} / x_{Sn}^2$, предложенной Даркеном [23, 24], которая после преобразования [25] и подстановки в уравнение: $\ln \gamma_{Sn} = - \int_{\ln \gamma_{Zn} \text{ при } x_{Sn}=1}^{\ln \gamma_{Zn} \text{ при } x_{Sn}} \frac{x_{Zn}}{x_{Sn}^2} d \ln \gamma_{Zn}$, связывает $\ln \gamma_{Zn}$ и $\ln \gamma_{Sn}$ в виде выражения, удобного для численного интегрирования:

$$\ln \gamma_{Sn} = - \frac{\ln \gamma_{Zn} x_{Zn}}{x_{Sn}} + \int_{x_{Zn}=0}^{x_{Zn}} \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1 - x_{Zn})^2} dx_{Zn}. \quad (2)$$

Здесь и далее p_{Sn}° — давление насыщенного пара над элементарным оловом, Па; γ_{Sn} — коэффициент активности олова; γ_{Zn} — коэффициент активности цинка; x_{Sn} — содержание олова в сплаве, мол. д.

Объектом исследования служили сплавы, содержание цинка в которых (остальное олово) составляло, мас. %: 11.63, 19.31, 26.63, 46.40 и 68.21 (19.28, 30.29, 39.72, 61.11 и 79.57 ат. % соответственно).

Сплавы готовили нагреванием соответствующих количеств цинка (99.99 мас. %) и олова (99.99 мас. %) до температур, на 50°C (50 K) превышающих линии ликвидуса, в эвакуированных кварцевых ампулах с перемешиванием, встряхиванием и закалкой в воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины давления насыщенного пара цинка над оловянно-цинковыми расплавами, определенные экспериментально и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению, а также величины давления насыщенного пара олова, рассчитанные указанным выше способом, приведены в табл. 1.

Общая погрешность определений вычислена как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры — 1, взвешивания — 0.1, давления — 0.5, аппроксимации экспериментальных данных — 3.13 и равна 4.73.

Анализируя данные табл. 1, видно, что наше допущение о преобладающем количестве цинка в паровой фазе верно — давление пара олова несоизмеримо мало по сравнению с таковым для цинка для всех составов расплава.

Величины парциального давления насыщенного пара цинка (p_{Zn}) над сплавами с оловом аппроксимированы зависимостью:

$$\ln p_{Zn} [\text{Па}] = (364x_{Zn}^2 - 1556x_{Zn} - 12665)T^{-1} - 0.256x_{Zn}^2 + 1.097x_{Zn} + 22.431 + \ln x_{Zn}.$$

Коэффициенты температурных зависимостей величин парциального давления пара цинка над его расплавами с оловом (А и В), а также зависимостей коэффициента активности цинка в сплаве, рассчитанного делением величины парциального давления пара цинка на величину давления пара над элементарным цинком и содержанием последнего в сплаве (С и D) приведены в табл. 2.

После аппроксимации величин коэффициентов С и D полиномами от состава расплава получено выражение:

Таблица 1. Величины парциального давления пара цинка и олова над сплавами системы олово–цинк

Содержание в сплаве, мол. д.		$T, K (t, ^\circ C)$	p_{Zn} (эксперимент), кПа	p_{Zn} (расчет), кПа	p_{Sn} (расчет), кПа	Погрешность аппроксимации, отн. %
Zn	Sn					
0.1928	0.8072	<u>1123</u> (850)	12.80	12.76	2.35×10^{-7}	–5.94
			12.00			
			13.07			
		<u>1273</u> (1000)	50.79	49.66	1.05×10^{-5}	2.28
			49.33			
			49.33			
<u>0.3029</u>	0.6971	<u>973</u> (700)	3.33	3.23	1.44×10^{-9}	3.22
			3.60			
			3.47			
		<u>1173</u> (900)	32.13	32.05	8.08×10^{-7}	0.25
			31.86			
			30.66			
0.3972	0.6028	<u>973</u> (700)	4.13	4.07	1.27×10^{-9}	1.57
			3.60			
			4.27			
		<u>1173</u> (900)	41.73	41.27	7.05×10^{-7}	1.10
			40.80			
			41.46			
0.6111	0.3889	<u>973</u> (700)	5.87	5.76	8.94×10^{-10}	1.84
			6.00			
			5.47			
		<u>1123</u> (850)	35.33	36.67	1.21×10^{-7}	–3.66
			36.66			
			37.46			
0.7957	0.2043	<u>923</u> (650)	3.33	3.30	7.67×10^{-11}	1.06
			3.20			
			3.20			
		<u>1073</u> (800)	26.00	26.13	1.61×10^{-8}	–0.50
			24.66			
			27.73			
1.0	0	<u>973</u> (700)	8.27	8.35	–	–1.01
			8.27			
			8.53			
		<u>1123</u> (850)	55.99	55.98	–	0.02
			56.39			
			55.59			

 $|\Delta_{cp}| = 3.13$

$$\ln \gamma_{Zn} = (364x_{Zn}^2 - 1556x_{Zn} + 1192)T^{-1} - 0.256x_{Zn}^2 + 1.097x_{Zn} - 0.841.$$

После введения его в уравнение (2), вычисления слагаемых и замены концентрации цинка (x_{Zn}) на содержание олова (x_{Sn}) исходя из $x_{Zn} = 1 - x_{Sn}$ получена температурно-концентрационная зависимость коэффициента активности олова в сплавах системы олово—цинк:

$$\ln p_{Sn} [\text{Па}] = (364x_{Sn}^2 + 100x_{Sn} - 36661 - 828 \ln x_{Sn}) \times T^{-1} - 0.256x_{Sn}^2 - 0.073x_{Sn} + 24.415 + 1.585 \ln x_{Sn}.$$

При этом зависимость величины давления пара элементного олова (p_{Sn}°), согласованная с использованием распределения Больцмана по температуре и теплоте кипения авторами [6], заимствована из этой работы и преобразована нами к виду: $\ln p_{Sn}^{\circ} [\text{Па}] = 24.086 - 36197T^{-1}$.

Активности цинка и олова при температуре 700 К (427°C) вблизи температуры плавления и 1173 К (900°C) около температуры кипения цинка, а также для сопоставления данные других авторов [13, 16, 19] приведены на рис. 1. Здесь и далее погрешности расчета термодинамических констант приняты равными общей погрешности при определении величин давления насыщенного пара цинка.

Систему отличает умеренное положительное отклонение от закона Рауля при низкой температуре, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия металлов в расплаве, и близость к закону Рауля около температуры кипения цинка. Прослеживается общая для расплавов тенденция — стремление с ростом температуры к идеальному состоянию. Величины активности металлов (коэффициентов активности), найденные в настоящем исследовании при 700 К, близки к таковым в работе [13] для температуры 750 К, данные авторов [16], определенные при температуре 1123 К, незначительно больше найденных нами при 1173 К. В целом концентрационные зависимости величины активности цинка, рассчитанные в настоящей работе на основании величин давления насыщенного пара цинка над его растворами с оловом при соответствующих температурах близки к данным других авторов.

Концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтропий и энтальпий смешения оловянно-цинковых растворов представлены на рис. 2.

Интегральная энтропия смешения в системе олово—цинк значительно отличается от таковой для идеальной системы и свидетельствует о положительной величине избыточной функции, до-

$$\ln \gamma_{Sn} = (364x_{Sn}^2 + 100x_{Sn} - 464 - 828 \ln x_{Sn})T^{-1} - 0.256x_{Sn}^2 - 0.073x_{Sn} + 0.329 + 0.585 \ln x_{Sn}.$$

Произведением найденной зависимости на зависимость давления пара элементного олова и его содержание в растворе рассчитана зависимость парциального давления олова над оловянно-цинковыми сплавами:

стигающей максимума у эквимолярного раствора 2.22 ± 0.38 Дж/(моль К). Парциальная энтропия смешения цинка, рассчитанная на основании данных работы [18]кратно меньше найденной нами.

Энтальпия смешения незначительна по величине и положительна во всем интервале концентраций расплавов, следовательно, образование растворов идет с поглощением тепла — эндотермично. Экстремум функции соответствует ~60 ат. % Zn и составляет 3.25 ± 0.15 кДж/моль, что практически совпадает с составом и расчетными величинами исследований [16] (3.33 кДж/моль) и [19] (3.13 кДж/моль).

Интегральная энтропия образования сплавов (ΔS_{Sn-Zn}^{cm}), выраженная через концентрацию цинка, аппроксимирована выражением:

$$\Delta S_{Sn-Zn}^{cm} = -49.365x_{Zn}^4 + 91.832x_{Zn}^3 - 82.904x_{Zn}^2 + 40.437x_{Zn}, \text{ Дж}/(\text{моль К}),$$

энтальпия (ΔH_{Sn-Zn}^{cm})

$$\Delta H_{Sn-Zn}^{cm} = -15.26x_{Zn}^4 + 20.49x_{Zn}^3 - 16.42x_{Zn}^2 + 11.19x_{Zn}, \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Таблица 2. Коэффициенты в уравнениях температурной зависимости давления пара и коэффициента активности цинка в сплавах с оловом

Содержание Zn в сплаве, мол. д.	$\ln p_{Zn} [\text{Па}] = A \cdot T^{-1} + B$		$\ln \gamma_{Zn} = C T^{-1} + D$	
	A	B	C	D
0.1928	-12952	20.887	906	-0.639
0.3029	-13103	21.545	754	-0.532
0.3972	-13226	21.903	631	-0.446
0.6111	-13480	22.513	377	-0.266
0.7957	-13673	22.913	184	-0.130
1.0	-13857	23.272	0	0

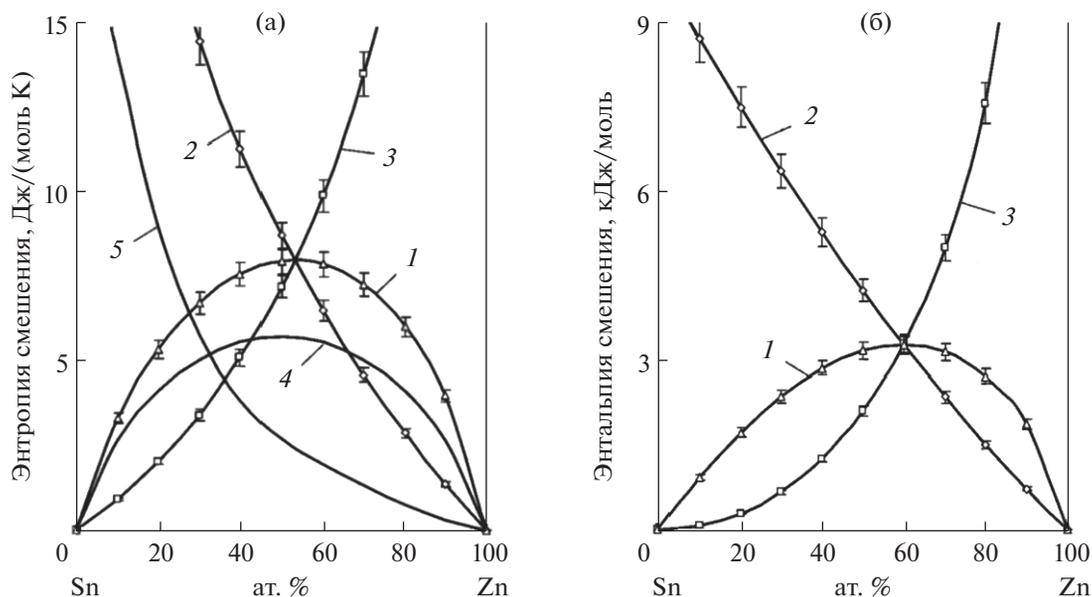


Рис. 2. Зависимость интегральных (1, 4) и парциальных (2, 3, 5) энтропий (а) и энтальпий (б) смешения от состава сплава: 2 – цинк, 3 – олово, 4 – идеальная система, 5 – цинк [18].

Величины термодинамических функций испарения расплавов системы цинк–олово приведены в табл. 3 и 4.

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения имеет минимум, равный 92.50 ± 4.38 Дж/(моль К), вблизи состава с 60 ат. % Zn. Изменение интегральной энтальпии испарения с составом сплава практически линейно, что согласуется с активностью компонентов в расплаве и близостью к закону Рауля около температуры кипения цинка. Энтальпия испарения монотонно снижается от 300.95 ± 14.23 у олова до 115.21 ± 5.45 кДж/моль у цинка.

Интегральная энтропия испарения сплавов ($\Delta S_{Sn-Zn}^{исп}$) соответствует уравнению:

$$\Delta S_{Sn-Zn}^{исп} = 50.084x_{Zn}^4 - 93.258x_{Zn}^3 + 83.79x_{Zn}^2 - 47.433x_{Zn} + 104.43, \text{ Дж}/(\text{моль К}),$$

$$\Delta H_{Sn-Zn}^{исп} = -185.74x_{Zn} + 300.95, \text{ кДж/моль}.$$

На основании температурно-концентрационных зависимостей величин парциального давления насыщенного пара цинка и олова рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара при 100 (ж + п, 100 Па, границы пунктирные) и

Таблица 3. Парциальные и интегральная энтропии испарения оловянно-цинковых сплавов

Состав сплава, ат. %		$\Delta \bar{S}_{Zn}^{исп}$, Дж/(моль К)	$\Delta \bar{S}_{Sn}^{исп}$, Дж/(моль К)	$\Delta S_{Sn-Zn}^{исп}$, Дж/(моль К)
Sn	Zn			
100	0	–	104.43 ± 4.94	104.43 ± 4.94
90	10	72.41 ± 3.42	103.50 ± 4.90	100.39 ± 4.75
80	20	79.03 ± 3.74	102.37 ± 4.84	97.70 ± 4.62
70	30	83.20 ± 3.94	101.00 ± 4.78	95.66 ± 4.52
60	40	86.36 ± 4.08	99.30 ± 4.70	94.12 ± 4.45
50	50	88.93 ± 4.21	97.19 ± 4.60	93.06 ± 4.40
40	60	91.16 ± 4.31	94.50 ± 4.47	92.50 ± 4.38
30	70	93.04 ± 4.40	90.92 ± 4.30	92.50 ± 4.38
20	80	94.75 ± 4.48	85.75 ± 4.06	92.95 ± 4.39
10	90	96.28 ± 4.55	76.74 ± 3.63	94.33 ± 4.46
0	100	97.67 ± 4.62	–	97.67 ± 4.62

Таблица 4. Парциальные и интегральная энтальпии испарения оловянно-цинковых сплавов

Состав сплава, ат. %		$\Delta\bar{H}_{Zn}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta\bar{H}_{Sn}^{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{Sn-Zn}^{исп}$, кДж/моль
Sn	Zn			
100	0	—	300.95 ± 14.23	300.95 ± 14.23
90	10	106.56 ± 5.04	300.89 ± 14.23	281.46 ± 13.31
80	20	107.77 ± 5.10	300.67 ± 14.22	262.09 ± 12.40
70	30	108.91 ± 5.15	300.29 ± 14.20	242.88 ± 11.49
60	40	110.00 ± 5.20	299.71 ± 14.18	223.83 ± 10.59
50	50	111.01 ± 5.25	298.87 ± 14.14	204.94 ± 9.70
40	60	111.97 ± 5.30	297.69 ± 14.08	186.26 ± 8.81
30	70	112.87 ± 5.34	296.00 ± 14.00	167.81 ± 7.94
20	80	113.71 ± 5.38	293.44 ± 13.88	149.66 ± 7.08
10	90	114.49 ± 5.42	288.85 ± 13.66	131.93 ± 6.24
0	100	115.21 ± 5.45	—	115.21 ± 5.45

1 Па (ж + п, 1 Па, заштриховано), нанесенные на диаграмму состояния из справочного издания [26] (рис. 3).

На диаграмме нанесена также частично область (ж + п) при атмосферном давлении, накладывающаяся на поля парожидкостного равновесия в вакууме. Равновесные фазовые переходы жидкость—пар при давлениях ниже атмосферного (101.3 кПа) свидетельствуют об отсутствии тех-

нологических затруднений при разделении жидких растворов на исходные металлы. Паровая фаза практически полностью представлена цинком. Однако присутствуют ограничения по степени разрежения при испарении цинка — кривая кипения поля (ж + п, 1 Па) накладывается на поле сосуществования жидких растворов и твердого раствора олова в цинке ж + (Zn), что предполагает присутствие кристаллов (Zn) в расплаве. Для предотвращения процесса кристаллизации и обеспечения процесса дистилляции из гомогенного расплава необходимо поддержание технологического давления >30 Па.

Обеднение сплава цинком вследствие испарения и обогащение его оловом практически не сказывается на составе паровой фазы (табл. 5) — заметное количество олова в паре (~1 мас. %) в равновесных условиях при 100 Па наблюдается лишь при снижении содержания цинка до 5.5×10^{-3} мас. %.

Вследствие того, что концентрация олова в паровой фазе в равновесных условиях несоизмеримо мала, причиной повышенного перехода его в конденсат в неравновесных условиях — в реальном дистилляционном процессе — является высокая интенсивность испарения и увлечение микрокапель расплава потоком пара цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании парциальных величин давления пара цинка, определенных методом точек кипения (изотермический вариант), рассчитаны давления пара олова, парциальные и интегральные термодинамические функции смешения и испарения расплавов системы олово—цинк, представленные в первом случае в виде графических зави-

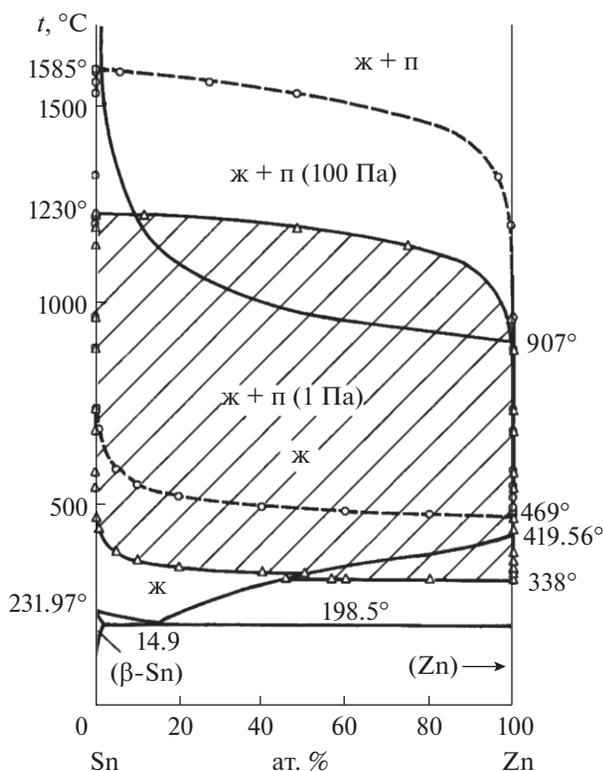


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы олово—цинк.

Таблица 5. Содержание олова в паре над оловянно-цинковыми расплавами

Содержание цинка в сплаве		Содержание олова в паре при 100 Па	
ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
10.00	5.77	1.76×10^{-9}	3.18×10^{-9}
1.00	5.5×10^{-1}	1.08×10^{-6}	1.96×10^{-6}
1.0×10^{-1}	5.5×10^{-2}	8.09×10^{-4}	1.47×10^{-3}
1.0×10^{-2}	5.5×10^{-3}	5.80×10^{-1}	1.05
1.0×10^{-3}	5.5×10^{-4}	52.00	66.29

симостей, во втором – в виде табличных данных, для всего интервала концентраций.

Образование жидких растворов сопровождается разупорядочением в системе по сравнению с идеальным раствором во всем интервале составов с максимумом около ~50 ат. % Zn в сплаве. Максимум интегральной избыточной энтропии смешения составляет величину 2.22 ± 0.38 Дж/(моль К). Последнее свидетельствует об отсутствии в жидком сплаве ассоциатов и взаимодействии частиц расплава.

