

СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, Номер 10, 2022

Синтез и свойства неорганических соединений

- Особенности гликоль-цитратного синтеза высокодисперсного оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов 1359
- Синтез и свойства сложного танталата железа самария со структурой эшинита
А. В. Егорышева, О. Г. Эллерт, Е. Ф. Попова, Д. И. Кирдянкин, Р. Д. Светогоров, П. Е. Литвинова 1367
- Рост кристаллов и теплоемкость вольфрамата лития, замещенного молибденом
Н. И. Мацкевич, В. Н. Шлегель, В. Д. Григорьева, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус, А. Н. Семерикова, В. А. Кузнецов, А. Ю. Новиков 1373
- Синтез и исследование смешанных оксидов Si–Ti, модифицированных комплексами дибензо-18-краун-6 с катионами металлов
О. В. Федорова, А. Н. Мурашкевич, Е. С. Филатова, О. В. Корякова, М. С. Валова, А. О. Кравченко, А. И. Максимовских, Г. Л. Русинов 1379

Координационные соединения

- Синтез нового родакарборана [3,3-(1',5'-COD)-8-PrNH=C(Et)NH-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀]
М. Ю. Стогний, Е. В. Богданова, С. А. Ануфриев, И. Б. Сиваев 1390
- Комплексы меди(II) с 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислотой: синтез, строение, термические свойства и биологическая активность
К. А. Кошенкова, И. А. Луценко, Ю. В. Нелюбина, П. В. Примаков, Т. М. Алиев, О. Б. Беккер, А. В. Хорошилов, С. Н. Мантров, М. А. Кискин, И. Л. Еременко 1398
- Изучение процесса протонирования этилоксипроизводного клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$
И. Н. Клюкин, А. В. Колбунова, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. С. Кубасов, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1411
- Новые методы получения монофторпроизводного клозо-боратного аниона $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$: синтез, свойства и анализ реакционной способности
Н. К. Неумолотов, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, И. Н. Клюкин, А. С. Новиков, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1417

Теоретическая неорганическая химия

- Квантово-химическое моделирование отщепления молекулярного водорода от триаммиаката боргидрида магния
А. С. Зюбин, Т. С. Зюбина, О. В. Кравченко, М. В. Соловьев, В. П. Васильев, А. А. Зайцев, А. В. Шиховцев, Ю. А. Добровольский 1425
- Влияние деформации кручения на спин-орбитальное взаимодействие в металлических кремниевых нанотрубках
П. Н. Дьячков 1441

Физико-химический анализ неорганических систем

- Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы Li, K|F, Cl, CrO₄
М. А. Демина, Е. М. Егорова, И. К. Гаркушин, Е. О. Игнатьева 1446

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с некоторыми N- и N,N'-замещенными тиомочевинами в водном растворе
А. С. Саматов, И. В. Миронов, Г. З. Казиев, А. Г. Чередниченко, Э. Ф. Файзуллозода, А. Ф. Степнова 1453

Физико-химический анализ системы $MnTe-Ga_2Te_3-In_2Te_3$ и электропроводность $MnGaInTe_4$ на переменном токе
Ф. М. Мамедов, Н. Н. Нифтиев, Я. И. Джафаров, Д. М. Бабанлы, И. Б. Бахтиярлы, М. Б. Бабанлы 1459

Физические методы исследования

Магнетохимия и ЭПР андезита и габбро
Е. Н. Печенкина, Н. Н. Ефимов, П. Н. Васильев, Е. И. Бербекова, С. В. Фомичев, В. А. Крнев 1471

Неорганические материалы и наноматериалы

Влияние EuF_3 на термические и люминесцентные свойства стекол в системе $30BaZrF_6-70NaPO_3-xEuF_3$
Л. Н. Игнатьева, Ю. В. Марченко, В. А. Мащенко, А. Г. Мирочник, И. Г. Масленникова, В. К. Гончарук 1477

Влияние концентрации золя на основные характеристики аэрогелей оксида алюминия
Е. А. Страумал, И. О. Гожикова, С. Ю. Котцов, С. А. Лермонтов 1485

Влияние степени чистоты прекурсора SnI_2 на оптические свойства тонких пленок $CsSnI_3$ со структурой перовскита
М. В. Мاستрюков, А. Г. Сон, Е. В. Текшина, Л. А. Ваймугин, С. А. Козюхин, А. В. Егорышева, М. Н. Бреховских 1492

Формуемость, фазовый состав и микроструктура материалов на основе $TiC-(5-50 \text{ мас. } \%) NiCr$, полученных в условиях свободного СВС-сжатия
М. С. Антипов, П. М. Бажин, А. П. Чижиков, А. С. Константинов, А. М. Столин, Н. Ю. Хоменко 1498

Влияние сурьмы на реакцию диборида гафния с иридием
В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова, Д. А. Банных, А. Т. Титов 1505

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546

**ОСОБЕННОСТИ ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНОГО СИНТЕЗА
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА СОСТАВА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$** © 2022 г. Т. Л. Симоненко^а, *, Н. П. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 16.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Исследованы особенности процесса гликоль-цитратного синтеза высокодисперсного оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ при варьировании концентрации окислителя (нитрогруппы) и восстановителя (этиленгликоля) в составе реакционной системы, а также определено влияние данных параметров на термическое поведение, спектральные характеристики, фазовый состав и микроструктуру полученных нанопорошков. Показано, что предложенные условия синтеза позволяют снизить температуру формирования однофазных высокодисперсных оксидов заданного состава, перспективных в качестве катодных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: гликоль-цитратный синтез, нанопорошок, оксид лантана, оксид стронция, оксид кобальта, оксид железа, катод, LSCF, ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0044457X22600736**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, важным аспектом декарбонизации экономики является внедрение новых систем генерации “зеленой” энергии. На сегодняшний день все больше внимания уделяется развитию сектора энергетики, основанного на возобновляемых источниках энергии, а общемировое количество вырабатываемой ими электроэнергии неуклонно растет. В данном контексте необходимо выделить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), преобразующие химическую энергию топлива в электрическую посредством электрохимических реакций с высокой эффективностью и низким уровнем выбросов загрязняющих веществ [1–3]. ТОТЭ имеют перспективы применения как в условиях, требующих обеспечения электропитания портативных приборов [4–6], так и при создании мощных (рассчитанных на десятки мегаватт) стационарных установок выработки электроэнергии, способных обеспечивать электро- и теплоснабжение жилых строений и других объектов [7–11]. Твердооксидные топливные элементы характеризуются наиболее высокими рабочими температурами по сравнению с другими типами топливных элементов, что обуславливает их наибольший коэффициент преобразования топлива без потребности в дорогостоящих катализаторах платиновой группы [12, 13]. Однако высокие рабочие температуры ускоряют