Парциальные и интегральная энтальпии смешения положительны во всем интервале концентраций элементов системы, что свойственно эндотермическому характеру образования сплавов. Экстремум функции соответствует ~60 ат. % Zn и составляет 3.25 ± 0.15 кДж/моль, что совпадает с данными более ранних исследований других авторов.

Концентрационная зависимость интегральной энтропии испарения имеет минимум, равный 92.50 ± 4.38 Дж/(моль К), вблизи состава с 60 ат. % Zn. Изменение интегральной энтальпии линейно снижается от 300.95 ± 14.23 у олова до 115.21 ± 5.45 кДж/моль у цинка.

На основании данных о величине давления насыщенного пара компонентов сплава диаграмма состояния Sn–Zn дополнена полями сосуществования жидкости и пара при 101325, 100 и Па.

Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о возможности полного дистилляционного разделения системы Sn–Zn на металлы дистилляцией. Ограничение касается только степени технологического разрежения – давление во избежание кристаллизации твердого раствора олова в цинке должно быть >30 Па.

Причиной повышенного перехода олова в конденсат в реальном дистилляционном процессе является увлечение микрокапель расплава потоком пара цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP 08855494-OT-20).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллов Ю.А., Славин А.М., Шишигина Т.Н. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 5. С. 68. <http://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22945>
2. Friedrich B. // Conference: Workshop “Norwegian-German Business Cooperation”. May 2019. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12328.83207>
3. Gisbertz K., Friedrich B. // Conference: Berliner Konferenz: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen – At: Berlin/Germany, May 2015. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17194.21443>
4. Welcome to the supersort@technology DHZs processing technology for MSWI bottom ash and shredder residues. <https://www.supersort.ch/en/>
5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 63 с.
6. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. С. 293.
7. Арзамасцев Ю.С., Ефремкин В.В., Микулинский А.С. и др. // Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1971. С. 249.
8. Кунаев А.М., Кожакметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья цветной металлургии (Теория, технология и освоение новых металлургических процессов). Алма-Ата: Наука, 1982. С. 363.
9. Scheil E., Muller E.D. // Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. S. 389.
10. Okajima K., Sakao H. // Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1967. V. 3. № 1. P. 1305.
11. Chang Y.A., Wilhelm G.C., Lathrop M., Gyuk L. // Acta Metall. 1979. V. 19. P. 795.

12. *Lathrop M., Chang Y.A., Tafelske T.* // *Monatsh. Chem.* 1972. Bd. 103. S. 511.
13. *Moser Z., Gasior W.* // *Bull. Pol. Acad. Sci.* 1983. V. 31. P. 19.
14. *Moser Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J.* // *Bulletin Alloy Phase Diagrams.* 1985. V. 6. № 4. P. 330. <https://doi.org/10.1007/bf02880511>
15. *Mathur V.N.S., Kapoor M.L.* // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1985. V. 23. P. 370.
16. *Kozuka Z., Moriyama J.* // *Suiyokwai-Shi.* 1967. № 16. P. 163.
17. *Lee B.-J.* // *CALPAD.* 1996. V. 20. № 4. P. 471. [https://doi.org/10.1016/s0364-5916\(97\)00009-6](https://doi.org/10.1016/s0364-5916(97)00009-6)
18. *Dai Y.N., Yang B.* *Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals.* Beijing: Metallurgical Ind. Press, 2000. V. 3. P. 516.
19. *Ghosh P., Mezbahul-Islam M., Medraj M.* // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2012. V. 36. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.10.007>
20. *Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E.* // *Russ. J. Non-Ferrous Metals.* 2011. № 1. P. 19.
21. *Clark J.B., Richter P.W.* // *High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot, 1979.* V. 1. Oxford. 1980. P. 363–371.
22. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 7. С. 975. [*Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 7. P. 1300. <https://doi.org/10.1134/S0036024420070304>]
23. *Darken L.S., Gurry R.W.* *Physical chemistry of Metals.* N.Y: McGraw-Hill Book Company, 1953. 570 p.
24. *Rao Y.K.* // *Met. Trans.* 1983. V. B14. № 1–4. P. 308.
25. *Морачевский А.Г.* *Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем.* М.: Metallurgia, 1987. 240 с.
26. *Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П.* М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. Кн. 2. 448 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

КЛАССИФИКАЦИЯ И ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ СУБСОЛИДУСНЫХ
СЕЧЕНИЙ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2021 г. В. А. Шестаков^{а, *}, **Е. В. Грачев^а**, В. И. Косяков^а

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

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

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследована топология фазовых диаграмм пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями в субсолидусной области с использованием теории графов. Предложен набор, состоящий из четырех классификационных признаков таких диаграмм. На его основе разработана классификация диаграмм, приведен алгоритм их построения и перечисления. С целью построения всех изобарно-изотермических субсолидусных сечений пятикомпонентных систем сформирована база четырехмерных однородных политопов, содержащая политопы, включающие от 7 до 10 вершин. Для диаграмм систем, содержащих до трех соединений разного типа, приведены примеры их классификации и построения, а также таблица перечисления. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации экспериментального исследования фазовых диаграмм пятикомпонентных систем, а также при разработке баз данных по фазовым диаграммам.

Ключевые слова: пятикомпонентные системы, фазовые диаграммы, топология фазовых диаграмм, фазы постоянного состава

DOI: 10.31857/S0044457X21110167

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в процессе создания новых композиционных материалов играет информация о фазовых диаграммах составляющих их многокомпонентных систем, поскольку она позволяет предсказать процессы, которые будут происходить в системе при изменении ее состава и внешних условий. Это дает возможность выбрать оптимальный путь синтеза [1–3]. Для экспериментального изучения фазовых диаграмм применяются самые различные методы [4]. С повышением компонентности системы затраты труда и времени, необходимого для построения ее диаграммы, существенно возрастают [1, 5, 6]. Поэтому для оптимизации решения таких задач часто используют сочетание экспериментальных методов с теоретическими разработками [1, 7–12].

Многие материаловедческие задачи как научного, так и прикладного характера могут быть решены с использованием 3D-моделей фазовых диаграмм [13–19]. Заметим, что при первоначальном анализе процессов в сложных системах часто бывает полезным исследование топологии соответствующих фазовых диаграмм. Как показано в работах [20, 21], такое исследование для трех- и четырехкомпонентных систем посредством опти-

мизации эксперимента способно существенно облегчить их исследование за счет значительного сокращения числа экспериментов, позволяющих построить фазовую диаграмму. Следует отметить, что при увеличении числа компонентов в системе роль топологической информации в процессе ее исследования увеличивается.

Решение различных топологических задач для субсолидусных полиэдраций многокомпонентных систем с тремя или четырьмя компонентами описано в работах [20–23]. В [24], а также в настоящей работе рассмотрены подобные задачи для фазовых диаграмм пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями¹.

Классификация изобарно-изотермических субсолидусных сечений фазовых диаграмм пятикомпонентных систем

Набор классификационных признаков, предлагаемых для фазовых диаграмм пятикомпонентных систем, подобен предложенному ранее для

¹ Предполагается, что область гомогенности этих фаз мала, поэтому они могут рассматриваться как стехиометрические.

четырёхкомпонентных систем [23], однако между ними имеются существенные различия.

1. Код соединений (**КС**). Из множества пятикомпонентных систем выделим тип систем с заданным количеством бинарных (M), тройных (N), четверных (P) и пятерных (Q) соединений. Четверку этих чисел (M, N, P, Q) назовем кодом соединений.

2. Код ограничивающих систем (**КОС**). Разделим (M, N, P, Q)-системы на классы с разным распределением четверных соединений в четверных ограничивающих системах: $(k_1, k_2, k_3, k_4), (k_1, k_2, k_3, k_5), (k_1, k_2, k_4, k_5), (k_1, k_3, k_4, k_5), (k_2, k_3, k_4, k_5)$; тройных соединений в тройных ограничивающих системах: $(k_1, k_2, k_3), (k_1, k_2, k_4), (k_1, k_2, k_5), (k_1, k_3, k_4), (k_1, k_3, k_5), (k_1, k_4, k_5), (k_2, k_3, k_4), (k_2, k_3, k_5)$; бинарных соединений в бинарных ограничивающих системах: $(k_1, k_2), (k_1, k_3), (k_1, k_4), (k_1, k_5), (k_2, k_3), (k_2, k_4), (k_2, k_5), (k_3, k_4), (k_3, k_5), (k_4, k_5)$. Тогда двадцать пять чисел $(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9, n_{10}, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8)$, $p_1 \geq p_2 \geq p_3 \geq p_4 \geq p_5$, где каждое число означает число соединений в каждой подсистеме, будем называть кодом ограничивающих систем.

3. Код валентности вершин (**КВВ**), показывающий число вершин с разной валентностью в графе полиэдрации. Например, КВВ графа полиэдрации, содержащего по две четырехвалентные, пятивалентные, шестивалентные и семивалентные вершины, имеет вид $4^2 5^2 6^2 7^2$.

4. Код элементарных пентатопов (**КЭП**). Обозначим бинарные соединения через c_1, c_2, \dots, c_m , тройные – через t_1, t_2, \dots, t_n , четверные – через s_1, s_2, \dots, s_p , пятерные – через q_1, \dots, q_q . Каждому элементарному пентатопу поставим в соответствие пятерку соединений, которые являются его вершинами. Символы данной пятерки располагаем в лексикографическом порядке в соответствии с правилом: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4 < k_5 < c_1 < \dots < c_m < t_1 < \dots < t_n < s_1 < \dots < s_p < q_1 < \dots < q_q$. Символьные обозначения этих соединений будем называть кодом пентатоба. Список кодов таких пентатопов, отсортированный в лексикографическом порядке, будем называть кодом элементарных пентатопов.

Набор перечисленных признаков позволяет получить полное описание полиэдрации произвольной пятикомпонентной системы.

Генерация и перечисление полиэдраций пятерных систем

В общем случае можно построить несколько разбиений (полиэдраций) систем с одинаковым набором соединений (M, N, P, Q). Они будут соответствовать разным изобарно-изотермическим субсолидусным сечениям пятерных систем. По-

этому представляет интерес задача перечисления возможных вариантов таких полиэдраций.

Для построения всех изобарно-изотермических субсолидусных сечений пятикомпонентных систем предварительно необходимо сформировать базу четырехмерных однородных политопов. Математический аппарат построения такой базы описан в [25]. С использованием этого аппарата была написана программа, позволяющая сформировать базу, содержащую политопы, включающие от 7 до 10 вершин. Такая база дает возможность построить все полиэдрации пятикомпонентных систем, содержащих до 9 соединений включительно.

Алгоритм генерации и перечисления полиэдраций пятикомпонентных систем включает следующие этапы.

Для данного значения КС последовательно выбираются все простые четырехмерные симплицальные комплексы, у которых число вершин равно $N + M + P + Q + 6$ и которые содержат вершины степени $M + N + P + 5$. Далее для каждого комплекса K из этого множества строится группа его автоморфизмов и определяются все неэквивалентные вершины со степенью $M + N + P + 5$. Затем для каждой из таких вершин w определяем подкомплекс $H(w)$ комплекса K следующим образом. Обозначим через $K'(w)$ множество всех пентатопов комплекса K , содержащих вершину w . Для каждого пентатоба с вершинами w, u_1, u_2, u_3, u_4 из $K'(w)$ выбираем тетраэдр (u_1, u_2, u_3, u_4) . Объединим все такие тетраэдры в подкомплекс $H(w)$ и рассмотрим его свойства.

Подкомплекс $H(w)$ является сильносвязным трехмерным симплицальным комплексом, в котором каждый треугольник принадлежит ровно двум тетраэдрам. Его тетраэдры будут образовывать совокупность тетраэдраций всех четырехкомпонентных подсистем. Множество вершин комплекса K , не принадлежащих подкомплексу $H(w)$, образует множество всех пятикомпонентных соединений.

Для построения всех полиэдраций следует построить все неэквивалентные разбиения подкомплекса $H(w)$ на компоненты, бинарные подсистемы, трехкомпонентные подсистемы, при этом для каждого такого разбиения множество четырехкомпонентных соединений определится однозначно. Заметим, что все неэквивалентные пятерки вершин подкомплекса $H(w)$ являются однокомпонентными подсистемами. Генерация двухкомпонентных подсистем осуществляется следующим образом. Для каждой $(k_1, k_2, k_3, k_4, k_5)$ пятерки различных вершин подкомплекса $H(w)$ необходимо построить десять двухкомпонентных подсистем: $(k_1, k_2), (k_1, k_3), (k_1, k_4), (k_1, k_5), (k_2, k_3), (k_2, k_4), (k_2, k_5), (k_3, k_4), (k_3, k_5), (k_4, k_5)$. Для каждой пары (k_i, k_j) из этих десяти в графе $H(w)$ строится

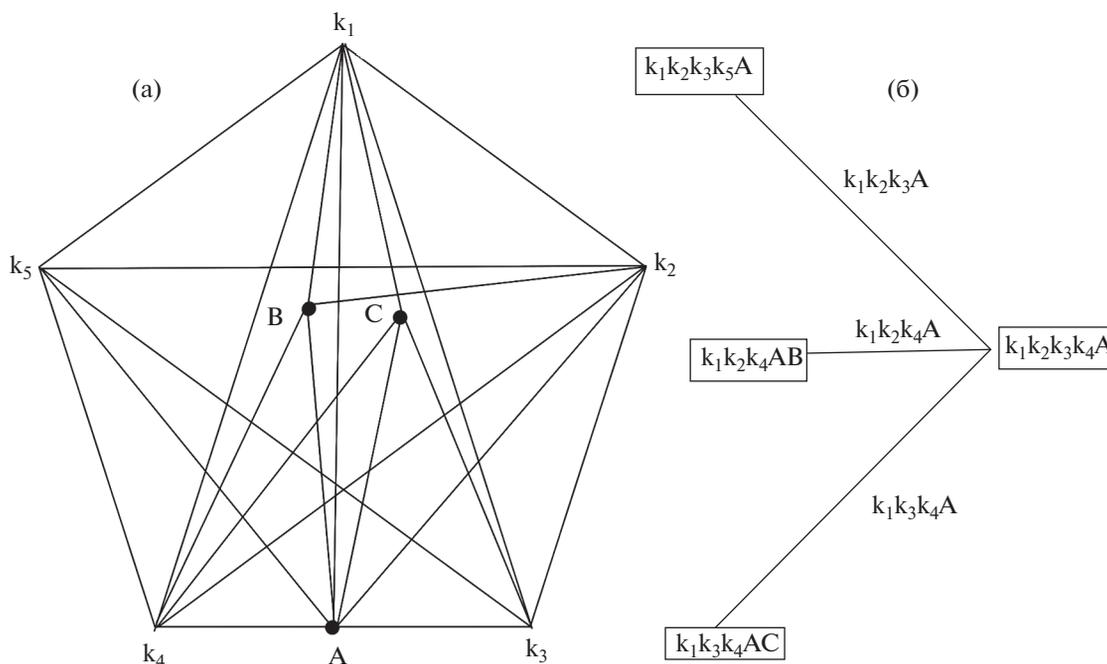


Рис. 1. Полиэдрация пятикомпонентной системы с одним двойным (А), одним тройным (В) и одним четверным (С) соединениями (а) и граф смежности этой полиэдрации (б).

кратчайший путь $(k_i, u_1, u_2, \dots, u_l, k_j)$, случай $l = 0$ не исключается. Таким образом, вершины u_1, u_2, \dots, u_l образуют множество бинарных соединений в бинарной подсистеме (k_i, k_j) . После этого для всех остальных вершин подкомплекса $H(w)$ составляется таблица их принадлежности трехкомпонентным и четырехкомпонентным подсистемам и выбираются трех- и четырехкомпонентные соединения. В результате таких операций определяются наборы одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентных подсистем, которые вместе с пятикомпонентными соединениями определяют конкретную полиэдрацию пятикомпонентной системы, соответствующую заданному коду ограняющих систем.

На рис. 1 представлен пример построения субсолидусной изобарно-изотермической фазовой диаграммы пятикомпонентной системы, содержащей одно двойное (в подсистеме k_3k_4), одно тройное (в подсистеме $k_1k_2k_4$) и одно четверное (в подсистеме $k_1k_3k_4k_5$) соединения. Полиэдрация содержит 8 вершин, 22 ребра, 28 треугольных граней, 17 тетраэдров, 4 пентатопа. Граф смежности состоит из четырех пентатопов. Три пары из них имеют общие тетраэдры, указанные на рис. 1б.

В качестве примера классификации приведем все классификационные признаки данной полиэдрации.

1. КС (1, 1, 1, 0).
2. КОС (000100100000000000000000000000).

3. КВВ $4^25^26^27^2$.

4. КЭП $k_1k_2k_3k_5A, k_1k_2k_4AB, k_1k_3k_4AC, k_1k_2k_3k_4A$.

На рис. 2 представлен более сложный пример построения полиэдрации субсолидусной изобарно-изотермической фазовой диаграммы пятикомпонентной системы, содержащей два тройных (в подсистеме $k_3k_4k_5$) и одно пятерное соединения. Полиэдрация содержит 8 вершин, 25 ребер, 38 треугольных граней, 29 тетраэдров, 9 пентатопов. Граф смежности состоит из девяти пентатопов. Семнадцать пар из них имеют общие тетраэдры, указанные на рис. 2б: 1 – $k_1k_2k_3C$, 2 – k_1k_3AC , 3 – k_2k_3AC , 4 – k_1ABC , 5 – k_2ABC , 6 – k_1k_2AB , 7 – $k_1k_2k_3B$, 8 – $k_1k_2k_5B$, 9 – k_2k_3BC , 10 – $k_1k_2k_3A$, 11 – $k_1k_2k_4A$, 12 – $k_1k_2k_5A$, 13 – k_2k_3AB , 14 – k_3ABC , 15 – k_1k_3BC , 16 – k_1k_2BC , 17 – k_1k_2AC .

Перечислим классификационные признаки для данного примера.

1. КС (0, 2, 0, 1).
2. КОС (0000000000000000200000000000).
3. КВВ $5^36^17^4$.
4. КЭП $k_1k_2k_3k_4A, k_1k_2k_3AC, k_1k_2ABC, k_1k_2k_3BC, k_1k_3ABC, k_2k_3ABC, k_1k_2k_5AB, k_1k_2k_3k_5B, k_1k_2k_4k_5A$.

После построения очередной полиэдрации следует проверка на изоморфизм с предыдущими полиэдрациями, осуществляемая всеми возможными перестановками компонентов.

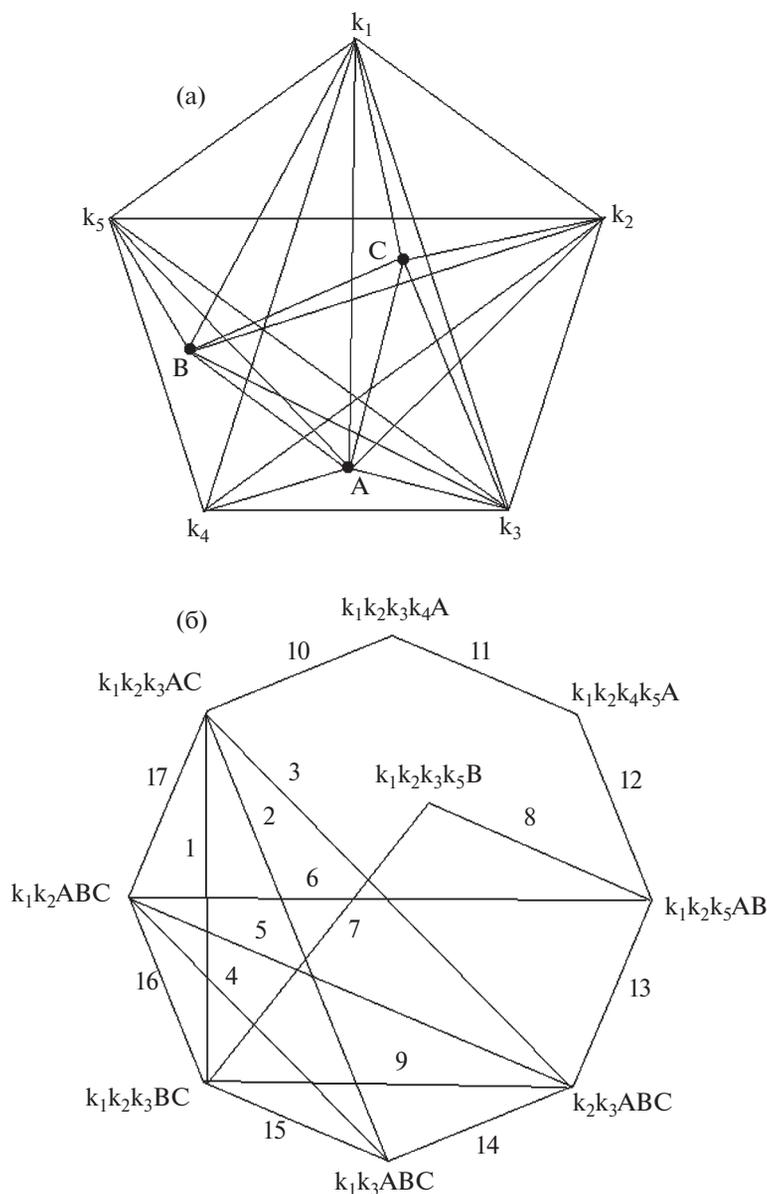


Рис. 2. Полиэдрация пятикомпонентной системы с двумя тройными (А, В) и одним пятерным (С) соединениями (а) и граф смежности этой полиэдрации (б).

С использованием описанного алгоритма разработана программа, позволяющая для заданного числа бинарных, тройных, четверных и пятерных соединений построить все неизоморфные полиэдрации пятикомпонентных систем. Программа дает возможность отбирать все полиэдрации с заданными классификационными признаками. В табл. 1 приведены параметры перечисления субсолидусных сечений пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями, включающих от одного до трех соединений разного типа. Они включают в себя числа возможных кодов ограничивающих систем, неизоморфных полиэдраций и графов смежности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Число возможных полиэдраций фазовой диаграммы многокомпонентной системы, содержащей несколько соединений, может быть весьма велико. Это обстоятельство с учетом возрастающей потребности в информации о свойствах таких систем делает задачу их классификации и перечисления весьма актуальной, поскольку их решение облегчает получение такой информации. Подобные задачи решаются в настоящей статье для пятикомпонентной системы со стехиометрическими соединениями. Результаты этой работы могут быть использованы как при создании баз данных по фазовым диаграммам, так и для разра-

Таблица 1. Параметры перечисления субсолидных сечений пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями, включающих от одного до трех соединений разного типа

<i>M</i>	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	Число кодов ограничивающих систем (КОС)	Число полиэдраций	Число графов смежности
1	0	0	0	1	1	1
0	1	0	0	1	1	1
0	0	1	0	1	1	1
0	0	0	1	1	1	1
0	0	0	2	1	2	2
0	0	1	1	1	4	4
0	0	2	0	2	9	7
0	1	0	1	1	4	2
0	1	1	0	2	11	8
0	2	0	0	3	12	9
1	0	0	1	1	2	2
1	0	1	0	2	7	7
1	1	0	0	3	13	10
2	0	0	0	3	3	3
0	0	0	3	1	25	25
0	0	1	2	1	67	47
0	0	2	1	2	173	132
0	0	3	0	3	325	227
0	1	0	2	1	64	20
0	1	1	1	2	63	30
0	2	0	1	3	157	84
0	2	1	0	7	120	60
0	3	0	0	7	492	298
1	0	0	2	1	23	13
1	0	1	1	2	82	62
1	1	0	1	3	125	75
1	1	1	0	9	505	365
1	2	0	0	11	537	367
2	0	0	1	3	19	16
2	0	1	0	7	113	87
2	1	0	0	11	212	168
3	0	0	0	7	19	19

ботки оптимального алгоритма их экспериментального исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kerimov E.Yu., Balkova Yu.V., Slyusarenko E.M.* // Chem. Met. Alloys. 2008. V. 1. P. 244. <https://doi.org/10.30970/cma1.0037>
2. *Ардашникова Е.И.* // Соросовский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 2. С. 30.

3. Pitak Ya.N., Churilova Yu.V. // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. P. 150.
<https://doi.org/10.1023/A:1025708917058>
4. Methods for phase diagram determination / Ed. Ji-Cheng Zhao. Elsevier Science, 2007. 520 p.
5. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 212. [Солиев Л. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>
6. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н. // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 4. С. 370.
7. Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y., Khizrieva P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390. [Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100023>
8. Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y., Khizrieva P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837. [Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060025>
9. Kochkarov Zh.A., Shogenov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1517. [Кочкаров Ж.А., Шогенов И.В. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1619.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023608090283>
10. Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Трунин А.С., Лосева М.А. // Вестн. СамГУ. 2011. № 10(121). С. 174.
11. Rasulov A.I., Gamataeva B.Y., Gasanaliyev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. [Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 99.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
12. Burchakov A.V., Egorova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 950. [Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратьев И.М., Мощенский Ю.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 909.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070033>
13. Lutsyk V., Vorobjeva V., Parfenova M. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 704. P. 55.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.704.55>
14. Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Расплавы. 2017. № 5. С. 382.
15. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 188. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020121>
16. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 966. [Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 925.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070148>
17. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1087. [Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1050.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080132>
18. Jinwu K., Baicheng L. // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
19. Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 563. [Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратьев И.М., Мощенский Ю.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 564.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050047>
20. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
21. Shestakov V.A., Grachev E.V., Kosyakov V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 6. P. 1083. [Шестаков В.А., Грачев Е.В., Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 807.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060205>
22. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V., Komarov V.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1501. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1747.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120110>
23. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V., Komarov V.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1274. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100119>
24. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 11. P. 2131. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024419110153>
25. Sandeep K., Anand K. Combinatorial Polytope Enumeration. <https://arxiv.org/pdf/0908.1619v1.pdf> 2009

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.9

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KNO}_3\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

© 2021 г. Н. С. Кистанова^{а, *}, А. Р. Мукминова^а, И. Н. Конева^а, О. С. Кудряшова^{б, с}

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^бЕстественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^сПермский государственный аграрно-технологический университет им. акад. Д.Н. Прянишникова, ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: natalya.kistanova@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Фазовые равновесия в системе $\text{KNO}_3\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ изучены изотермическим методом сечений при 25°C. На диаграмме состояния системы обнаружены шесть фазовых областей, три линии моновариантного равновесия, две нонвариантные точки, отвечающие эвтоническому раствору, насыщенному KNO_3 и $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и перитоническому раствору, находящемуся в равновесии с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структура двойной соли установлена методом рентгеноструктурного анализа, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определены температура и теплота плавления: $\Delta H_{\text{пл}} = 132.2$ кДж/кг и $t_{\text{пл}} = 52.1^\circ\text{C}$. Измерена плотность расплава соли при 60, 80 и 85°C. Теплофизические характеристики соединения позволяют рассматривать его в качестве перспективного теплоаккумулирующего материала.

Ключевые слова: нитраты калия и кальция, конверсия солей, теплоаккумулирующие материалы

DOI: 10.31857/S0044457X2111012X

ВВЕДЕНИЕ

Конверсионный способ получения нитрата калия из нитрата кальция и хлорида калия защищен рядом патентов, но в промышленном масштабе до сих пор не реализован. Основная причина – переработка маточного раствора, содержащего хлориды и нитраты кальция и калия. В большинстве патентов отсутствуют сведения о получении хлорида кальция из маточного раствора, что свидетельствует о трудностях, связанных с кристаллизацией этой соли [1–6].

Маточный раствор производства нитрата калия может быть использован в качестве противогололедного реагента, хладагента, теплоносителя в энергетических системах, минерального удобрения и тяжелых жидкостей в нефтяной промышленности. Однако в каждом конкретном случае требуется доработка его состава с целью достижения необходимых физико-химических и функциональных свойств.

Известно, что кристаллогидраты, эвтонические и эвтектические смеси неорганических соединений чрезвычайно перспективны в качестве теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом. В работах [7–10] описаны некоторые теплофизические свойства таких теплоаккумули-

рующих материалов (температура и теплота плавления, теплопроводность и плотность). На рынке представлены теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов неорганических солей с температурой плавления от 7 до 117°C [7]. Недостатки соединений, связанные с образованием пересыщенных растворов, инконгруэнтным плавлением и коррозионной активностью, устраняются их капсулированием [11–13]. Области применения теплоаккумулирующих материалов различны – от систем хранения и транспортировки материалов [8, 14], отопления и охлаждения зданий [15–18] до автомобилестроения [19, 20], текстильной промышленности и медицины [7]. В последние годы разрабатываются высокотемпературные многокомпонентные нитратные смеси для хранения солнечной энергии на коммерческих электростанциях, обладающие хорошими теплофизическими свойствами, более низкими температурами кристаллизации, низкой токсичностью и низкой стоимостью по сравнению с аналогичными материалами [21–23].

Интерес представляет переработка маточных растворов производства нитрата калия из нитрата кальция с целью получения функциональных материалов.

В системе, образованной хлоридами и нитратами калия и кальция, в интервале температур от -20 до 50°C установлено образование кристаллогидратов хлорида и нитрата кальция [24–27] и двойных солей [5, 6, 26–28]. В работе [26] при 45°C обнаружена область кристаллизации новой твердой фазы, отвечающей составу двойной соли $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$. В [27] установлено образование кристаллогидратов двойных солей состава $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $0\text{--}50^\circ\text{C}$. Существование в системе безводной двойной соли $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$ не подтверждено. Тригидрат нитратов калия и кальция получен из раствора, содержащего эквивалентное количество солей. При медленном охлаждении раствора кристаллизуется нитрат калия, который отфильтровывают, а в маточном растворе при испарении воды образуются кристаллы $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в форме крупных моноклинных призм. Из пересыщенного тетрагидратом нитрата кальция раствора при медленном испарении кристаллизуется $5\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в форме гексагональных бипирамид. Установлено, что декагидрат нитратов калия и кальция устойчив при температурах выше $+33^\circ\text{C}$. Авторы [24] не определили границы фазовых областей, отвечающих двойным солям и их кристаллогидратам, при 0 , 25 и 30°C . При 0 и 25°C эвтонический раствор насыщен нитратом калия и тетрагидратом нитрата кальция. При 30°C в системе происходит обезвоживание тетрагидрата нитрата кальция до дигидрата. Изотерма растворимости системы $\text{KNO}_3\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C исследована изопиестическим методом [29] и рассчитана с применением уравнений Питцера [29, 30]. Результат термодинамического расчета хорошо согласуется с данными [27].

В статье представлены результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе $\text{KNO}_3\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C и теплофизических характеристик двойной соли $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат калия и тетрагидрат нитрата кальция марки “х. ч.”, безводный нитрат кальция марки “ч.”, дистиллированную воду ($n_D^{25} = 1.3325$).

Фазовые равновесия в системе $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C исследовали изотермическим методом сечений [31, 32]. Исходные смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических электронных весах AND GR-200 с точностью ± 0.0001 г. Термостатирование осуществляли при помощи циркуляционного термостата LOIP LT-316a с погрешностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$ и шейкера DAIHAN Wise-

Shake SHO-2D. Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М с погрешностью $\pm 1 \times 10^{-4}$.

Исходные смеси компонентов термостатировали в течение $12\text{--}16$ ч до установления состояния равновесия и измеряли показатель преломления жидкой фазы. О достижении равновесия судили по постоянной во времени величине показателя преломления жидкой фазы гетерогенных смесей. На функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов каждому виду фазового равновесия соответствует определенная линия, а точка пересечения линий указывает на состав, лежащий на границе фазовых областей. Состав образующейся двойной соли определен методом сечений и подтвержден физико-химическими методами анализа.

Температура и теплота плавления двойной соли определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 214 Polyma DSC 21400 A-0115-L). Образец помещали в алюминиевый тигель и нагревали со скоростью 5.0 град/мин от 28 до 210°C .

Параметры кристаллической решетки $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлены рентгеноструктурным анализом на дифрактометре Xcalibur Ruby.

Плотность расплавов двойной соли при 60 , 80 и 85°C измеряли плотномером Mettler Toledo DM40.

Тригидрат нитрата кальция синтезировали из безводного нитрата кальция на основании политермической диаграммы двухкомпонентной системы $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ [33]. Смесь, содержащую 73 мас. % нитрата кальция, нагревали до гомогенного состояния. При охлаждении раствора до 47°C кристаллизовался тригидрат нитрата кальция $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровывали на воронке Шотта и хранили в бюксе при комнатной температуре. Комплексонометрическим титрованием установлено соотношение нитрата кальция и воды, равное $1 : 3$.

Для синтеза тригидрата нитратов калия и кальция состав реакционной смеси выбирали в поле кристаллизации двойной соли. Раствор, содержащий рассчитанное количество тетрагидрата нитрата кальция и нитрата калия, нагревали до гомогенного состояния. При охлаждении раствора до 25°C происходила кристаллизация двойной соли, которую отфильтровывали на воронке Шотта и хранили в бюксе при комнатной температуре. Тригидрат нитратов калия и кальция склонен к образованию пересыщенных растворов. Пересыщение снимали добавлением нескольких кристаллов этой соли к раствору. Кристаллы $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для рентгенофазового анализа выращивали из маточного раствора в течение $2\text{--}3$ сут.

Содержание ионов кальция в соединениях $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ опре-

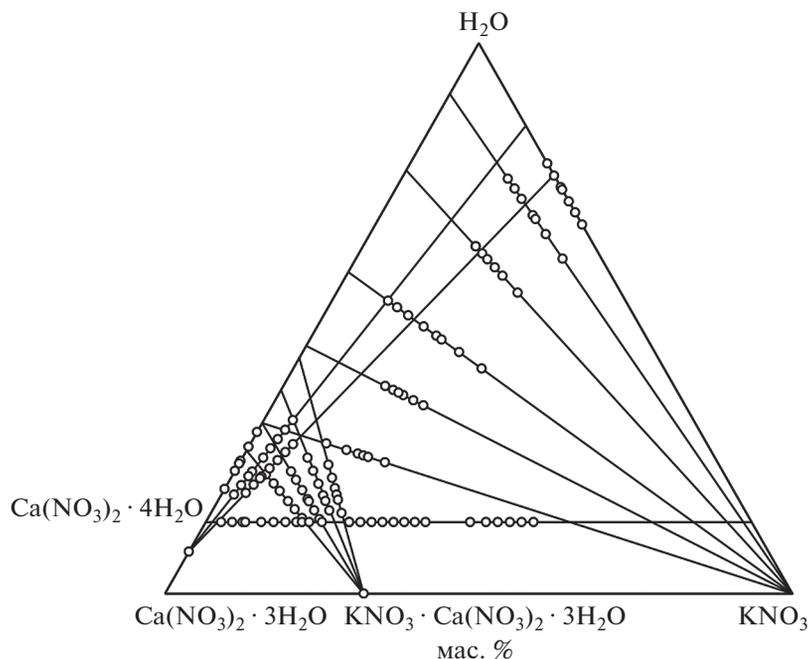


Рис. 1. Схема изученных сечений в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C .

деляли титриметрическим методом с эриохромом черным Т [34].

Для определения составов насыщенных растворов и равновесных им твердых фаз в трехкомпонентной системе изучено 16 разрезов (рис. 1). В изогидрическом разрезе (13.0 мас. % H_2O) исходные смеси компонентов готовили смешиванием нитрата калия, воды и тригидрата нитрата кальция в определенном соотношении. Состав тригидрата нитрата кальция подтверждали комплексометрическим титрованием перед каждым взвешиванием. На функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов присутствуют два линейных участка, соответствующих инвариантным фазовым областям (рис. 2). Это свидетельствует об образовании в системе новой твердой фазы $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, состав и структура которой установлены методом рентгеноструктурного анализа. В кристаллографической базе данных это соединение не обнаружено.

Линия моновариантного равновесия относительно тетрагидрата нитрата кальция изучена с помощью двух сечений $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы) – раствор KNO_3 с содержанием нитрата калия 15.0 и 24.0 мас. %. Смеси исходных компонентов готовили, добавляя тетрагидрат нитрата кальция в раствор нитрата калия. Равенство показателя преломления жидкой фазы гетерогенных смесей сечения показывает, что раствор насыщен $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Линия моновариантного равновесия относительно нитрата калия определена с помощью пяти сечений KNO_3 (кристаллы) – рас-

твор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с содержанием нитрата кальция 7.0, 17.4, 31.3, 41.4 и 51.9 мас. %.

Составы на ветви кристаллизации тригидрата двойной соли установлены с помощью четырех сечений $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы) –

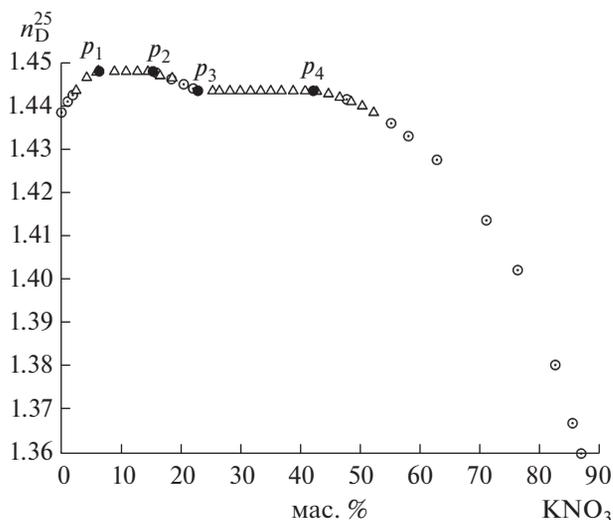


Рис. 2. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава смесей компонентов в сечениях в пересчете на изогидрический разрез (13.0 мас. % воды). Δ – составы изогидрического разреза, \circ – составы с линией моновариантного равновесия, \bullet – вычисленные составы на границах инвариантных областей (p_i).

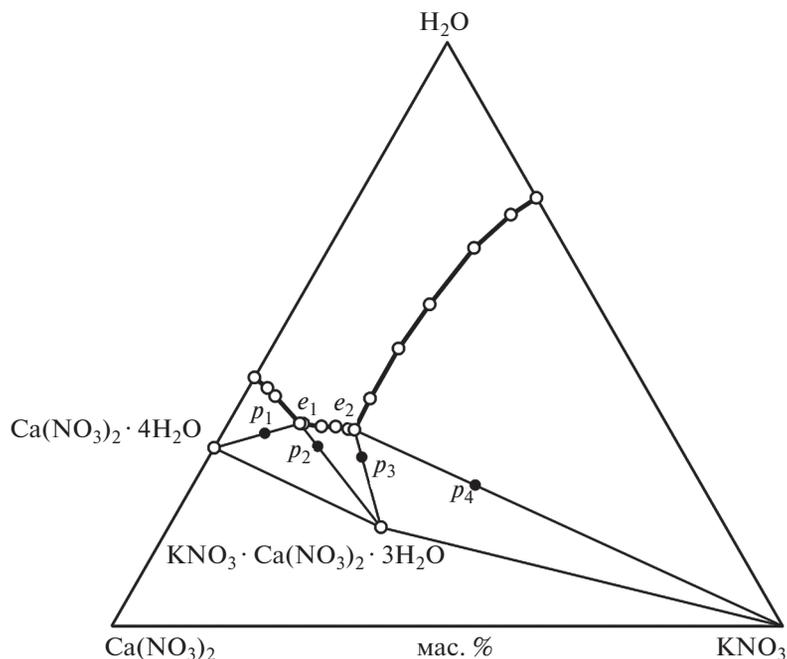


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C .

раствор $\text{Ca(NO}_3)_2$ с содержанием нитрата кальция 43.0, 47.4, 51.9, 55.7 мас. %. Исходные смеси компонентов готовили, добавляя тригидрат двойной соли к раствору нитрата кальция.