процессы деградации конструкционных и функциональных элементов топливной ячейки, снижая тем самым ее мощность и рабочий ресурс. Обозначенная проблема приводит к увеличению стоимости итоговых устройств, а также к удорожанию производимой ими электроэнергии, что является основным фактором, сдерживающим процесс широкой коммерциализации технологий твердооксидных топливных элементов [14, 15]. В связи с этим сегодня значительные усилия ученых и исследователей направлены на снижение рабочей температуры топливных ячеек (до 400–650°C) и переход к среднетемпературным ТОТЭ, что в первую очередь требует создания материалов, которые по своим функциональным характеристикам (значениям электропроводности, уровню каталитической активности, химической устойчивости и т.д.) не уступали бы классическим высокотемпературным материалам [16–19]. Необходимо также учитывать, что снижение рабочих температур топливных ячеек может повлечь за собой возникновение поляризационных потерь со стороны катода, что негативно отразится на мощностных показателях итогового устройства [20–22]. Снизить влияние описанного эффекта можно посредством поиска новых и модификации существующих катодных материалов с высокой ионной и электронной проводимостью, а также электрокаталитической активностью в

Таблица 1. Отношения этиленгликоля и нитрата аммония к лимонной кислоте, используемые при синтезе порошков состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Номер эксперимента	$n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$	$n(\text{NH}_4\text{NO}_3)/n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$
1	2	0.33
2	2	0.50
3	3	0.33
4	3	0.50

среднетемпературном интервале. Одними из наиболее перспективных в данном ключе представляются материалы со структурой типа перовскита (с общей формулой ABO_3), которые благодаря возможности тонкого регулирования взаимосвязанных факторов в ряду состав—структура—свойства находят широкое применение не только в области альтернативной энергетики (при создании топливных элементов, литий-воздушных аккумуляторов, суперконденсаторов и фотовольтаических солнечных элементов), но также в области электро- и фотокатализа [23–27]. В настоящее время в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ активно исследуются смешанные проводники со структурой типа перовскита состава $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$), которые представляют собой альтернативу высокотемпературному катоду состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), который демонстрирует требуемый уровень проводимости при 1000°C [28–31]. Среди перечисленных среднетемпературных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) считается одним из наиболее многообещающих кандидатов на роль катода ТОТЭ, что обусловлено его высокой электронной/ионной проводимостью и каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода на его поверхности в широком диапазоне температур [32–35]. Среди наиболее распространенных подходов к синтезу оксидов сложного состава со структурой перовскита необходимо отметить группу методов сжигания: глицин-нитратный [36], цитрат-нитратный [37], а также гликоль-цитратный синтез [38]. Особенность данных подходов состоит в том, что они позволяют эффективно получать однофазные нанокристаллические материалы, в состав которых входят разные по своей химической природе элементы [39, 40]. Кроме того, важным преимуществом данных методов является возможность контроля интенсивности окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой формируются целевые продукты, за счет варьирования соотношения между органическими восстановителями (этиленгликоль, лимонная кислота) и окислителем (нитрогруппы). В свою очередь, это позволя-

ет снизить температуры формирования оксидов заданного состава, сохраняя их высокую дисперсность, что, как правило, положительно сказывается на функциональных характеристиках итоговых материалов.

Цель работы — исследование процесса гликоль-цитратного синтеза оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, а также изучение влияния концентрации окислителя и восстановителя в реакционной системе на физико-химические характеристики получаемых нанопорошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ проводили с помощью гликоль-цитратного метода в соответствии со следующей методикой: необходимые навески нитратов лантана, стронция и кобальта, а также хлорида железа растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Затем с целью замещения хлорид-ионов на нитрогруппы к полученному раствору солей добавляли концентрированную азотную кислоту и проводили термообработку реакционной системы при кипении в течение 30 мин. После этого при перемешивании по каплям добавляли концентрированный водный раствор гидрата аммиака ($\omega = 25\%$), доводя pH раствора до 5.5. Далее к полученной реакционной системе добавляли лимонную кислоту, этиленгликоль и нитрат аммония, а затем упаривали раствор до вязкого состояния. На следующем этапе с целью инициирования окислительно-восстановительной реакции и воспламенения реакционные системы подвергали термообработке при 300°C в течение 1 ч, а для удаления остаточного углерода формируемые порошки дополнительно прокаливали при 600°C (2 ч).

Для установления влияния концентрации окислителя и восстановителей на процесс синтеза, а также на фазовый состав и микроструктуру получаемого оксида была проведена серия экспериментов с различным соотношением лимонной кислоты, этиленгликолем и нитратом аммония в составе реакционных систем (табл. 1).

Синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ использовали для изучения процесса инициирования и окислительно-восстановительных реакций, протекающих при нагревании реакционных систем, а также для их трансформации с образованием оксидов заданного состава. Термический анализ проводили с помощью термоанализатора SDT Q-600 (TA Instruments), контролируемый нагрев осуществляли в Al_2O_3 -микротиглях в диапазоне температур 25– 1000°C со скоростью 10 град./мин в токе воздуха, скорость потока газа составляла 250 мл/мин. Масса исследуемых реакционных систем составляла 26–28 мг, а порошков, термообработанных при 300°C в течение 1 ч, — 6–9 мг.

С целью регистрации ИК-спектров пропускания порошков готовили соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые далее в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия. Спектральный анализ выполняли в интервале волновых чисел 350–4000 см⁻¹ (время накопления сигнала 15 с, разрешение 1 см⁻¹) с использованием ИК-фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (излучение CuK_α, λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА, диапазон 2θ = 15°–80°, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с).