Состав эвтонического раствора e_1 соответствует точке пересечения ветви кристаллизации соединения $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с предельной нодой $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - e_1$ (рис. 3). Состав эвтонического раствора e_2 соответствует точке пересечения ветви кристаллизации нитрата калия с предельной нодой $\text{KNO}_3 - e_2$. Точка состава новой твердой фазы $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлена на пересечении двух предельных нод: $e_1 - \text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $e_2 - \text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Результаты исследований представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным, в системе, образованной нитратами калия и кальция, возможно образование новой твердой фазы. В одних работах определены поля кристаллизации только KNO_3 и $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в других — соединений $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$, $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а с увеличением температуры и $\text{KNO}_3 \cdot 5\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 3, 4 изображена изотерма растворимости трехкомпонентной системы $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C , построенная по нашим (○) и литературным (△ [27], □ [24]) данным. Видно, что в работе [24] не установлено образование двойной соли. Сравнивая результаты трех исследований, можно заметить хорошую сходимость состава насыщенных растворов на ветвях кристаллизации нитрата калия и нитрата кальция. Поле кристаллизации

$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлено в работе [27] и в ходе наших исследований. Эвтоническая точка, состав которой определен в работе [24], попадает в поле кристаллизации двойной соли.

Исследование системы осложнено тем, что в ней происходит образование гидратированной двойной соли $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, склонной к образованию устойчивых пересыщенных растворов. Кроме того, нагревание и охлаждение смесей компонентов также приводят к образованию устойчивых пересыщений. Возможно, поэтому авторам [24] не удалось обнаружить поле кристаллизации двойной соли при 0, 25 и 30°C . Исключить влияние процессов перекристаллизации твердых фаз можно, если готовить исходные смеси с той твердой фазой, которая находится в равновесии с насыщенным раствором. Именно поэтому мы уделили большое внимание синтезу кристаллогидратов солей.

Для двойной соли $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ впервые получены параметры элементарной ячейки. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая система соединения обладает моноклинной низшей сингонией ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$), пр. гр. $P2_1/c$, параметры решетки: $a = 9.87370$, $b = 6.57870$, $c = 16.01200$ Å; $\alpha = 90.0000^\circ$, $\beta = 90.7600^\circ$, $\gamma = 90.0000^\circ$. Объем ячейки составляет 1039.985707 Å³. Симметрически независимая часть элементарной ячейки кристалла соединения и кристаллическая упаковка показаны на рис. 5 и 6.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена теплота плавления

Таблица 1. Состав насыщенных растворов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Состав равновесной твердой фазы
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	KNO_3	H_2O	
57.5	—	42.5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
56.0	4.7	39.3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
56.4	2.8	40.8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
54.6	10.7	34.7	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (e_1)$
54.2	11.2	34.6	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
51.7	14.2	34.1	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
49.6	16.3	34.1	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
47.9	18.4	33.7	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
47.0	19.4	33.6	$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 (e_2)$
42.0	19.1	38.9	KNO_3
33.5	19.0	47.5	KNO_3
25.1	19.8	55.1	KNO_3
13.6	21.6	64.8	KNO_3
5.3	24.3	70.4	KNO_3
—	26.6	73.4	KNO_3

$\Delta H_{\text{пл}} = 132.2$ кДж/кг двойной соли $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, достаточно высокая для гидратов солей [7], ее температура плавления $t_{\text{пл}} = 52.1^\circ\text{C}$. Важной характеристикой теплоаккумулирующих материалов является высокая плотность раствора или расплава. Плотность расплава $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 60, 80 и 85°C приведена в табл. 2. Для сравнения там же приведена плотность расплава тетрагидрата нитрата кальция.

Теплофизические свойства (температура плавления, теплота плавления, плотность) позволяют рассматривать $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в

качестве перспективного теплоаккумулирующего материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовые равновесия в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ изучены изотермическим методом сечений при 25°C . Определен состав двух неинвариантных точек, изучены три линии монотермического равновесия, установлены поля кристаллизации не только индивидуальных солей KNO_3

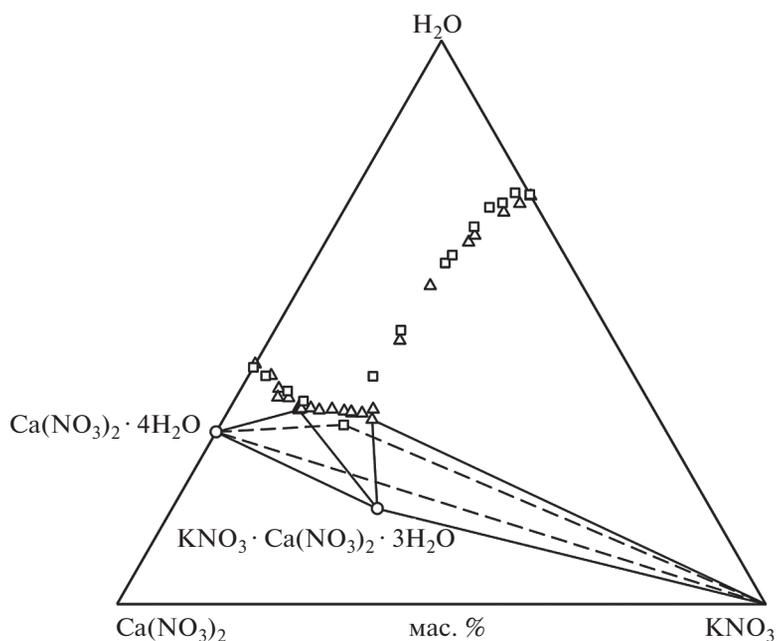


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C (Δ – [27], \square – [24]).

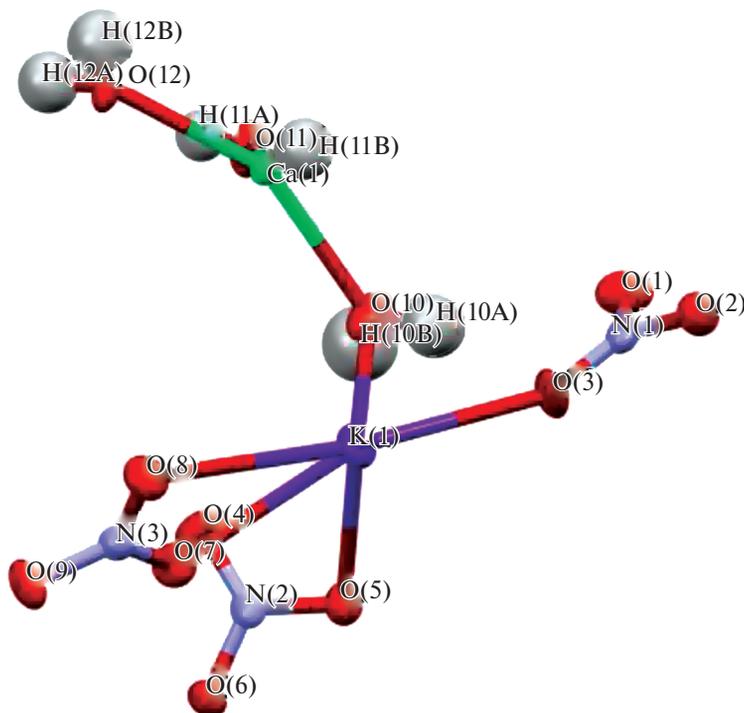


Рис. 5. Симметрически независимая часть элементарной ячейки кристалла $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

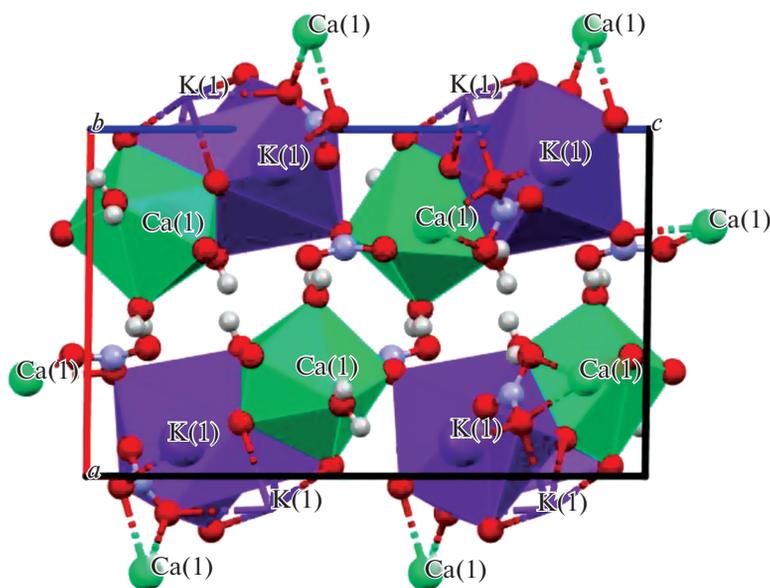


Рис. 6. Кристаллическая упаковка $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Полиэдры построены вокруг атомов металлов.

и $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но и двойной соли $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Впервые получены кристаллографические характеристики двойной соли. Измеренные теплофизические свойства соединения позволяют рассматривать его в качестве перспективного теплоаккумулирующего материала.

Последующее изучение фазовых равновесий в четырехкомпонентной взаимной системе K^+ , $\text{Ca}^{2+} // \text{NO}_3^-$, $\text{Cl-H}_2\text{O}$ позволит установить возможность получения теплоаккумулирующего вещества из маточных растворов производства нитрата калия из нитрата кальция.

Таблица 2. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов

Соединение	t , °C	ρ , г
$\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60	1.849
	80	1.830
	85	1.827
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	52	1.733
	77	1.711

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят М.В. Дмитриева за проведение рентгеноструктурного анализа и И.Г. Мокрушина за помощь в измерениях методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов О.Б., Афанасенко Е.В., Дедов А.С. и др.* Способ получения нитрата калия. Пат. 2261227 РФ. 2004. Б.И. № 27.
2. *Pipko G.* A process for the production of potassium nitrate. Pat. 2001077019 WO. 2000.
3. *Tang Sh.* High-purity potassium nitrate manufacture by low-temperature crystallization from concentrated calcium nitrate solution. Pat. 1706748 People Rep. China. 2004. № CN200410049426.
4. *Кудрявцев П.Г., Кудряшова О.С., Елохов А.М.* // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2017. № 25–27. С. 60.
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.25-27.060-070>
5. *Flatt R., Flatt A., Flatt J.-P.* Process for the preparation of potassium nitrate. Pat. 3361522A US. 1963. № 3942.
6. *Рустамбеков М.К., Таран А.Л., Данилов В.П. и др.* Способ получения хлорида кальция и нитрата калия из хлорида калия и нитрата кальция. Пат. РФ № 2206506. Б.И. 2002. № 2002112843/12.
7. *Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F. et al.* // Appl. Thermal Eng. 2003. V. 23. P. 251.
[https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8)
8. *Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K. et al.* // Energy Convers. Manage. 2004. V. 45. P. 1597.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>
9. *Lane G.A.* Solar heat storage: latent heat materials. V. II. USA: CRC Press Inc., 1986. 243 p.
10. *Bukhalkin D.D., Semenov A.P., Novikov A.A. et al.* // Chem. Technol. Fuels Oils. 2020. V. 55. № 6. P. 733.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>
11. *Shchukina E.M., Graham M., Zheng Z. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 11. P. 4156.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00099A>
12. *Milian Y.E., Gutierrez A., Grageda M. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2017. V. 73. P. 983.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.159>
13. *Zhu X., Shchukin D.* // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. № 11. Art. 1800618
<https://doi.org/10.1002/adem.201800618>
14. *Anisur M.R., Mahfuz M.H., Kibria M.A. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2013. V. 18. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.014>
15. *Gil A., Medrano M., Martorel I. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2010. V. 14. № 1. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.035>
16. *Persson J., Westermark M.* // Energy and Buildings. 2012. V. 54. P. 490.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.05.012>
17. *Al-Abidi A.A., Mat S.B., Sopian K. et al.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. P. 5802.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.030>
18. *Tyagi V.V., Buddhi D., Kothari R. et al.* // Energy and Buildings. 2011. V. 51. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.05.023>
19. *Gumus M., Ugurlu A.* // Appl. Energy. 2011. V. 88. № 12. P. 4803.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.053>
20. *Vasiliev L.L., Burak V.S., Kulakov A.G. et al.* // Appl. Thermal Eng. 2000. V. 20. P. 913.
[https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(99\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(99)00061-7)
21. *Gomez J.C., Calvet N., Starace A.K. et al.* // J. Solar Energy Eng. 2013. V. 135. № 2. P. 021016-1.
<https://doi.org/10.1115/1.4023182>
22. *Bonk A., Sau S., Uranga N. et al.* // Progress in Energy and Combustion Sci. 2018. V. 67. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.02.002>
23. *Delise T., Tizzoni A.C., Ferrara M. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2008. V. 8. № 1. P. 111.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04472>
24. *Козан В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости Т. 3. Кн. 3. Л.: Наука, 1969.
25. *Ehret W.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3126.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a014>
26. *Деркачева В.Н., Верещагина В.И.* // Журн. прикл. химии. 1970. № 5. С. 1019.
27. *Flatt R., Vocherens P.* // Helv. Chim. Acta. 1962. V. 45. № 23. P. 187.
28. *Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С., Захаров В.И.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 8. С. 2118.
29. *Чарыков Н.А., Пучков Л.В., Рамайя Гонзалес Н.В.* // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 3. С. 691.
30. *Lach A., Andre L., Guignot S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 3. P. 787.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00953>
31. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
32. *Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsuikov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 539. [Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуиков А.В.] // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 539.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050163>
33. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972.
34. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. Вайнштейн Ю.И. М.: Химия, 1970.

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61;66.021.3;66.061.35

РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ
ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2021 г. В. В. Белова^а, *

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

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

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 10.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Проведены расчетные исследования процессов разделения смесей из двух и трех компонентов на примере редкоземельных металлов методом рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии при варьировании различных параметров процесса. Показано, что с помощью метода рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии возможно разделение сложных смесей редкоземельных металлов с различными коэффициентами распределения металлов.

Ключевые слова: моделирование, разделение, редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0044457X21110027

ВВЕДЕНИЕ

Метод жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (**ЖХСНФ**) отличается от классической жидкостной хроматографии отсутствием твердого носителя неподвижной фазы, когда обе фазы находятся в свободном жидком состоянии [1–24]. Перераспределение компонентов вводимой пробы происходит между двумя жидкими фазами, одна из которых удерживается в колонке с помощью центробежных сил, а вторая перемещается относительно первой, контактирует с ней, увлекая с собой разделяемую смесь.

Эффективность ЖХСНФ может быть повышена за счет рециркуляции разделяемой смеси в замкнутом контуре [6, 11–13], когда проба многократно проходит через одну и ту же колонку, что симулирует увеличение ее длины. В процессах рециркуляционной жидкостной хроматографии вход и выход хроматографического аппарата соединяются между собой, образуя замкнутый контур, в котором циркулирует подвижная фаза. Проба, представляющая собой смесь компонентов, вводится в контур на входе в аппарат и циркулирует в нем до достижения требуемой степени разделения.

Метод рециркуляционной жидкостной хроматографии перспективен для промышленного разделения веществ. Для повышения производительности ЖХСНФ с замкнутым циклом рецир-

куляции в работах [22–24] предложено использовать полунепрерывные трехстадийные процессы: 1 – непрерывную загрузку раствора смеси в течение определенного времени; 2 – разделение компонентов в замкнутом цикле рециркуляции; 3 – элюирование фракций разделенных компонентов с подвижной фазой.

Ранее нами проводились расчетные исследования по разделению смесей металлов методом рециркуляционной жидкостной хроматографии с импульсным вводом пробы [25, 26]. Цель настоящего исследования – анализ возможностей использования метода ЖХСНФ с замкнутым циклом рециркуляции для разделения смесей редкоземельных металлов (**РЗМ**) с непрерывной загрузкой раствора смеси в течение более длительного времени.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Математическое описание процессов разделения веществ методом рециркуляционной жидкостной хроматографии с непрерывной загрузкой смеси в течение определенного времени представлено в работах [22–24]. Теоретическая зависимость, описывающая выходной профиль концентрации компонента с коэффициентом распределения K_D , имеет следующий вид [22]:

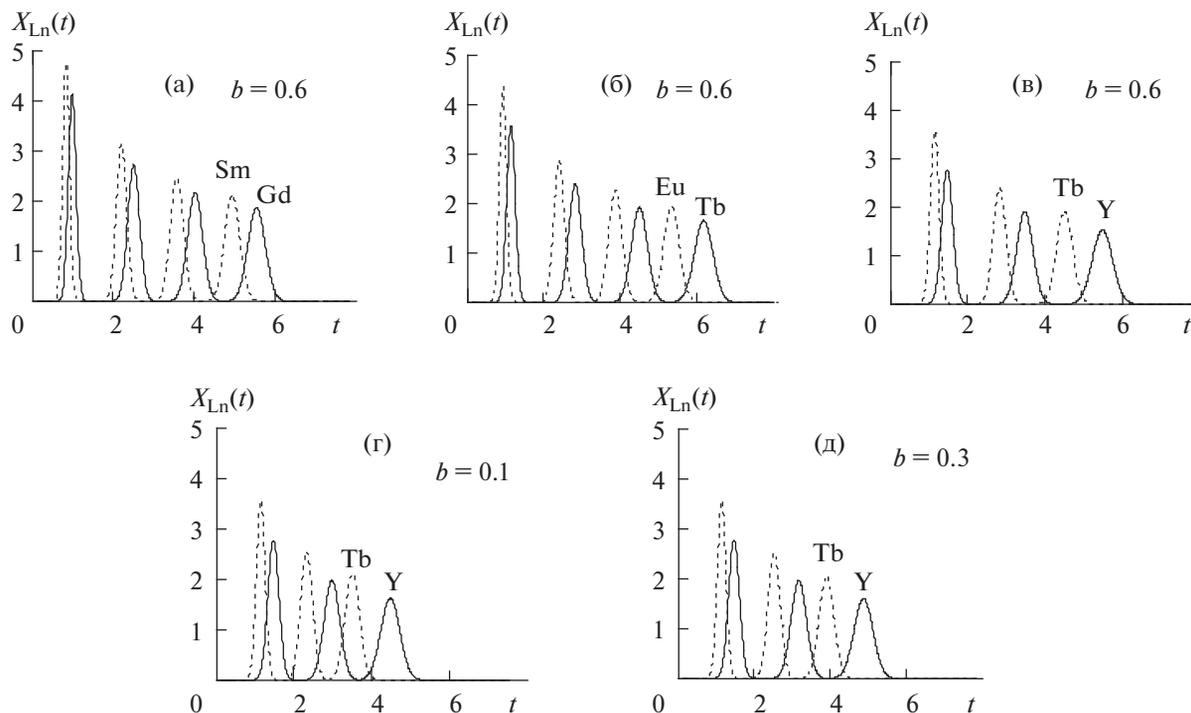


Рис. 1. Моделирование разделения бинарных смесей РЗМ из хлоридных растворов при различных отношениях объемов системы рециркуляции (b) при $N = 100$, $N_{ec} = 100$, $n = 4$ (а, б), $n = 3$ (в, г, д), $S_f = 0.5$, $t_s = 0.1$.

$$X_n(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma(i)} \exp\left[-\frac{(t_R(i) - t)^2}{2\sigma^2(i)}\right], \quad (1)$$

где

$$\sigma^2(i) = \frac{1}{Na^2} + \frac{t_s^2}{12} + \frac{i-1}{N_{ef}a^2}, \quad (2)$$

$$t_R(i) = \frac{i}{a} + \frac{t_s}{2} + b(i-1), \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{1 - S_f + S_f K_D}, \quad (4)$$

$$N_{ef} = \frac{NN_{ec}}{N_{ec} + Na^2 b^2}, \quad (5)$$

$b = V_{ec}/V_c$ – отношение объема рециркуляционной системы V_{ec} (дополнительный объем колонки: соединительные линии, насос, детектор, клапаны) к объему колонки V_c ; $i = 0, 1, 2, \dots, n$ – текущее количество циклов; N – количество равновесных ячеек в колонке; N_{ec} – количество идеально перемешанных ячеек в системе рециркуляции; S_f – доля объема неподвижной фазы в колонке; $t = \tau_f/V_c$ – безразмерное время; $X = x/\bar{x}$ – нормализованная концентрация компонента; $t_s = \tau_s F/V_c$ – нормированное время загрузки раствора смеси; $\bar{x} = Q/V_c = x_s F \tau_s / V_c$ – средняя концентрация компонента в колонке;

$Q = x_s F \tau_s$ – количество компонента во введенной пробе в течение времени τ_s ; F – объемный расход подвижной фазы; x_s – концентрация компонента в смеси; x – концентрация компонента в подвижной фазе на выходе из колонки; τ – время.