Микроструктуру полученных оксидных порошков исследовали методами растровой (РЭМ; трехлучевая рабочая станция Carl Zeiss NVision 40, оснащенная энергодисперсионным микроскопическим анализатором Oxford Instruments X-MAX 80) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ; JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа изучен процесс инициирования окислительно-восстановительной реакции при нагревании реакционных систем в токе воздуха (рис. 1а, 1б). Как видно из соответствующих термограмм, для исследуемых систем наблюдаются две существенные ступени потери массы в интервалах температур 25–150 и 150–250°C. Третья ступень уменьшения массы в диапазоне 250–600°C является гораздо менее интенсивной. При этом низкотемпературная стадия снижения массы (Δm составляет ~50%) во всех случаях сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом в интервале 92–105°C и относится к испарению растворителя. Следует отметить, что для реакционной системы 2, характеризующейся наибольшей концентрацией окислителя (нитрат аммония) по отношению к восстановителям (лимонная кислота и этиленгликоль), скорость уменьшения массы на данном этапе является максимальной, а максимум теплового эффекта наиболее смещен в низкотемпературную область, находясь при 92°C. При последующем повышении температуры до 180°C для систем 1, 2 и 3 имеет место практически линейное падение массы, а в случае реакционной системы 4, которая содержит максимальное количество нитрата аммония и этиленгликоля, наблюдается более медленное снижение массы. При достижении температуры ~180°C во всех случаях происходит инициирование окислительно-восстановительной реакции и активное газовыделение, в результате чего для систем 1, 3 и 4 на-

блюдается резкая потеря массы (Δm находится в диапазоне 25–37%) практически с одинаковой скоростью. Термическое поведение реакционной системы 2 на данном этапе отличается меньшей скоростью снижения массы и минимальной величиной Δm . Из соответствующих кривых ДСК видно (рис. 1б), что воспламенение сопровождается выделением энергии с максимумом экзоэффекта для систем 1, 3 и 4 в узком интервале температур 199–201°C. Для реакционной системы 2 наблюдается смещение данного теплового эффекта в область более высоких температур (210°C), следует так же отметить существенное увеличение его интенсивности по сравнению с остальными системами. Последующий рост температуры до 600°C для систем 1, 3 и 4 сопровождается малоинтенсивным снижением массы, а для системы 2 характерна более заметная величина Δm (~3%). На данном этапе происходит окисление образовавшегося углерода, что подтверждается наличием слабого экзотермического эффекта с максимумом в области 400–450°C. Величина итоговой потери массы при нагревании реакционных систем до 1000°C находится в диапазоне 97.9–98.4%. Таким образом, результаты термического анализа исследуемых реакционных систем свидетельствуют о том, что основные химические превращения протекают при их нагревании до температуры ~250°C, а окисление образующегося углерода завершается до 600°C.

С использованием синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа изучено термическое поведение на воздухе порошков, полученных в результате термообработки реакционных систем при 300°C в течение 1 ч (рис. 1в, 1г). Так, при нагревании данных порошков до 1000°C наблюдаются четыре ступени потери массы, первая из которых (Δm составляет 1–2%) находится в интервале температур 25–300°C и связана с удалением сорбированных атмосферных газов и воды с поверхности порошков. Наиболее интенсивная ступень уменьшения массы (9–12%) находится в диапазоне 300–550°C и сопровождается экзотермическим эффектом, что свидетельствует об окислении остаточного углерода. Для порошка, полученного с использованием реакционной системы 3, на данном и других этапах наблюдается наибольшая величина Δm , что объясняется недостаточной концентрацией окислителя (в частности, нитрата аммония) для более полного окисления органических компонентов на стадии инициирования окислительно-восстановительной реакции и воспламенения. Дальнейшее нагревание приводит к потере массы порошками в узком интервале температур (550–580°C), сопровождающейся малоинтенсивным экзоэффектом, что, как и последующее постепенное уменьшение массы до температуры 1000°C, относится к окислению более устойчивых фракций остаточного углерода. По

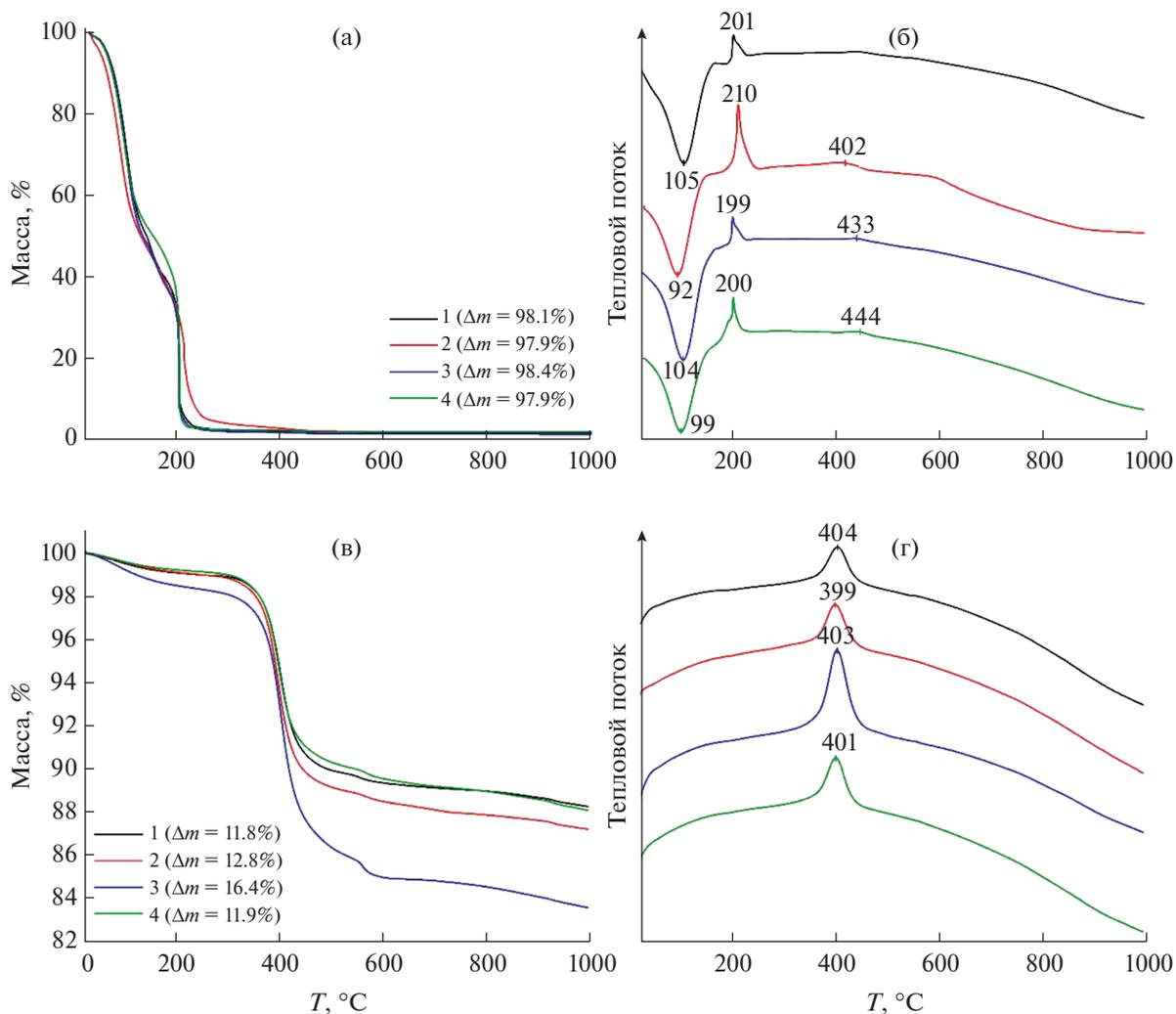


Рис. 1. Кривые ТГА (слева) и ДСК (справа) реакционных систем 1–4 после упаривания (а, б), а также порошков, образовавшихся после их термообработки при 300°C (в, г).