Уравнения (1)–(5) применяли для моделирования процессов разделения на примере РЗМ из растворов их смесей в программе Mathcad. Для расчетных исследований использовали экспериментальные значения коэффициентов распределения, полученные при экстракции РЗМ из хлоридных растворов в системе с 0.05 М раствором ди(2-этилгексил)фосфата метилтриоктиламмония в толуоле [27], а именно: 0.54 (Sm), 0.74 (Eu), 0.84 (Gd), 1.16 (Tb), 1.81 (Y).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты моделирования процессов разделения бинарных смесей РЗМ Sm–Gd, Eu–Tb, Tb–Y с постоянными коэффициентами разделения ($\beta = 1.56$) методом рециркуляционной хроматографии. При постоянном отношении объема системы рециркуляции к объему колонки ($b = 0.6$) разделение металлов улучшается с ростом коэффициентов распределения разделяемых металлов. Так, в отличие от смесей Sm–Gd и Eu–Tb (рис. 1а, 1б), разделение которых возможно за четыре рецикла, смесь Tb–Y

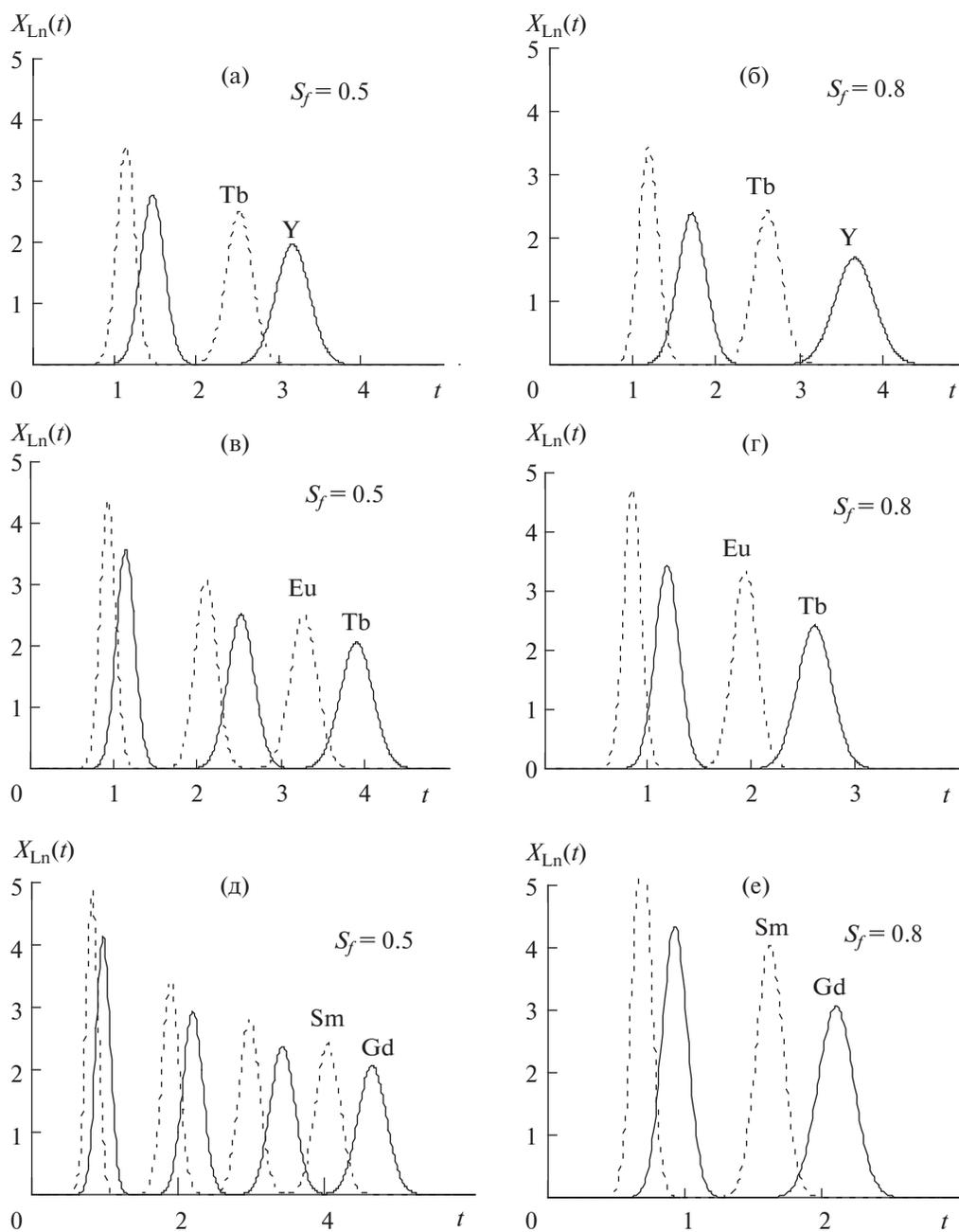


Рис. 2. Моделирование разделения бинарных смесей РЗМ из хлоридных растворов при различных значениях доли объема неподвижной фазы в колонке (S_f) при $N = 100$, $N_{ec} = 100$, $n = 2$ (а, б, г, е), $n = 3$ (в), $n = 4$ (д), $b = 0.3$, $t_s = 0.1$.

(рис. 1в) может быть эффективно разделена при проведении трех циклов рециркуляции.

Моделирование разделения бинарной смеси Tb–Y при различных значениях b (рис. 1в–1д) показало, что увеличение доли объема рециркуляционной системы способствует лучшему разделению РЗМ в смеси. При варьировании значений b от 0.1 до 0.6 наилучшее разделение этих металлов происходит при $b = 0.6$.

Исследование влияния доли объема неподвижной фазы в колонке (S_f) на разделение РЗМ

также проводили на бинарных смесях Sm–Gd, Eu–Tb, Tb–Y с постоянными коэффициентами разделения β , равными 1.56 (рис. 2). При $S_f = 0.5$ разделение Tb и Y возможно при проведении двух циклов рециркуляции (рис. 2а), Eu и Tb – трех циклов (рис. 2в), Sm и Gd – четырех циклов рециркуляции (рис. 2д). Следует отметить, что разделение РЗМ при постоянном значении $S_f = 0.5$ происходит эффективнее для металлов с более высокими коэффициентами распределения, как и при постоянных значениях b (рис. 1). Увеличе-

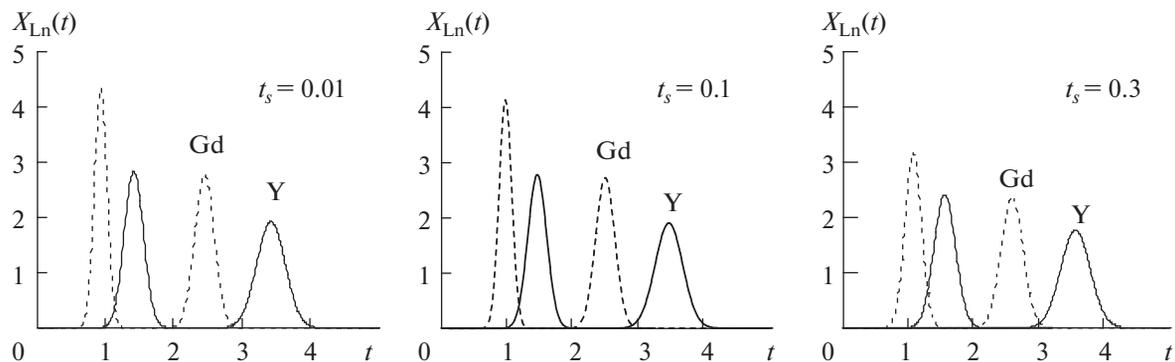


Рис. 3. Моделирование разделения смесей Gd и Y из хлоридных растворов при различных значениях нормированного времени введения раствора смеси металлов в chromatографическую установку (t_s) при $N = 100$, $N_{ec} = 100$, $n = 2$, $S_f = 0.5$, $b = 0.6$.

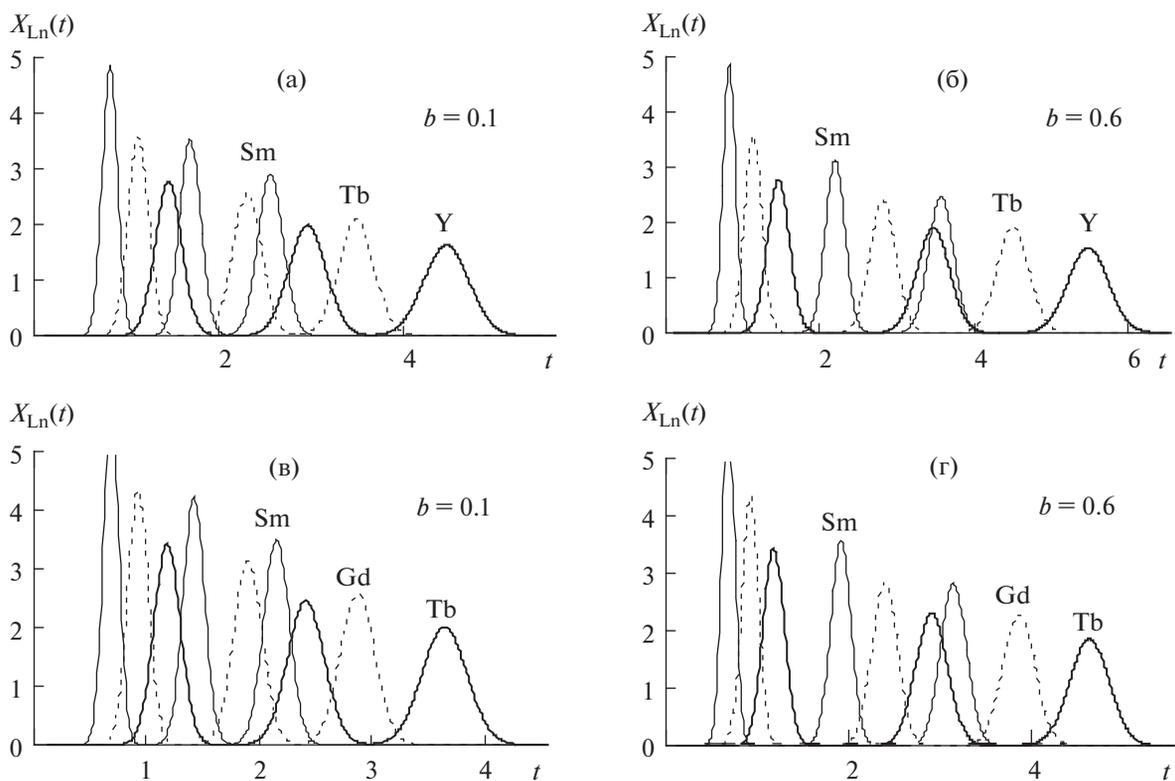


Рис. 4. Моделирование разделения смесей Sm, Tb, Y (а, б) и Sm, Gd, Tb (в, г) из хлоридных растворов при различных значениях параметров b и S_f при $N = 100$, $N_{ec} = 100$, $n = 3$, $S_f = 0.5$ (а, б) и 0.8 (в, г), $t_s = 0.1$.

ние значений S_f до 0.8 существенно улучшает разделение всех пар металлов, которые могут быть разделены за два цикла рециркуляции, однако с разной степенью эффективности (рис. 2б, 2г, 2е).

При практическом использовании метода рециркуляционной chromatографии с непрерывной загрузкой раствора смеси важным параметром, влияющим на процесс, является время загрузки t_s . При разделении смесей Gd и Y (рис. 3) было показано, что при импульсном вводе ($t_s = 0.01$) и

увеличении времени загрузки в 10 ($t_s = 0.1$) и 30 раз ($t_s = 0.3$) не наблюдается существенного ухудшения разделения этих металлов, т.е. данный метод имеет практическое значение.

Результаты моделирования процессов разделения смесей трех металлов (Sm, Tb, Y и Sm, Gd, Tb) показаны на рис. 4. Из полученных данных следует, что при $b = 0.1$ ($S_f = 0.5$) невозможно провести разделение Sm, Tb, Y (рис. 4а). Увеличение значений параметра b до 0.6 позволяет отделить

самарий после прохождения пробы в контуре в течение двух циклов, а тербий и иттрий разделяются после прохождения пробы по замкнутому контуру в течение трех циклов (рис. 4б). Моделирование процессов разделения смеси Sm, Gd, Tb при $S_f = 0.5$ показало, что разделение этих металлов не наблюдается при варьировании параметра b от 0.1 до 0.6. Увеличение значений S_f до 0.8 также не улучшает разделения этих металлов при $b = 0.1$ (рис. 4в). Повышение значения b до 0.6 делает возможным отделение самария после двух рециклов, а гадолиний и тербий могут быть разделены после проведения трех циклов рециркуляции (рис. 4г).

Были проведены расчеты при варьировании параметра N_{ec} (количество идеально перемешанных ячеек в системе рециркуляции), которые показали, что изменение этого параметра в пределах от 40 до 200 практически не влияет на эффективность разделения РЗМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчетные исследования на примере разделения РЗМ показали, что с помощью рециркуляционной жидкость-жидкостной хроматографии при варьировании параметров проведения процессов, таких как доли объема рециркуляционной системы (b), доли объема неподвижной фазы в колонке (S_f) и нормированного времени загрузки раствора (t_s), возможно разделение металлов из их смесей в условиях непрерывной загрузки растворов смесей металлов. Таким образом, полученные результаты показали перспективность использования ЖХСНФ с замкнутым циклом рециркуляции в производстве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-53-18007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito Y. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1065. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.12.044>
2. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1254. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.036>
3. Костанян А.Е. // Хим. технология. 2004. Т. 5. № 8. С. 39.
4. Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1347. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.064>
5. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.010>
6. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.074>
7. Chollet S., Marchal L., Meucci J. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1388. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.043>
8. Костанян А.Е., Ерастов А.А., Шишилов О.Н. // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 4. С. 237. [Kostanyan A.E., Erastov A.A., Shishilov O.N. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. P. 560.]
9. Hewitson P., Sutherland I.A., Kostanyan A.E. et al. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1303. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.06.023>
10. Conway W.D., Ito Y. // J. Liq. Chromatogr. 1985. V. 8. P. 2194.
11. Kostanyan A., Martynova M., Erastov A., Belova V. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1560. С. 26. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.032>
12. Kostanyan A.E. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1423. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.052>
13. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1462. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.079>
14. Kostanyan A.E., Shishilov O.N. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1552. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.010>
15. Костанян А.Е. // Теор. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 2. С. 189. [Kostanyan A.E. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 2. P. 183. <https://doi.org/10.1134/S0040579515020050>.]
16. Kostanyan A.E., Erastov A.A. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1462. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.079>
17. Kostanyan A.E., Belova V.V. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1588. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.018>
18. Kostanyan A.E., Galieva Z.N. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1603. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.024>
19. Мартынова М.М., Апостолов А.Г., Костанян А.Е. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 12. С. 558.
20. Мартынова М.М., Апостолов А.Г., Костанян А.Е. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 11. С. 507.
21. Костанян А.Е. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 980.
22. Kostanyan A.E., Belova V.V. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1633. P. 461630. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461630>
23. Kostanyan A., Martynova M. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1614. P. 460735. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460735>
24. Костанян А.Е. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1666. [Kostanyan A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 287. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17120170>]
25. Белова В.В. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 10. С. 469.
26. Белова В.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 443. [Belova V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040046>]
27. Заходяева Ю.А., Белова В.В., Егорова Н.С., Холькин А.И. // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 1. С. 23.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.4

НАНОЧАСТИЦЫ ПЕРОКСИДА ЦИНКА: МИЦЕЛЛЯРНЫЙ
СИНТЕЗ, ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК

© 2021 г. В. В. Татарчук^{а, *}, С. А. Громилов^а, Е. А. Максимовский^а, П. Е. Плюснин^а

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

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

Поступила в редакцию 06.03.2021 г.

После доработки 23.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Исследованы наночастицы (НЧ) ZnO_2 , которые благодаря полупроводниковым и окислительным свойствам представляются перспективными при разработке новых материалов в области оптоэлектроники, фотокатализа, сенсорики, биомедицины и тераностики. Опробован синтез НЧ ZnO_2 в дисперсных системах на основе липофильных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показана возможность простого синтеза НЧ ZnO_2 размером ~ 5 нм по реакции $Zn(CH_3COO)_2$ и H_2O_2 в обратных мицеллах и эмульсиях ПАВ Brij 30, Span 80 и АОТ. Установлено, что тип дисперсной системы и природа ПАВ изученного ряда не оказывают сильного влияния на размер НЧ. Порошок НЧ ZnO_2 проявляет фотолюминесценцию с максимумом эмиссии при 520 нм, при нагревании разлагается до ZnO с выделением кислорода и экзотермическим эффектом с максимумом при 213°C. С использованием органоэолей НЧ ZnO_2 и их смеси с НЧ Au получены пленки на подложках из стекла и полиэтилентерефталата, а также пленки ZnO за счет прогревания пленок ZnO_2 . Пленки ZnO_2 и ZnO имеют зернистую морфологию, композитные пленки ZnO_2 и Au – островковую на основе сфероидальных агломератов НЧ Au с вкраплениями нанокристаллов ZnO_2 .

Ключевые слова: наночастицы ZnO_2 , синтез в обратных мицеллах, пленки

DOI: 10.31857/S0044457X21110192

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид цинка хорошо известен и находит широкое применение. В литературе имеются указания на использование ZnO_2 в производстве резины и переработке пластиковых отходов, во взрывчатых и пиротехнических смесях, в косметике и фармакологии, в фотокатализе [1, 2]. Для новых функциональных наноматериалов пероксид цинка интересен в первую очередь двумя свойствами: полупроводниковыми и окислительными.

Пероксид цинка ZnO_2 является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 4.5$ эВ [3, 4], что открывает перспективы применения его НЧ в оптоэлектронных и фотокаталитических устройствах, в частности, в энергонезависимых ячейках компьютерной памяти [5, 6] и фотоэлементах [4], при изготовлении фотодиодов [7], а также для фотокаталитического восстановления CO_2 [8] и разложения нитробензола [3].