результатам термического анализа был определен режим дополнительной термообработки (600°C, 2 ч) соответствующих порошков с целью удаления остаточного углерода.

По данным ИК-фурье-спектроскопии (рис. 2), порошки, полученные в результате гликоль-цитратного синтеза и последующей дополнительной термообработки, имеют идентичный набор функциональных групп. Так, в спектрах порошков во всех случаях имеются интенсивные характеристические полосы поглощения с максимумами при 660 и 575 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей М–О, свидетельствующие о формировании целевых оксидов [41, 42]. Кроме того, видно, что после проведения дополнительной термообработки (600°C, 2 ч) практически исчезают полосы поглощения в интервале волновых чисел 1700–1530 см⁻¹, обусловленные колебаниями С–О-, С=О- и ОН-групп, что свидетельствует об

удалении остаточного углерода. Результаты ИК-спектроскопии также подтверждают отсутствие в составе полученных оксидных порошков примесей реагентов и побочных продуктов.

Исследование кристаллической структуры порошков, полученных в результате термообработки реакционных систем при 300°C (1 ч) и после удаления остаточного углерода (600°C, 2 ч), проводили с помощью РФА (рис. 3). Как видно из рентгенограмм, уже после инициирования окислительно-восстановительной реакции и термообработки при 300°C были получены целевые продукты, характеризующиеся кубической кристаллической структурой типа перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), которые не содержат каких-либо кристаллических примесей. Тем не менее, учитывая данные термического анализа, можно предположить наличие аморфного углерода в составе порошков после проведения первой стадии термо-

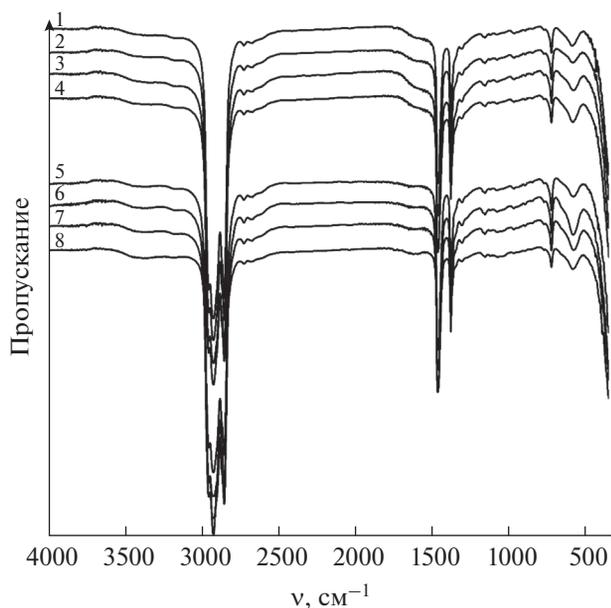


Рис. 2. ИК-спектры нанопорошков, полученных до (1–4) и после (5–8) удаления остаточного углерода.

обработки. Образец 3, содержащий максимальное в исследуемом концентрационном ряду количество восстановителя (этиленгликоля), характеризуется минимальным средним размером области когерентного рассеяния (ОКР) ~ 26 нм. Данный факт может быть связан с образованием наибольшего количества остаточного углерода в ходе окислительно-восстановительной реакции, препятствующего активному укрупнению оксидных частиц. Образцы 1 и 4 характеризуются средним размером ОКР порядка 27 и 29 нм, тогда как в случае образца 2, содержащего максимальное количество окислителя, наблюдается наибольшее значение среднего размера ОКР (~ 30 нм), что, вероятно, обусловлено наиболее интенсивным выделением энергии в ходе воспламенения реакционной системы. Проведение дополнительной термообработки при 600°C не привело к изменению типа кристаллической структуры полученных порошков, а также практически не повлияло на средний размер ОКР.

С использованием растровой электронной микроскопии изучена микроструктура полученных оксидных порошков состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 4). Как видно из микрофотографий, порошки имеют традиционную для продуктов гликоль-цитратного синтеза вспененную морфологию и состоят из агломератов в виде пленок сложной формы толщиной от десятков нанометров до нескольких микрометров. При этом внутренний объем оксидных пленок представляет собой высокопористый материал, состоящий из частиц размером 20–30 нм, а их внешняя поверхность за-

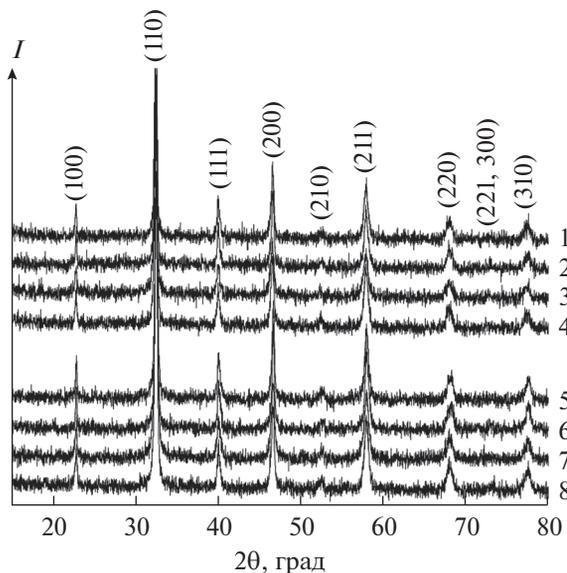


Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных до (1–4) и после (5–8) удаления остаточного углерода.

метно отличается по своей микроструктуре и характеризуется высокой плотностью. Толщина плотной приповерхностной области агломератов, как правило, не зависит от особенностей их внутренней микроструктуры и варьируется в диапазоне 15–20 нм. Полученные данные позволили определить, что в результате вспенивания и воспламенения реакционной системы 1 с минимальной концентрацией нитрата аммония и этиленгликоля формируются оксидные пленки с наименьшей толщиной. В случае одновременного увеличения содержания окислителя (NH_4NO_3) и одного из восстановителей ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) продукт гликоль-цитратного синтеза состоит из оксидных пленок наибольшей толщины. Таким образом, характер микроструктуры оксидного порошка существенно зависит от состава реакционной системы, что позволяет путем варьирования концентрации окислителя и восстановителя контролировать и прогнозировать особенности морфологии, дисперсность, удельную площадь поверхности и, соответственно, функциональные свойства получаемого материала. Результаты проведенного рентгеноспектрального элементного микроанализа подтвердили соответствие химического состава исследуемых порошков заданному.

Для более детального определения характера морфологии агломератов, размера и формы оксидных частиц полученные материалы были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Как видно из микрофотографий, для всех порошков оксидные агломераты представляют собой пленки сложной формы, что согласуется с данными РЭМ. При этом подтверждено, что агломераты состоят из частиц разме-

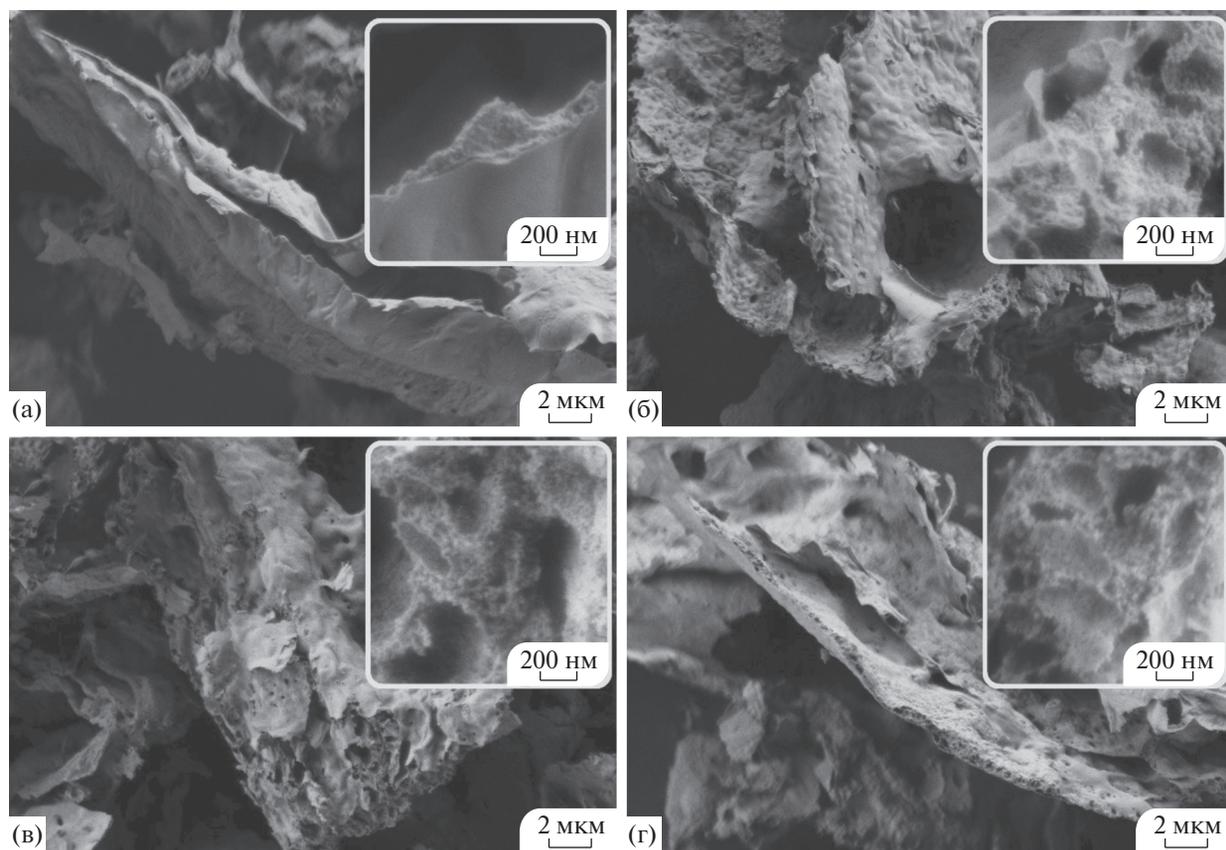


Рис. 4. Микроструктура оксидов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (а – 1, б – 2, в – 3, г – 4) после термообработки на воздухе при 600°C (по данным РЭМ).

ром около 20–30 нм. С учетом ранее приведенных результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что наблюдаемые оксидные частицы в основном монокристаллические. Кроме того, исследуемые оксидные пленки состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ являются пористыми, а размер пор находится на уровне до 10 нм. По данным электронной микроскопии, оксидные порошки не содержат примесей, отличающихся от основного продукта по своей микроструктуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса синтеза высокодисперсного оксида состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ с помощью гликоль-цитратного метода, в том числе определено влияние концентрации окислителя и восстановителей на интенсивность окислительно-восстановительной реакции при нагревании реакционной системы, дисперсность и микроструктурные особенности получаемых продуктов. Показано, что предложенные условия синтеза позволяют получать высокодисперсные порошки (средний размер ОКР 26–30 нм) заданного состава при более низкой температуре по сравнению с указанной в литературных источ-

никах. Установлено, что оксидные порошки после удаления остаточного углерода (600°C , 2 ч) являются однофазными и не содержат примесных включений. С применением синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа изучены особенности протекания окислительно-восстановительной реакции формирования оксидов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации нитрата аммония и этиленгликоля, в частности, повышение концентрации окислителя приводит к значительному росту интенсивности выделения энергии в ходе реакции, что ведет к увеличению среднего размера ОКР, тогда как увеличение содержания этиленгликоля способствует повышению количества остаточного углерода, сдерживающего рост данного параметра. Полученные с помощью комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа результаты свидетельствуют о высокой перспективности предложенного метода синтеза при формировании компонентов функциональных чернил для аддитивного формирования планарных катодных материалов в качестве компонентов среднетемпературных ТОТЭ.