Окислительные свойства НЧ ZnO_2 и способность выделять активные формы кислорода (АФК) при нагревании свыше 190–200°C в твер-

дой фазе или при показателе кислотности среды $pH < 6-7.5$ в водном растворе [9–11] представляют интерес для химического синтеза, экологии и биомедицины. Предложено использовать НЧ ZnO_2 для окисления ароматических спиртов в карбонильные соединения [12], детоксикации боевых отравляющих веществ, в частности иприта [13], и отбеливания реакционной массы при переработке вторичного сырья полиэтилентерефталата (ПЭТ) [11]. Первое медицинское применение ZnO_2 в качестве эффективного антисептика было реализовано еще в 1903 г., но широкую известность препарат получил после 1935 г. [14]. В наше время показана биосовместимость и безопасность НЧ ZnO_2 на клеточном уровне [15]. Наибольший интерес вызывает применение НЧ ZnO_2 в качестве pH-триггерного генератора АФК в клетках. Функционализированные или включенные в микрогели НЧ ZnO_2 в зависимости от своего размера и состава, а также pH среды способны постепенно выделять кислород, обеспечивая пролонгированное бактерицидное действие [11, 16]. На примере синегнойной палочки показано, что НЧ ZnO_2 оказывают антибактериальное дей-

стве на биопленки с множественной лекарственной устойчивостью [17] (отметим, что борьба с такими бактериальными пленками особенно актуальна для изолированных замкнутых пространств типа космических станций, подводных лодок и т.п.). На другом примере продемонстрировано, что НЧ ZnO_2 после внедрения в опухолевые клетки мышей высвобождали экзогенные H_2O_2 и Zn^{2+} , которые стимулировали выработку эндогенных АФК в митохондриях; такое кооперативное действие увеличивало уничтожение раковых клеток в результате суммарного окислительного стресса [18]. Хорошие перспективы для тераностики показали НЧ ZnO_2 , легированные парамагнитными ионами Mn^{2+} , так как они позволяют проводить не только терапию больных клеток, но и МРТ-мониторинг процесса [18]. Кроме бактерицидных свойств НЧ ZnO_2 показывают ранозаживляющее действие за счет усиления ангиогенеза – образования новых кровеносных сосудов, для которого, как известно, важную роль также играют АФК [19]. Существенно, что ZnO_2 в НЧ и покрытиях после потери кислорода можно легко регенерировать для многократного использования в качестве антисептика, антибиобактерицидного или противогрибкового агента [20].

Еще одно применение НЧ ZnO_2 – в качестве прекурсоров НЧ ZnO и их пленок [7, 21–24]. Оксид цинка, в свою очередь, масштабно используется в производстве резины, красок и в пищевой промышленности [25, 26], а НЧ ZnO представляются перспективными для оптоэлектроники, тераностики, биомедицинской и химической сенсорики [27–32]. Применительно к получению “материалов с фазовым переходом” (Phase Change Materials, РСМ), которые позволяют накапливать/отдавать тепло при фазовом переходе, НЧ ZnO_2 также показали себя эффективными прекурсорами для создания внешних теплозащитных оболочек из НЧ ZnO поверх сферических микронных полимерных капсул, заполненных парафином [33].

Помимо всего прочего, НЧ ZnO_2 оказались хорошими сорбентами при очистке сточных вод от красителей типа Конго красного [34].

Синтез НЧ ZnO_2 в большинстве случаев проводят по реакции пероксида водорода с ацетатом цинка в растворах [4, 10–12, 15–19, 22–24, 34–36], применение в качестве прекурсоров НЧ ZnO [1] в последнее время не актуально. Относительно устойчивые НЧ ZnO_2 при необходимости можно дополнительно стабилизировать введением в их состав оксидов марганца [37].

Для получения пленочно-слоевых структур и агломератов из НЧ ZnO_2 на различных поверхностях предложены методы последовательной адсорбции и реакции ионного слоя – SILAR [7, 21, 38], окисления ZnO в процессе химического оса-

ждения в ванне (CBD) [4], обработки пероксидом водорода готовых пленок ZnO [5, 6, 8], осаждения НЧ из золя ZnO_2 [23].

В настоящей работе мы опробовали синтез НЧ ZnO_2 в обратных мицеллах и эмульсиях ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) и получение пленок с использованием органозолей НЧ ZnO_2 и их смеси с НЧ Au .

Кроме того, была сделана попытка мицеллярного синтеза НЧ ZnO_2 с использованием вместо пероксида водорода его клатрата с карбамидом – гидроперита $(NH_2)_2CO \cdot H_2O_2$. Выделенный при этом продукт, как оказалось, содержал лишь небольшое количество НЧ ZnO_2 , а основное вещество представляло собой игольчатые микрокристаллы лактата цинка $[Zn(lact)_2(H_2O)_2]$. Эти данные изложены в отдельной публикации [39].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: ацетат цинка дигидрат “х. ч.”, (3-аминопропил)триэтоксисилан ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), 1,2-этандитиол ($> 90\%$, Technical grade, Aldrich), золото (+99.95%, проволока); маслорастворимые ПАВ: Brij 30 (Sigma-Aldrich), Tergitol NP-4 (99%, Dow Chemical Company), Span 80 (Sigma-Aldrich), АОТ (97%, Sigma-Aldrich); растворители: *n*-декан “х. ч.”, ацетон “ос. ч.”, *n*-гептан “эталонный”, толуол “ос. ч.”, хлороформ “х. ч.”, этанол (ректификат); концентрированные водные растворы кислот HCl , HNO_3 “х. ч.”, пероксида водорода “ч. д. а.” ($\sim 30\%$) и гидразина “х. ч.” (~ 20 М).

Водные растворы $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (1 М) и $HAuCl_4$ (0.2 М) из металлического золота, а также растворы ПАВ (0.25 М) в декане, (3-аминопропил)триэтоксисилана (АПС, 0.02 М) в толуоле и этандитиола (ЭДТ, 0.01 М) в этаноле готовили по навескам реактивов согласно [40]. Обратными мицеллярными растворами $Zn(CH_3COO)_2$, $HAuCl_4$, H_2O_2 и N_2H_4 получали путем инъекционной солюбилизации порций их водных растворов объемом V_s в порции органического раствора 0.25 М Brij 30 объемом V_o . Солюбилизация сопровождалась обработкой растворов в ультразвуковой ванне “Сапфир” в течение 30 мин.

Для синтеза НЧ ZnO_2 в обратных мицеллах ПАВ Brij 30 смешивали мицеллярные растворы соли цинка и пероксида водорода в объемном соотношении 1 : 1 и нагревали смесь при $60^\circ C$ в течение 3 ч при перемешивании на магнитной мешалке. Полученный прозрачный бесцветный органозоль НЧ ZnO_2 ($c_{Zn} = 9$ мМ, $V_s/V_o = 0.02$) охлаждали до комнатной температуры и использовали для получения пленок из НЧ ZnO_2 и из смеси НЧ ZnO_2 и Au . Для исследований в твердой фазе НЧ ZnO_2 осаждали добавлением к части ор-

ганозоля избытка хлороформа для разрушения мицелл; полученный белый осадок центрифугировали при 4000 об/мин, промывали деканом и 4 раза гептаном методом декантации, высушивали при 100°C и хранили в эксикаторе над P₂O₅.

Органозоль НЧ Au ($c_{\text{Au}} = 5$ мМ, $V_s/V_o = 0.01$) получали смешиванием обратномицеллярных растворов H₂AuCl₄ и N₂H₄ [40], золь смеси НЧ ($c_{\text{Zn}} = 4.3$ мМ, $c_{\text{Au}} = 2.3$ мМ, $V_s/V_o = 0.015$) – смешиванием равных объемов органозолей НЧ ZnO₂ и Au.

Синтез НЧ ZnO₂ в эмульсиях ПАВ проводили в стаканчиках при интенсивном магнитном перемешивании. К 10 мл раствора 0.25 М ПАВ в декане постепенно (в течение 3–4 мин) добавляли 2 мл водного раствора 1 М Zn(CH₃COO)₂, а затем по каплям 2 мл концентрированного водного раствора H₂O₂ и продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшуюся белую эмульсию переливали в закрытую пробирку и оставляли расслаиваться. Отстаивание в течение 4 ч приводило к образованию мутных органической и водной фаз и белого осадка на дне. Осадок отделяли центрифугированием при 4000 об/мин (при этом фазы осветлялись), дважды промывали деканом и один раз гептаном методом декантации, хранили в гептане.

Подложками для пленок НЧ служили прямоугольные пластинки 12 × 5 × 1 мм, вырезанные из предметных стекол Levenhuk для микроскопов, и 40 × 8 × 0.1 мм, вырезанные из ПЭТ-пленок BASF для цветной струйной печати. Цикл нанесения НЧ на подготовленную подложку включал следующие последовательные операции с ней: контактирование с капиллярным слоем органозоля НЧ ZnO₂ (или смеси НЧ ZnO₂ и Au), промывку деканом, промывку этанолом, высушивание, контактирование с капиллярным слоем этанольного раствора ЭДТ как межслоевого линкера, промывку этанолом и высушивание. Процесс формирования пленки заключался в повторении этого цикла необходимое число раз (n). Методики подготовки подложек, включая очистку и модификацию их поверхности аминогруппами при помощи АПС, а также нанесения пленок путем хемосорбции НЧ из капиллярного слоя их коллоидной дисперсии изложены ранее [40–42]. Оборудование и условия исследования растворов, частиц и пленок методами УФ-видимой, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенографии, фотолуминесценции (ФЛ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), четырехконтактного измерения поверхностного сопротивления уже были представлены в работах [41, 43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез НЧ ZnO₂. Рентгенофазовый анализ (РФА) продукта, синтезированного в обратных мицеллах Brij 30, показал наличие одной кристаллической фазы с рефлексами, типичными для кубической кристаллической структуры ZnO₂ (рис. 1а): $2\theta = 31.0^\circ$ (индекс 111), 36.5° (200) и 53.0° (220), которые совпали с известными данными [10, 11]. Оценка размера области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова–Шеррера составила 4–5 нм. Таким образом, относительно простой синтез НЧ в обратных мицеллах Brij 30 позволил получить НЧ ZnO₂ небольшого размера, ненамного превышающие 2.4–3.6 нм, для которых используется более сложный синтез в специальном реакторе высокого давления [10, 11]. Недостатком мицеллярного синтеза является то, что он не позволяет получать органозоли с высокой концентрацией НЧ [44]. Это обусловлено уровнем величины объемного отношения $V_s/V_o \sim 10^{-2}$, необходимым для существования термодинамически стабильных и оптически прозрачных обратномицеллярных систем ПАВ. Учитывая связь концентраций, например общих молярных концентраций металла в конечном органозоле в форме НЧ (c_o) и в исходной диспергируемой водной фазе в виде ионов ($c_{\text{дф}}$) согласно уравнению $c_o = c_{\text{дф}} V_s/V_o$, а также возможные значения $V_s/V_o \sim 10^{-2}$ и $c_{\text{дф}} < \sim 1$ М, верхний уровень оценки концентрации c_o составил $\sim 10^{-2}$ М.

Концентрационные ограничения можно преодолеть при синтезе НЧ в эмульсиях, где может быть достигнуто отношение $V_s/V_o \sim 9$ [44, 45]. Мы протестировали синтез НЧ ZnO₂ в эмульсиях с использованием четырех разных ПАВ: Brij 30, Tergitol NP-4, Span 80 и АОТ. Эмульсия на основе Tergitol NP-4 оказалась очень устойчивой, и из нее не удалось выделить существенного количества твердой фазы после нескольких суток отстаивания. В остальных системах после расслаивания эмульсии в течение нескольких часов и центрифугирования были отделены белые осадки, которые, по данным РФА, отвечали фазе ZnO₂ (рис. 1б) и имели размеры ОКР, равные 5.9 (в случае Brij 30), 5.6 (Span 80) и 5.5 нм (АОТ). Близость этих параметров между собой и к ОКР при синтезе в мицеллах показывает небольшое влияние на размер НЧ природы применявшихся ПАВ и способ синтеза (мицеллярного или эмульсионного).

Характеристика НЧ ZnO₂. Ниже приведены некоторые характеристики НЧ ZnO₂ на примере продукта, полученного в обратных мицеллах Brij 30. В сухом виде продукт представляет собой порошок субмикронных слоистых агломератов НЧ (рис. 2). В энергодисперсионном спектре порошка присутствуют полосы цинка и кислорода. Спектр КР содержит пики при 415, 486, 842 и

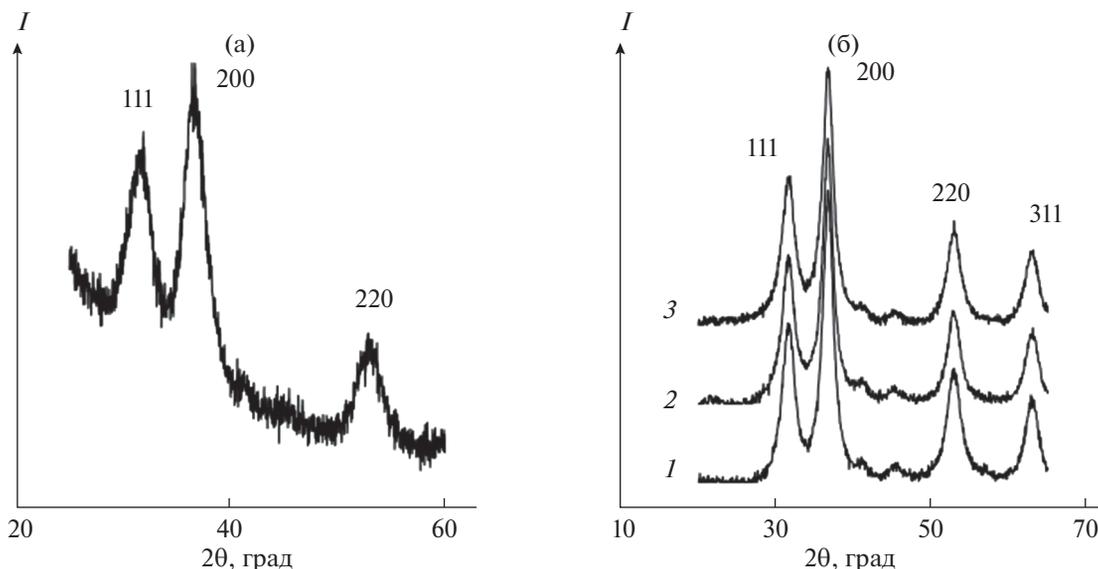


Рис. 1. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) продуктов синтеза в обратных мицеллах Brij 30 (а) и в эмульсиях ПАВ Brij 30 (1), Span 80 (2) и AOT (3). Показаны индексы отражений ZnO_2 ($a = 4.871 \text{ \AA}$, пр. гр. $\text{Pa}\bar{3}$, № PDF 01-077-2414).

934 cm^{-1} (рис. 3), характерные для ZnO_2 [1, 36]. Химический микроанализ показал присутствие в порошке НЧ углерода (9.7%) и водорода (1.4%), что свидетельствует о наличии примесей органической природы. Судя по ИК-спектру (рис. 4), источником С и Н могли быть Brij 30 ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_5$) и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, например, в составе поверхностного слоя НЧ ZnO_2 подобно тому, как это наблюдали ранее для НЧ ZnO [43].

На рис. 5 представлены спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции (ФЛ) порошка НЧ ZnO_2 . Спектр ФЛ представляет собой одиночную широкую полосу с максимумом

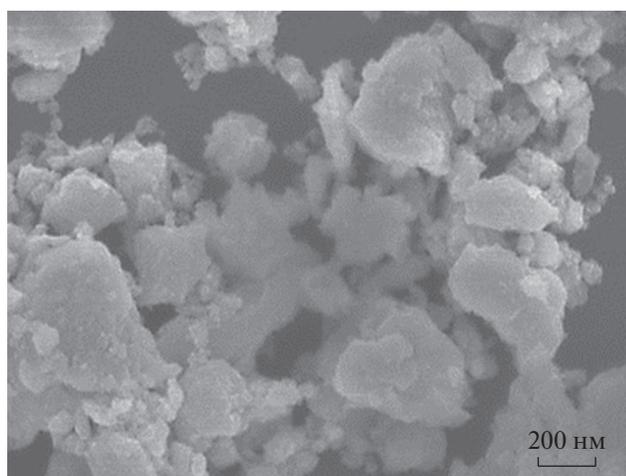


Рис. 2. СЭМ-изображение сухого порошка НЧ ZnO_2 .

эмиссии при длине волны 520 нм, квантовый выход составляет 4.45%.

Синхронный термический анализ (СТА) при нагревании порошка НЧ ZnO_2 в атмосфере гелия показал, что полное разложение образца происходит за три ступени: 80–220, 220–500 и 500–900°C (рис. 6). Согласно данным СТА, трансформация ZnO_2 в ZnO происходит на первой ступени, температура максимального развития процесса составляет 213°C. При этом в газовой фазе масс-спектрометрически фиксируются молекулярный

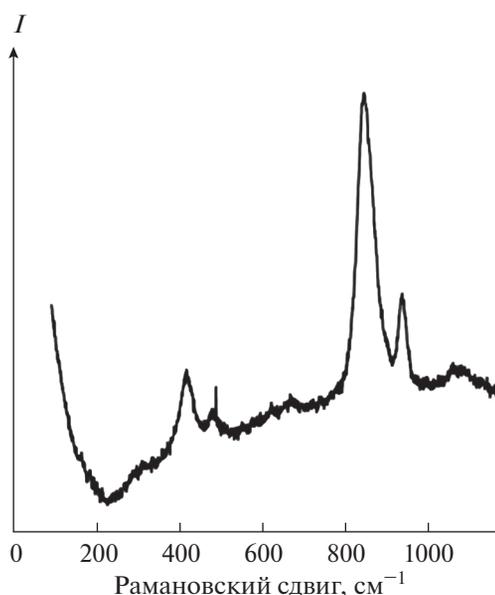


Рис. 3. КР-спектр порошка синтезированных НЧ.

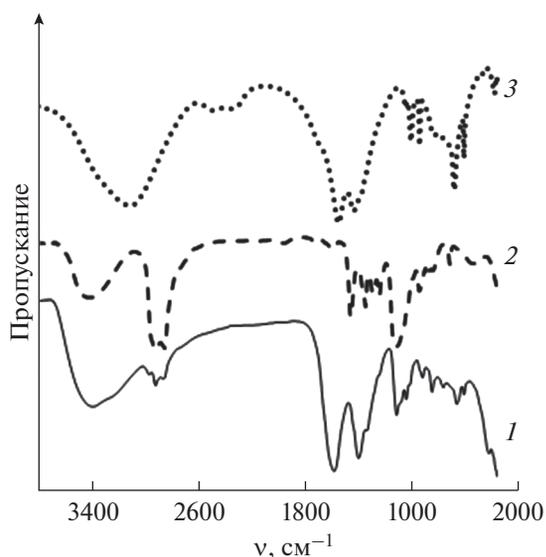


Рис. 4. ИК-спектры продукта мицеллярного синтеза (1), Brij 30 (2) и $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (3).

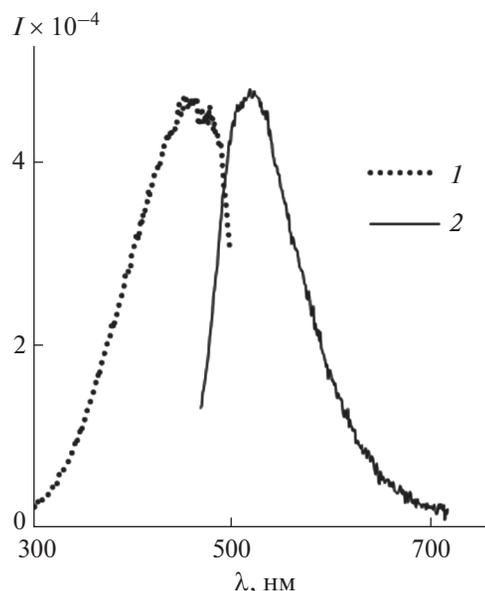


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции (1, $\lambda_{em} = 540$ нм) и фотолюминесценции (2, $\lambda_{ex} = 450$ нм).