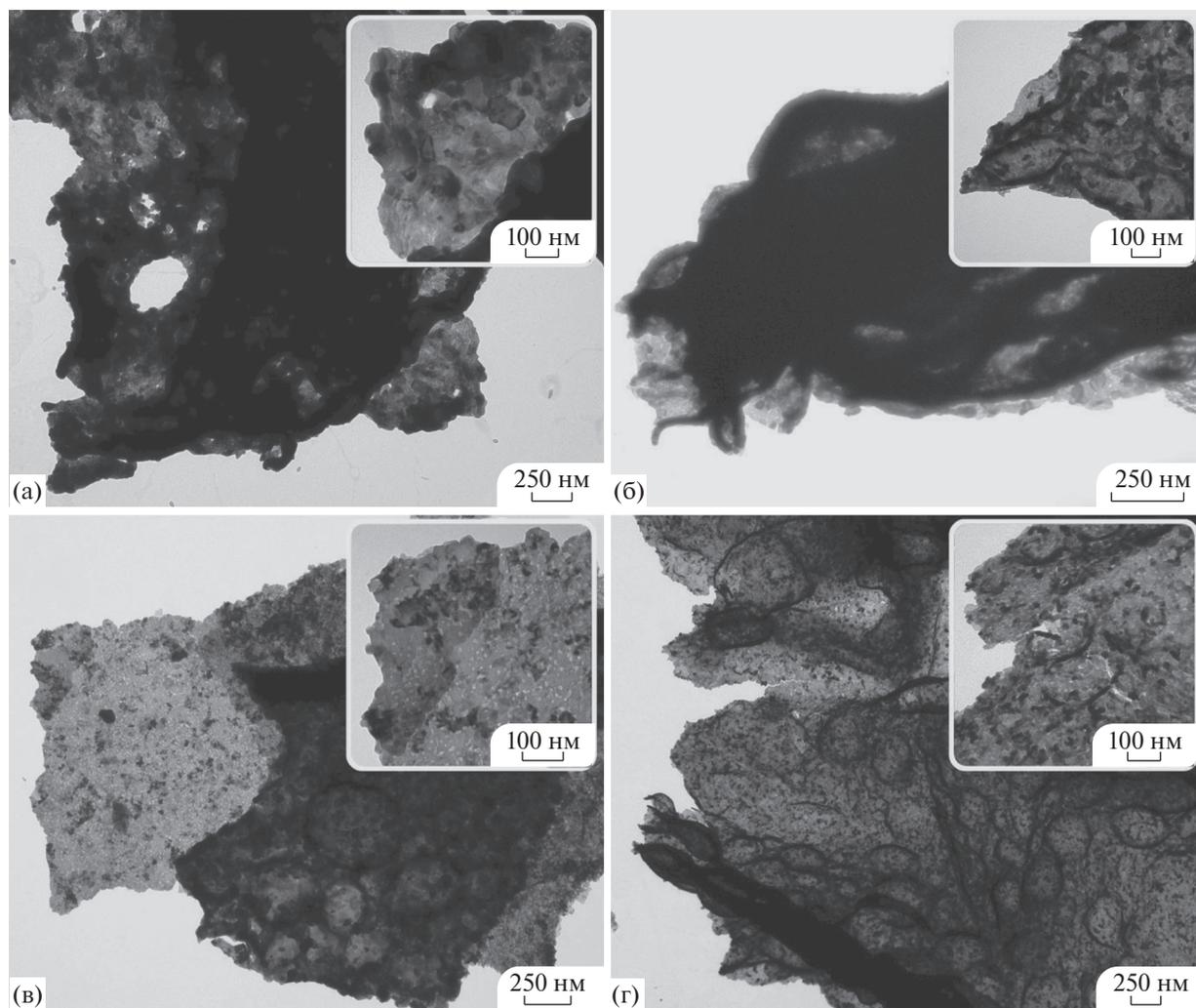


Рис. 5. Микроструктура оксидов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (а – 1, б – 2, в – 3, г – 4) после термообработки на воздухе при 600°C (по данным ПЭМ).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00288, <https://rscf.ru/project/21-73-00288/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sazali N., Salleh W.N.W., Jamaludin A.S. et al.* // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 5.
2. *Kuterbekov K.A., Nikonov A.V., Bekmyrza K.Z. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 7. P. 1059. <https://doi.org/10.3390/nano12071059>
3. *Ponomareva A.A., Ivanova A.G., Shilova O.A. et al.* // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1087659616010120>
4. *Zhou J., Wang Z., Han M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 6. P. 4109. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.049>
5. *Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M., Robinson C.R. et al.* // J. Power Sources. 2009. V. 193. № 2. P. 797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.060>
6. *Ding J., Liu J., Feng Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 13. P. 7649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.145>
7. *Minh N.Q.* // J. Korean Ceram. Soc. 2010. V. 47. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.1.001>
8. *Al-Khori K., Bicer Y., Boulfrad S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 56. P. 29604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.016>
9. *McConnell V.P.* // Fuel Cells Bull. 2007. V. 2007. № 9. P. 12. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(07\)70368-1](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(07)70368-1)

10. *Sghaier S.F., Khir T., Ben Brahim A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 6. P. 3542.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.216>
11. *Mehrpooya M., Ghorbani B., Abedi H.* // Energy Convers. Manag. 2020. V. 206. P. 112467.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112467>
12. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
13. *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>
14. *Yokokawa H., Tu H., Iwanschitz B. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 182. № 2. P. 400.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.016>
15. *Jang I., Kim S., Kim C. et al.* // J. Power Sources. 2018. V. 392. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.106>
16. *Lee Y.H., Ren H., Wu E.A. et al.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 5. P. 2943.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02344>
17. *Ni N., Cooper S.J., Williams R. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 27. P. 17360.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b05290>
18. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 314.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>
19. *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>
20. *Zhang X., Zhang W., Zhang L. et al.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 258. P. 1096.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.163>
21. *Simner S., Bonnett J., Canfield N. et al.* // J. Power Sources. 2003. V. 113. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00455-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00455-X)
22. *Venezia E., Viviani M., Presto S. et al.* // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 4. P. 654.
<https://doi.org/10.3390/nano9040654>
23. *Cheng J., Jiang Y., Zhang M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 16. P. 10227.
<https://doi.org/10.1039/C7CP00110J>
24. *Cheng J., Jiang Y., Zou L. et al.* // ChemistryOpen. 2019. V. 8. № 2. P. 206.
<https://doi.org/10.1002/open.201800247>
25. *Tezsevin I., Van De Sanden M.C.M., Er S.* // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 17. P. 4160.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00827>
26. *Monama G.R., Ramohlola K.E., Iwuoha E.I. et al.* // Results Chem. 2022. V. 4. P. 100321.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100321>
27. *Yang Q., Niu X., Zhu Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2022. V. 432. P. 128686.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128686>
28. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 662.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050193>
29. *Li Z., Toshiyuki M., Auchterlonie G.J. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2011. P. 2772.
30. *Develos-Bagarinao K., Ishiyama T., Kishimoto H. et al.* // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 3979.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-24255-w>
31. *Zuo X., Chen Z., Guan C. et al.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. № 10. P. 2267.
<https://doi.org/10.3390/ma13102267>
32. *Wang C.C., Gholizadeh M., Hou B. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09239H>
33. *Qiu P., Yang X., Zou L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 26. P. Acsami.0c01962.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c01962>
34. *Marinha D., Dessemond L., Cronin J.S. et al.* // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 24. P. 5340.
<https://doi.org/10.1021/cm2016998>
35. *Zhang W., Wang H., Guan K. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 30. P. 26830.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b06668>
36. *Muhammed Ali S.A., Anwar M., Somalu M.R. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 5. P. 4647.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.136>
37. *Zhou G.-H., Fu X.-Z., Luo J.-L. et al.* // Mater. Technol. 2013. V. 28. № 1–2. P. 3.
<https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000035>
38. *Chrzan A., Karczewski J., Gazda M. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. № 6. P. 1807.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2815-x>
39. *Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1452.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120232>
40. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 477.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621040203>
41. *Thuy N.T., Minh D. Le* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 2012. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2012/380306>
42. *Hussain M., Muneer M., Abbas G. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 18208.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.143>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ТАНТАЛАТА ЖЕЛЕЗА САМАРИЯ
СО СТРУКТУРОЙ ЭШИНИТА© 2022 г. А. В. Егорышева^а, *, О. Г. Эллерт^а, Е. Ф. Попова^а,
Д. И. Кирдянкин^а, Р. Д. Светогоров^б, П. Е. Литвинова^{б, с}^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Синтезировано неизвестное ранее соединение $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ и по данным дифракции синхротронного излучения методом Ритвельда рассчитана его структура. Показано, что $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ относится к структурному типу эшинита (пр. гр. *Pnma*), исследованы его магнитные свойства и установлено, что соединение $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ парамагнитно.

Ключевые слова: $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22100373

ВВЕДЕНИЕ

Минералы со структурой типа эшинита и эвксенита широко распространены в природе в составе обогащенного редкоземельными элементами (РЗЭ) гранитного пегматита [1]. Эшинит и эвксенит имеют общую формулу AB_2O_6 , где А – РЗЭ, Y, Th, U и Ca, а В – Ti, Nb и Ta. Оба минерала являются орторомбическими, но эшинит кристаллизуется в пр. гр. *Pnma*, тогда как эвксенит имеет структуру с пр. гр. *Pbcn*. При этом для соединений с А-катионом большего радиуса характерен структурный тип эшинита. В структурном типе эвксенита реализуются соединения с меньшим радиусом А-катиона.

Интерес к соединениям этих структурных типов изначально был связан с их высокой емкостью по отношению к различным крупным катионам, таким как редкоземельные элементы и актиноиды [2]. Содержание РЗЭ и актиноидов в природных эшините и эвксените составляет не менее 40 мас. % в зависимости от их химического состава. Поэтому соединения данных структурных типов были предложены в качестве матриц для захоронения высокорadioактивных отходов [2].

Среди синтетических аналогов этих соединений на сегодняшний день наиболее изучены сложные титанаты РЗЭ и Y – LnTiMO_6 , где Ln – трехвалентный лантаноид или иттрий, а М – Nb или Ta [3, 4]. Ниобаты LnTiNbO_6 впервые были

синтезированы в 1962 г. [3], а танталаты LnTiTaO_6 – в 1974 г. [4]. Многочисленные исследования структуры этих фаз показали [4], что морфотропный переход между эшинитом и эвксенитом лежит между Dy и Ho. Основное отличие структур состоит в том, что в эшините ион РЗЭ локализован в туннеле из сопряженных (Ti/M) O_6 -октаэдров, а в эвксените он находится между двумя плотноупакованными слоями, сформированными из этих октаэдров. Данные соединения уже рекомендовали себя как перспективные диэлектрические материалы [5–9] и люминофоры [10–13].

Другое известное семейство соединений – ряд RMWO_6 ($\text{M}^{3+} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{R}$ – лантаноид и Y), структура которого является производной от эшинита. Благодаря упорядочению ионов M^{3+} и W^{6+} эти соединения кристаллизуются в орторомбической сингонии в полярной пр. гр. *Pn2₁a* [14]. Особый интерес представляют сложные вольфраматы железа RFeWO_6 , в которых наблюдаются изменения сегнетоэлектрической поляризации при температурах магнитного упорядочения, что позволяет отнести эти полярные магниты к классу мультиферроиков [15–18].

Таким образом, круг синтетических соединений со структурами эшинита и эвксенита весьма ограничен, несмотря на очевидно высокую изоморфную емкость данных структурных типов.

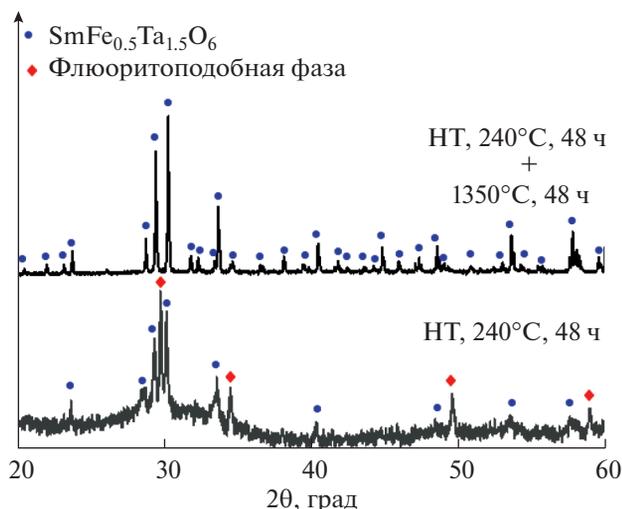


Рис. 1. Дифрактограммы образца после гидротермальной обработки (НТ) и последующего отжига.

В настоящей работе синтезирована новая фаза $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой эшинита, уточнена ее структура и изучены магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чистотой не ниже 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.), TaCl_5 (х. ч.), NH_4OH (ос. ч.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (х. ч.). Предварительно все твердые реагенты проверяли на соответствие заявленного состава методом гравиметрического анализа.

Синтез $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ проводили двумя способами. Первый способ, соответствующий ранее разработанной для $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ методике синтеза [19, 20], основан на методе обратного соосаждения аммиаком из спиртовых растворов нитратов самария, железа(III) и хлорида тантала с последующим высокотемпературным отжигом. Однако данный метод не позволяет получить чистый образец. Во всех синтезированных образцах независимо от температуры и продолжительности синтеза присутствовала примесь SmTa_3O_9 . Поэтому была разработана новая методика синтеза $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ с предварительной обработкой прекурсоров в гидротермальных условиях.