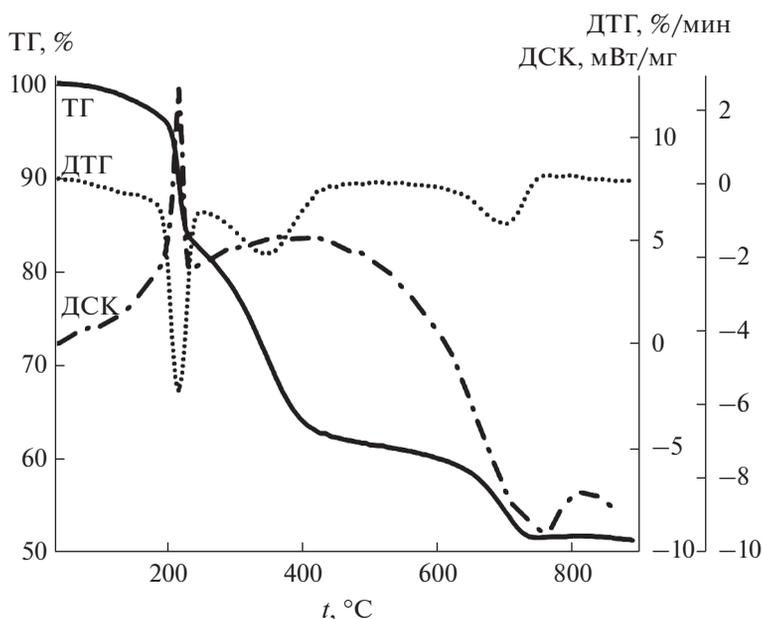


Рис. 6. Синхронный термический анализ порошка НЧ ZnO_2 . Условия: масса образца 3.7 мг, корундовый тигель, атмосфера гелия, скорость нагревания 10 град/мин.

кислород и кислородсодержащие фрагменты (ОН, H_2O , СО, CO_2 , $CH_2CHO + H$), а также ряд углеводородных фрагментов. На второй и третьей ступенях происходит разложение органических примесей, по-видимому, как имевшихся исходно, так и образовавшихся на первой ступени термоллиза НЧ. РФА подтвердил, что конечным продуктом термоллиза является фаза ZnO , крупинки

которой на СЭМ-изображении выглядят слоистыми и имеют субмикронный размер подобно порошку ZnO_2 (рис. 7).

Устойчивость НЧ ZnO_2 в обратномицеллярном растворе, в котором они были синтезированы, исследована спектрофотометрическим методом при сканировании спектра этого органозоля в течение 20 сут с момента его приготовления

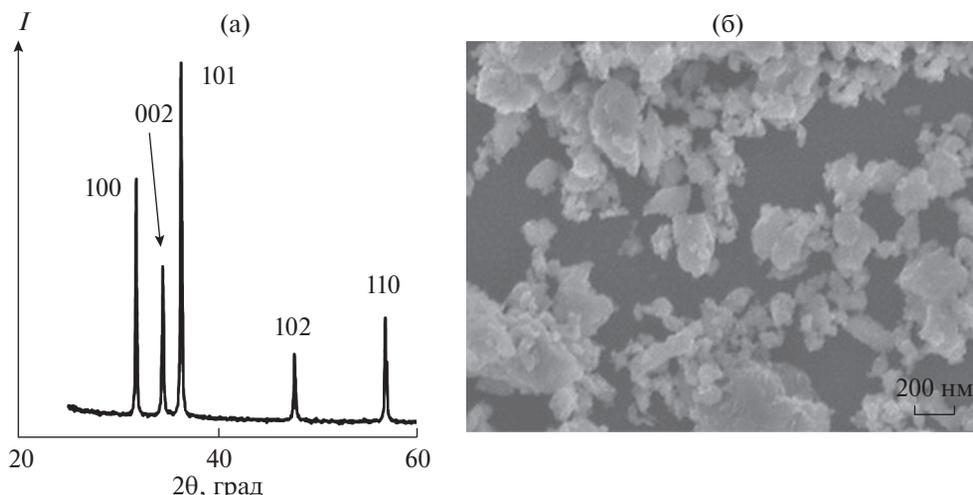


Рис. 7. Дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (а) и СЭМ продукта мицеллярного синтеза, прогретого при 380°C (б). На дифрактограмме показаны индексы отражений ZnO ($a = 3.253$, $c = 5.213 \text{ \AA}$, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, № PDF 01-076-0704).

(рис. 8). Первые 3 ч органоэль оставался стабильным – его спектр практически не изменялся, значения экстинкции (поглощение + рассеяние) при фиксированных длинах волн были постоянными (рис. 9а). В период от 1 до 9 сут происходит трансформация спектра при наличии изобестической точки, при длине волны которой ($\lambda = 232 \text{ нм}$) экстинкция остается неизменной при том, что слева от этой точки она уменьшается, а справа увеличивается (рис. 9б). За время от 12 до 20 сут экстинкция при всех длинах волн монотонно снижается. В ходе изменения в спектре сформировались два плеча при 223 и $\sim 270 \text{ нм}$. Диапа-

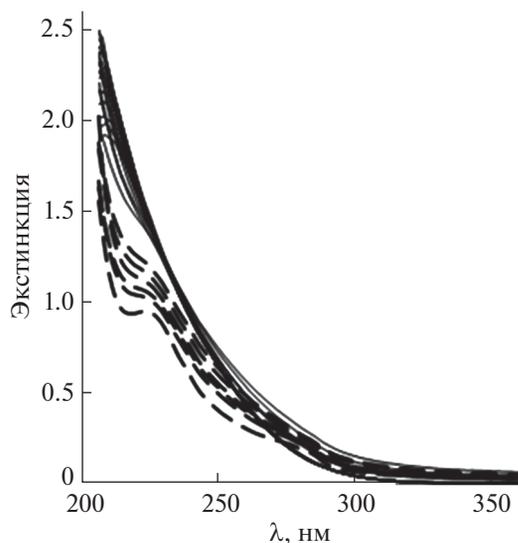


Рис. 8. Изменение спектра мицеллярного раствора НЧ ZnO_2 в течение от 0.5 до 220 ч (сплошные линии) и от 12 до 20 сут (пунктирные линии) после его приготовления. $c_{\text{Zn}} = 8.9 \text{ мМ}$, длина кюветы $l = 0.1 \text{ см}$.

зон длин волн от 265 до 370 нм представляет особый интерес, так как именно в нем следует ожидать появления полосы экситонного поглощения ZnO . Значение 370 нм характерно для максимума полосы в УФ-видимом спектре компактного макроскопического образца ZnO , а 265 нм относится к зародышам НЧ ZnO минимального размера $\sim 1 \text{ нм}$, ниже которого существуют кластеры, не имеющие свойств квантовых точек [46]. Согласно литературным сведениям, по мере роста зародышей полоса смещается в длинноволновую область, а интенсивность спектра сначала возрастает, а потом снижается. Аналогичное изменение экстинкции на примере $\lambda = 265 \text{ нм}$, представленное кривой 3 на рис. 9б, позволяет предположить, что в нашем случае в период времени от 1 до 20 сут также происходит постепенный рост зародышей ZnO , образовавшихся из НЧ ZnO_2 .

Пленки НЧ ZnO_2 . Выше в качестве недостатка обратномиецеллярного синтеза отмечалось, что он позволяет получать органоэли лишь с низким содержанием НЧ, которые неэффективны для последующего концентрирования и выделения продуктов синтеза. Тем не менее такие органоэли можно использовать напрямую для нанесения пленок НЧ, что было показано ранее на примере НЧ Au [40, 41]. В настоящей работе такая возможность проверена для получения пленок с использованием синтезированных органоэлей НЧ ZnO_2 , а также смеси НЧ ZnO_2 и Au . Для этого спектрофотометрическим методом изучены процессы формирования пленок на прозрачных подложках из стекла и ПЭТ.

Спектры применявшихся органоэлей НЧ ZnO_2 , Au и их смеси приведены на рис. 10. У золя НЧ ZnO_2 край поглощения находится в районе

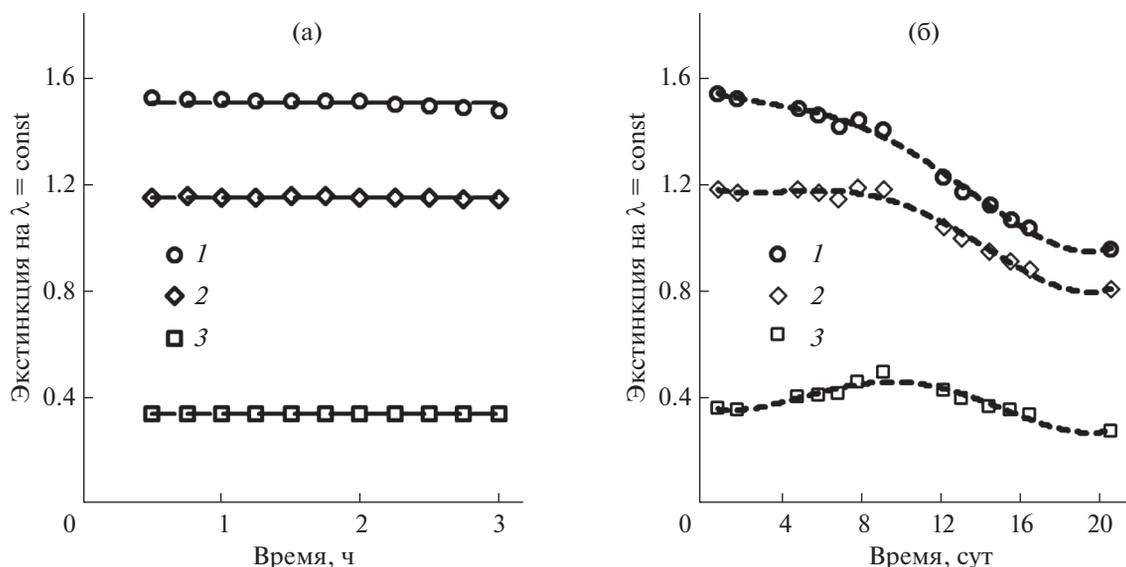


Рис. 9. Временные зависимости экстинкции на фиксированных длинах волн за первые 3 ч после приготовления мицеллярного раствора НЧ ZnO_2 (а) и в течение 20 сут (б). $\lambda = 223$ (1), 232 (2) и 265 нм (3), $c_{\text{Zn}} = 8.9$ мМ, длина кюветы $l = 0.1$ см.

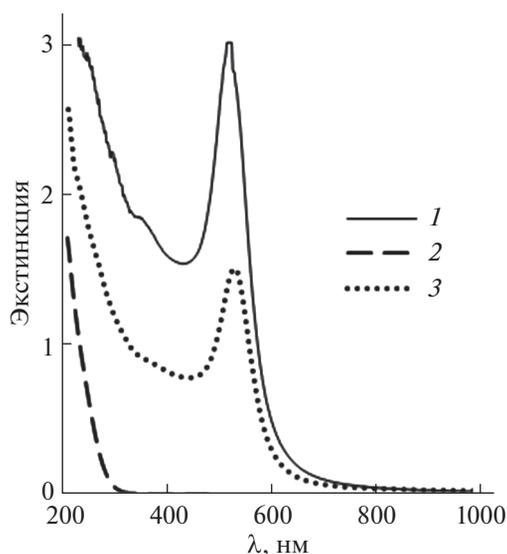


Рис. 10. Спектры мицеллярных растворов НЧ Au (1, $c_{\text{Au}} = 4.6$ мМ), ZnO_2 (2, $c_{\text{Zn}} = 8.6$ мМ) и их смеси (3, $c_{\text{Au}} = 2.3$ мМ, $c_{\text{Zn}} = 4.3$ мМ), $l = 0.1$ см.

300 нм, при $\lambda > 300$ нм экстинкция в кювете длиной $l = 0.1$ см не превышает величины $A = 0.05$. Спектр органозоля НЧ Au имеет узкую симметричную полосу локализованного поверхностного плазмонного резонанса с максимумом при $\lambda = 530$ нм, характерную для частиц при синтезе в мицеллах Brij 30 [40]. НЧ Au дают основной вклад в спектр смеси НЧ ZnO_2 и Au.

В процессе формирования пленок интенсивность их спектров монотонно возрастает с каждым циклом нанесения НЧ (рис. 11). Особенно-

стью спектров пленок на ПЭТ является волнистость и тонкая структура, обусловленные подложкой из ПЭТ, что наблюдали и ранее [42]. Специфический вклад подложки был более заметен для спектров пленок ZnO_2 , которые сами имели небольшую экстинкцию (рис. 11б). Росто-вые зависимости экстинкции пленок (поглощение + рассеяние + отражение) на фиксированных длинах волн от числа циклов имеют одинаковый вид (рис. 12) и неплохо воспроизводятся в параллельных опытах (рис. 12г). На рис. 13 приведены

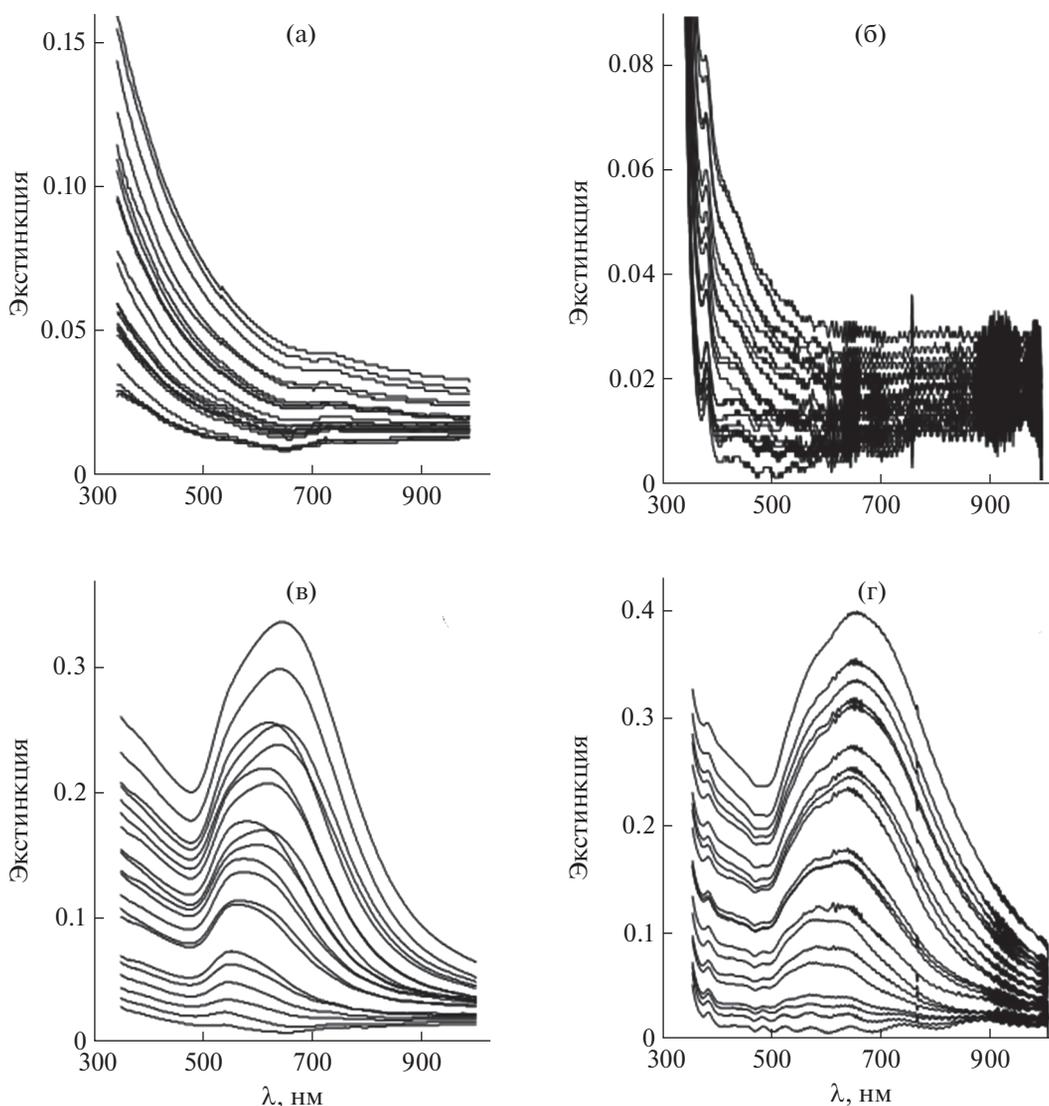


Рис. 11. Развитие спектров пленок в процессе формирования из НЧ ZnO₂ на стекле (а) и ПЭТ (б) при $n = 24$ и из смеси НЧ ZnO₂ с НЧ Au на стекле (в) и ПЭТ (г) при $n = 20$.

конечные спектры пленок, приготовленных из НЧ ZnO₂ и смеси НЧ ZnO₂ с НЧ Au, а также таких же пленок, в течение 1 ч прогретых при температуре 380 или 235°C в случае образцов на стекле и ПЭТ соответственно для превращения ZnO₂ в ZnO. Экстинкция пленок, полученных в результате термолиза, у образцов на стекле ниже, а у образцов на ПЭТ выше, чем у исходных пленок. Вероятно, такие спектральные явления в поведении пленок ZnO, полученных при 380 и 235°C, связаны с влиянием температуры на структуру пленок, а также на их химический состав с учетом того, что продукты термолиза органических примесей — поверхностного модификатора (C₉H₂₀NSi≡), линкера (C₂H₄S₂=), ПАВ (C₂₀H₄₂O₅) в защитных обо-

лочках НЧ — при разных температурах будут разные. Метод энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) показал, что пленка из НЧ ZnO₂ на стекле содержит 5.3 мас. % углерода и 0.7 мас. % серы; после прогревания содержание серы снизилось в 5 раз, углерод не зафиксирован. Визуально пленки ZnO₂ и ZnO бесцветные и прозрачные, пленки ZnO₂ + Au — серовато-голубые на просвет и зеркально-золотистые в отраженном свете, пленки ZnO + Au — фиолетовые на просвет и красновато-золотистые с зеркальным блеском на темном фоне.

СЭМ-изображения пленок на стекле до и после прогревания представлены на рис. 14. Пленка из НЧ ZnO₂ имеет зернистую морфологию, ли-

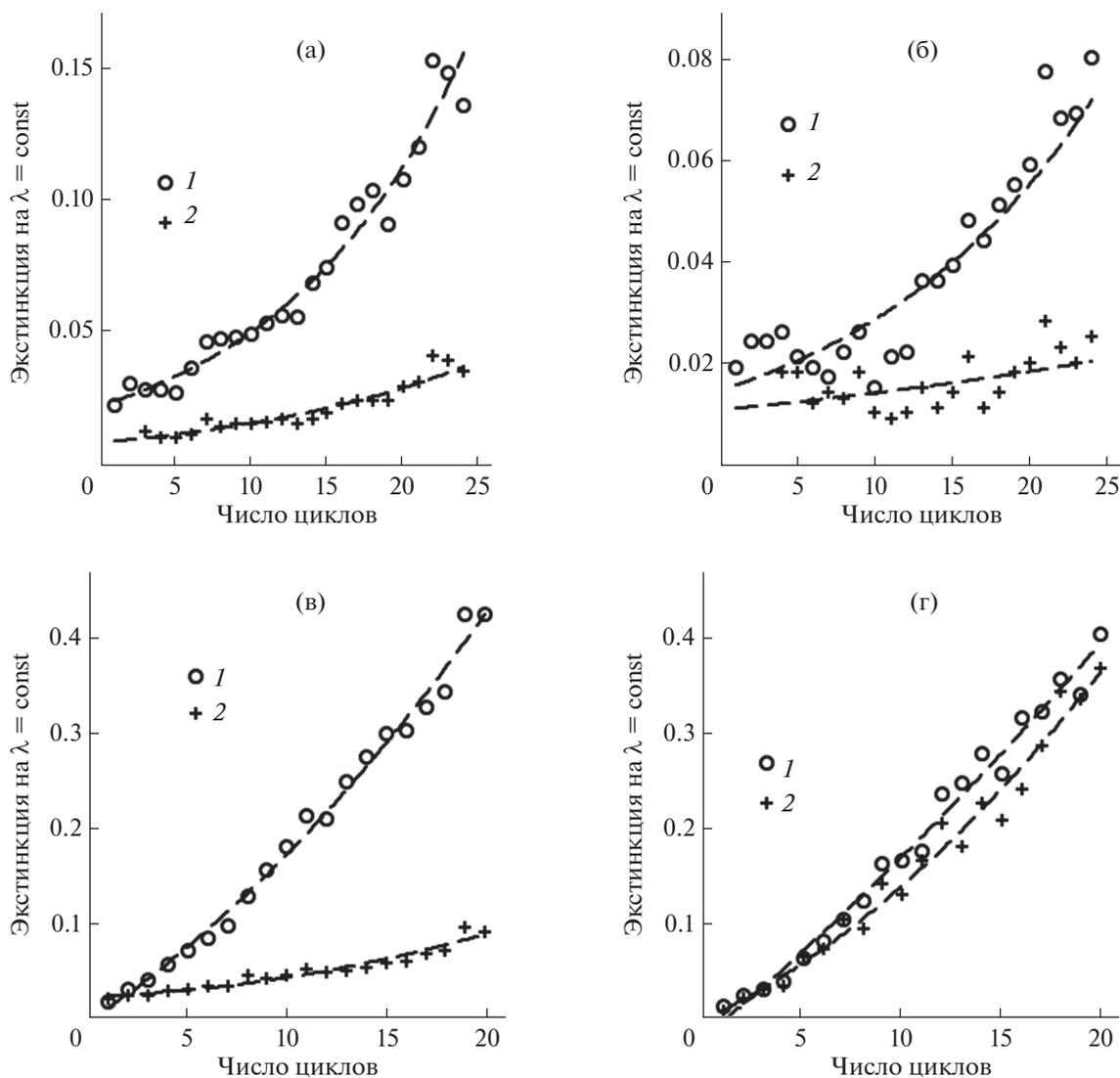


Рис. 12. Ростовые зависимости для пленок на фиксированных длинах волн: а – НЧ ZnO₂ на стекле, $\lambda = 350$ (1) и 730 нм (2); б – НЧ ZnO₂ на ПЭТ, $\lambda = 380$ (1) и 800 нм (2); в – смесь НЧ ZnO₂ и Au на стекле, $\lambda = 650$ (1) и 1000 нм (2); г – смесь НЧ ZnO₂ и Au на ПЭТ, $\lambda = 650$, два параллельных опыта (1) и (2).

нейный размер поперечного сечения зерен составляет $\sim 10^2$ нм. После трансформации в пленку ZnO за счет прогревания размер уменьшается в ~ 1.5 –2 раза, а границы между зернами расширяются (рис. 14а, 14б). Это согласуется с тем, что плотность ZnO примерно в 3.6 раза больше плотности ZnO₂.

Пленка, полученная с использованием смеси органозолой НЧ ZnO₂ и Au, не сплошная, она состоит из нанокристаллов кубической фазы ZnO₂ и островковых 3D-структур из НЧ Au (рис. 14в). Нанокристаллы ZnO₂ имеют вид прямоугольных параллелепипедов длиной L от ~ 90 до 220 нм и шириной W от ~ 70 до 100 нм, отношение L/W в

кристаллах варьируется от ~ 1 до 2.5. 3D-структуры золота представляют собой грозди (кластеры) сферических агломератов с диаметром от ~ 20 до 40 нм, построенных, в свою очередь, из сферических частиц диаметром < 10 нм. Большая гроздь из НЧ Au размером ~ 400 –500 нм хорошо видна в центре рис. 14 в. Золотую природу этой грозди и других более мелких кластеров агломератов подтверждает СЭМ-изображение того же участка пленки, снятое в режиме регистрации обратнорассеянных электронов, на котором хорошо видны ярко-белые металлические частицы и практически не видны оксидные нанокристаллы (рис. 1г). Прогревание при 380°C приводит к спеканию агломератов НЧ Au в сфероидальные гранулы диа-

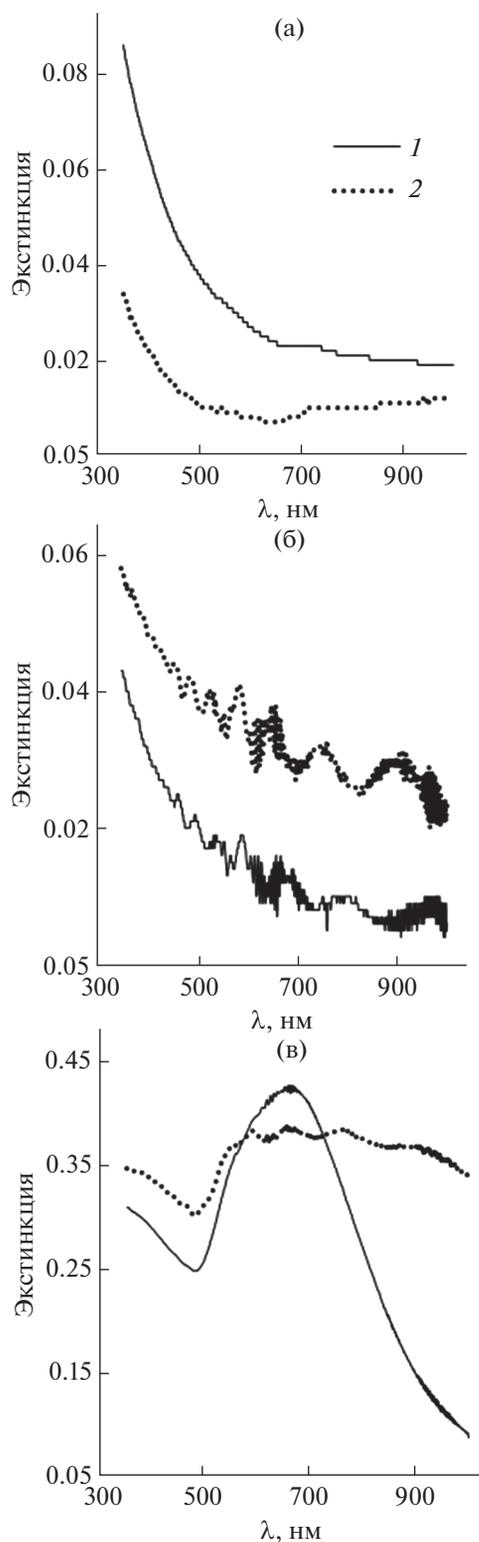


Рис. 13. Спектры пленок, полученных из НЧ ZnO₂ на стекле (а) и ПЭТ (б), а также из смеси НЧ ZnO₂ и Au на ПЭТ (в), до (1) и после прогрева (2).

метром от ~20 до 150 нм с расстояниями между ними ~10² нм (рис. 14д, 14е). При этом в процессе трансформации в ZnO нанокристаллы ZnO₂ разрушаются и, вероятно, осыпаются с подложки, так как зерна оксида цинка не видны на рис. 14д, а данные ЭДС показали, что содержание Zn в образце при прогревании уменьшилось от 0.1 мас. % до ~0.

В силу полупроводниковых свойств ZnO₂ и ZnO, а также островковой природы объемных структур из НЧ Au все полученные пленки не обладают электропроводностью при обычных условиях, их поверхностное сопротивление до и после прогрева $R_{sq} > 10^8$ Ом/□.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показана возможность простого синтеза НЧ ZnO₂ размером ~5 нм по реакции ацетата цинка с пероксидом водорода в дисперсных системах типа обратных мицелл и эмульсий на основе липофильных ПАВ Brij 30, Span 80 или АОТ. Судя по близости ОКР, разные способы синтеза как в мицеллах, так и в эмульсиях, а также природа ПАВ изученного ряда не оказывают большого влияния на размер НЧ. Порошок НЧ ZnO₂ проявляет фотолюминесценцию с максимумом эмиссии при $\lambda_{max} = 520$ нм. При нагревании порошка НЧ ZnO₂ трансформируются в НЧ ZnO с выделением кислорода и экзотермическим эффектом с максимумом при 213°C. В органозоле постепенное восстановление ZnO₂ за счет органических веществ становится заметным спектрофотометрически через >3 ч от завершения синтеза НЧ. С использованием синтезированного органозоля НЧ ZnO₂ и метода послойного осаждения частиц из капиллярного слоя дисперсии получены пленки на прозрачных подложках из стекла и ПЭТ. Пленки из НЧ ZnO₂ имеют зернистую морфологию с размером зерен ~10² нм. При соответствующей термообработке они трансформируются в пленки ZnO с немного меньшим размером зерен. Применение смеси органозолей НЧ ZnO₂ и Au приводит к получению пленок с островковой структурой на основе сфероидальных агломератов НЧ Au с вкраплениями нанокристаллов кубической фазы ZnO₂ в виде прямоугольных параллелепипедов с линейными размерами ~70–200 нм и отношением длины к ширине ~1–2.5. При нагревании в ходе превращения ZnO₂ в ZnO кристаллы разрушаются и осыпаются с подложки, а кластеры агломератов НЧ Au спекаются в сфероидальные гранулы диаметром ~20–150 нм, распределенные по поверхности подложки на расстояниях друг от друга ~10² нм. Полученные НЧ ZnO₂ и их пленки как сами по себе, так и в качестве прекурсоров материалов ZnO с учетом оптических, полупро-

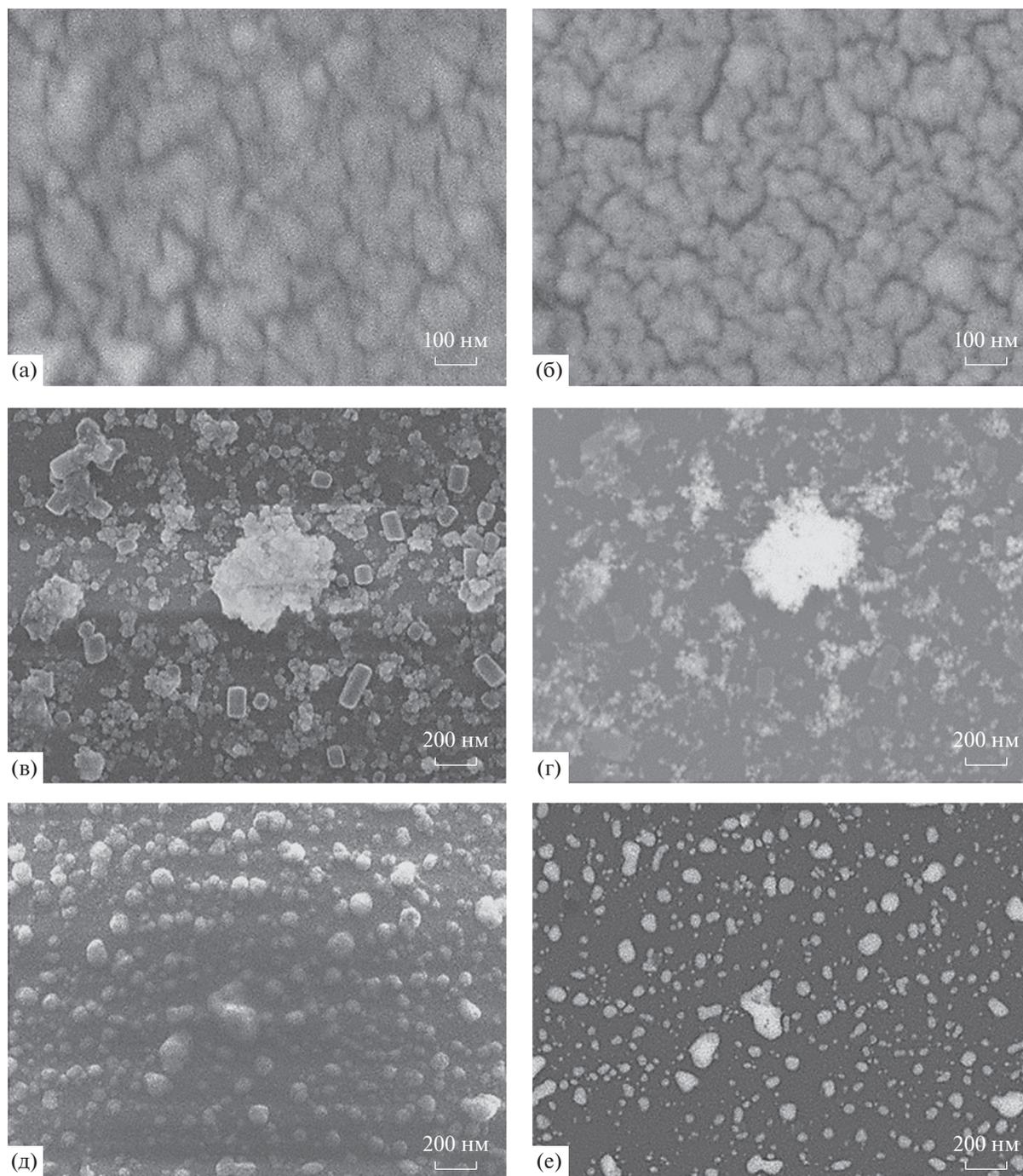


Рис. 14. СЭМ пленок на стекле, полученных с использованием мицеллярных растворов НЧ ZnO_2 (а, б) и смеси НЧ ZnO_2 и Au (в–е). Изображения (б, д, е) относятся к пленкам, прогретым при $380^\circ C$. Изображения (а, б, в, д) зарегистрированы в режиме вторичных электронов, (г, е) — обратнорассеянных электронов.

водниковых и окислительных свойств ZnO_2 и ZnO могут представлять интерес для оптоэлектроники, фотокатализа, химической и биомедицинской сенсорики, экологии, медицины и терапии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2. Выражаем благодарность сотрудникам ИХ СО РАН к.х.н.

О.В. Антоновой, д. х. н. Б.А. Колесову и Н.И. Алферовой соответственно за получение ФЛ-, КР- и ИК-спектров образцов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai H., Liu X. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.008>
2. Chen W., Lu Y.H., Wang M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 1320. <https://doi.org/10.1021/jp808714v>
3. Ramirez J.I.D.L., Villegas V.A.R., Sicairos S.P. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1041. <https://doi.org/10.3390/catal10091041>
4. Deb S., Kalita P.K., Datta P. // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 3994. www.materialstoday.com/proceedings (5th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2016))
5. Simanjuntak F.M., Chandrasekaran S., Lin C.-C., Tseng T.-Y. // APL Mater. 2019. V. 7. 051108. <https://doi.org/10.1063/1.5092991>
6. Simanjuntak F.M., Chandrasekaran S., Lin C.-C., Tseng T.-Y. // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. Art. 327. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2743-7>
7. Aquí-Romero F., Willars-Rodríguez F.J., Chávez-Urbiola I.R., Ramírez-Bon R. // Semiconductor Sci. Technol. 2020. V. 35. № 2. P. 025012. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab5f2a>
8. Guoa Q., Zhanga Q., Wangb H., Zhao Z. // Cat. Commun. 2018. V. 103. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.09.010>
9. Wolanov Y., Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G. et al. // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 8769. <https://doi.org/10.1021/es4020629>
10. Bergs C., Simon P., Prots Y., Pich A. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 84777. <https://doi.org/10.1039/c6ra16009c>
11. Bergs C.T. Syntheses, Characterizations and Applications of Zinc Peroxide Nanoparticles. Dissertation, Aachen University, Deutschland, 2017. 146 p. <http://publications.rwth-aachen.de/record/696219/files/696219.pdf>
12. Verma S., Jain S.L. // Inorg. Chem. Front. 2014. V. 1. P. 534. <https://doi.org/10.1039/c3qi00092c>
13. Giannakoudakisa D.A., Florenta M., Wallacea R. et al. // App. Cat. B: Environ. 2018. V. 226. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.068>
14. Sunderland D.A., Binkley J.S. // Radiology. 1940. V. 35. № 5. P. 606. <https://doi.org/10.1148/35.5.606>
15. Sharma B., Singh N., Tandon R.P., Mahapatro A.K. // Adv. Materials Proceedings. 2017. V. 2. № 7. P. 440. <https://doi.org/10.5185/amp.2017/708>
16. Bergs C., Brück L., Rosencrantz R.R. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 38998. <https://doi.org/10.1039/c7ra06332i>
17. El-Shouny W.A., Moawad M.S., Haider A.S. et al. // Egypt. J. Bot. 2019. V. 59. № 3. P. 657. <https://doi.org/10.21608/ejbo.2019.7062.1277>
18. Lin L.-S., Wang J.-F., Song J. et al. // Theranostics. 2019. V. 9. № 24. P. 7200. <https://doi.org/10.7150/thno.39831>
19. Ahtzaz S., Nasir M., Shahzadi L. et al. // Materials Design. 2017. V. 132. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.023>
20. Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 116. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.042>
21. Aquí-Romero F., Willars-Rodríguez F.J., Chávez-Urbiola I.R., Ramírez-Bon R. // Semicond. Sci. Technol. 2020. V. 35. № 2. P. 025012. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab5f2a>
22. Morales-Mendoza J.E., Paraguay-Delgado F., Duarte Moller J.A. et al. // J. Nano Res. 2019. V. 56. P. 49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.56>
23. Sebök D., Szabó T., Dékány I. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 6953. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.020>
24. Pawar R.A., Shinde D.R., Tambade P.S. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 35. P. 16514. <https://doi.org/10.1080/1944.3994.2015.1079248>
25. Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B. // Chem. Eng. J. 2012. V. 185–186. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
26. Li X., Zhu G., Dou J. et al. // Ionics. 2019. V. 25. P. 5527. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03118-x>
27. George J.M., Antony A., Mathew B. // Microchim. Acta. 2018. V. 185. Art. 358. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2894-3>
28. Huang F., Zhu S., Wang F. et al. // Matter. 2020. V. 2. P. 1091. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.03.002>
29. Rahman F. // Opt. Eng. 2019. V. 58. № 1. P. 010901. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>
30. Paul S.K., Dutta H., Sarkar S. et al. // Food Rev. Int. 2019. V. 35. № 6. P. 505. <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1573828>
31. Yu X., Marks T.J., Facchetti A. // Nature Mater. 2016. V. 15. P. 383. <https://doi.org/10.1038/NMAT4599>
32. Воробьева О.А., Павинская А.А., Кочубейник А.В. и др. // Биорадикалы и антиоксиданты. 2019. Т. 6. № 2.
33. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. P. 1900368. <https://doi.org/10.1002/admi.201900368>
34. Chawla S., Uppal H., Yadav M. et al. // Ecotoxicology Environmental Safety. 2017. V. 135. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.017>
35. Rosenthal-Toib L., Zohar K., Alagem M., Tsur Y. // Chem. Eng. J. 2008. V. 136. P. 425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.071>

36. Sun M., Hao W., Wang C., Wang T. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 443. P. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.06.098>
37. Shames A.I., Lev O., Mikhaylov A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 20884.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04523>
38. Lindroos S., Leskelä M. // Int. J. Inorg. Mater. 2000. V. 2. P. 197.
39. Громилов С.А., Пирязев Д.А., Татарчук В.В. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 4. С. 611.
https://doi.org/10.26902/JSC_id71139
40. Tatarchuk V., Druzhinina I., Zaikovskii V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 3. P. 372. [Татарчук В.В., Дружинина И.А., Зайковский В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 359.]
<https://doi.org/10.1134/S00360236170030184>
41. Tatarchuk V.V., Druzhinina I.A., Maksimovskii E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1264. [Татарчук В.В., Дружинина И.А., Максимовский Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1140.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070219>
42. Tatarchuk V., Druzhinina I., Maksimovskii E., Gromilov S. // J. Coat. Technol. Res. 2021. V. 18. № 1. P. 205.
<https://doi.org/10.1007/s11998-020-00397-2>
43. Tatarchuk V., Druzhinina I., Zaikovskii V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. P. 66.
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4512-y>
44. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2815.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071>
45. Shaparenko N.O., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al. // Colloid J. 2019. V. 81. № 4. P. 478. [Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г. и др. // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 532.]
<https://doi.org/10.1134/S0023291219040153>
<https://doi.org/10.1134/S1061933X1904015X>
46. Wood A., Giersig M., Hilgendorff M. et al. // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. № 10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1071/CH03120>