Навески нитратов, взятые в стехиометрическом отношении из расчета на 0.1 г конечного продукта, растворяли в 2 мл этанола и смешивали с 2 мл раствора $\text{TaCl}_5(\text{EtOH})$ ($C_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 63.57$ г/л). Далее спиртовой раствором солей осаждали концентрированным раствором аммиака (25%, 8 мл). Полученную суспензию вымешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке, после чего переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкла-

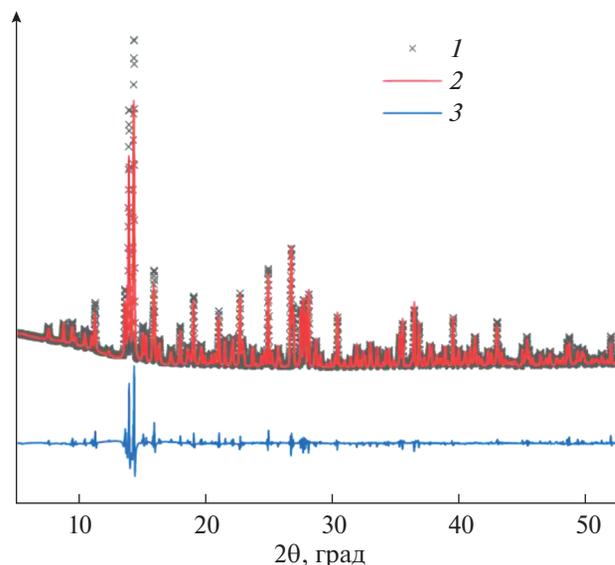


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$: 1 – эксперимент, 2 – расчет, 3 – разностная кривая.

дышем ($V = 20$ мл) и выдерживали при 240°C в течение 48 ч. После гидротермальной обработки осадок центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и сушили 24 ч при 50°C .

Рентгенофазовый анализ полученного порошка показал наряду с целевой фазой $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ наличие флюоритоподобной примеси, поэтому порошок дополнительно отжигали в алундовом тигле при 1350°C в течение 48 ч (рис. 1). По окончании синтеза образец имел оранжевый цвет.

Исследование свойств. Определение фазового состава образцов осуществляли методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, Lynxeye детектор). Регистрацию проводили в диапазоне углов 2θ от 20° до 60° с шагом 0.02° и временем накопления 0.4 с/шаг.

Структурный анализ проводили методом Ритвельда на основе данных порошковой рентгеновской дифракции на станции РСА Курчатовского источника синхротронного излучения, оснащенной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165. Данные регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5° до 53° на длине волны $\lambda = 0.74 \text{ \AA}$ при комнатной температуре в геометрии пропускания. Подробное описание условий регистрации и расчета приведено в работе [21].

Магнитные свойства $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ исследовали на автоматизированном комплексе PPMS-9 фирмы Quantum Design для изучения физических свойств материалов с опцией измерения АС- и ДС-намагниченности с внешним магнитным по-

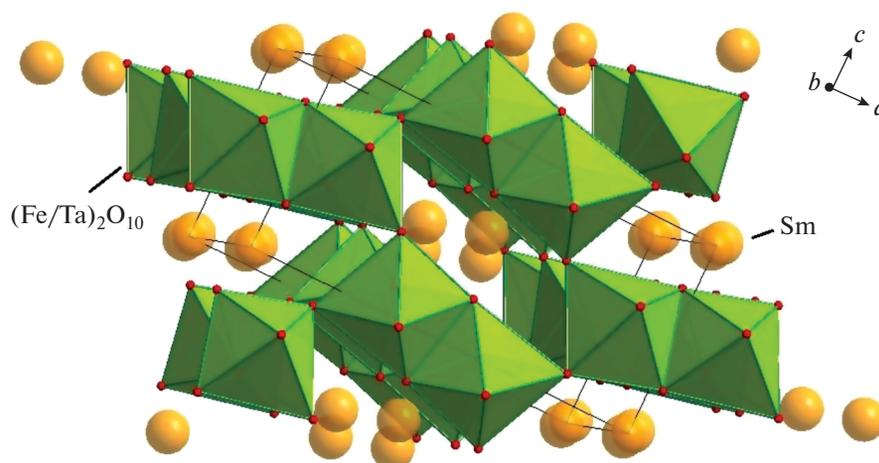

 Рис. 3. Структура $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$.

Таблица 1. Структурные параметры $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$, рассчитанные по данным дифракции рентгеновского синхротронного излучения

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{Sm}_{0.95}\text{Fe}_{0.56}\text{Ta}_{1.44}\text{O}_6$
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>Pnma</i>
a , Å	11.1011(2)
b , Å	7.50482(17)
c , Å	5.32986(12)
V , Å ³	593.63(3)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	7.2272
μ , мм ⁻¹	45.09
GOOF	2.27
wR_2	0.0430
R_p	0.0464
R_{wp}	0.0757

лем до 5 Т в интервале температур 2.3–300 К. Измерения в магнитном поле $H = 100$ Э проводили в режимах охлаждения (FC) и в нулевом поле (ZFC).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом Ритвельда рассчитана структура $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ и подтверждено ее отнесение к орторомбической пр. гр. *Pnma* (рис. 2). Структурные параметры $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$, рассчитанные по данным дифракции рентгеновского синхротронного излучения, а также координаты атомов приведены в табл. 1 и 2.

Трехмерный каркас структуры $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ образован димерами $(\text{Fe}/\text{Ta})_2\text{O}_{10}$, состоящими из соединенных по ребру искаженных октаэдров $(\text{Fe}/\text{Ta})\text{O}_6$ (рис. 3). Сопряженные по вершинам $(\text{Fe}/\text{Ta})_2\text{O}_{10}$ -группы образуют бесконечную сеть в плоскости ac . Причем два различных $(\text{Fe}/\text{Ta})_2\text{O}_{10}$ -димера имеют только одну общую вершину. В направлении оси b димеры $(\text{Fe}/\text{Ta})_2\text{O}_{10}$ расположе-

Таблица 2. Координаты атомов $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$

Атом	x/a	y/b	z/c	Осс.	U_{iso}
Sm(1)	0.04377(18)	0.25	0.0434(5)	0.95(2)	0.0003(7)
Ta(1)	0.35707(12)	0.0063(2)	0.0430(2)	0.72(3)	0.0019(5)
Fe(1)	0.35707(12)	0.0063(2)	0.0430(2)	0.28(3)	0.0019(5)
O(1)	0.382(2)	0.25	0.163(4)	1	0
O(2)	0.138(2)	0.25	0.447(5)	1	0.008(6)
O(3)	0.2982(14)	0.565(2)	0.380(3)	1	0.009(7)
O(4)	0.0252(14)	0.538(2)	0.255(3)	1	0

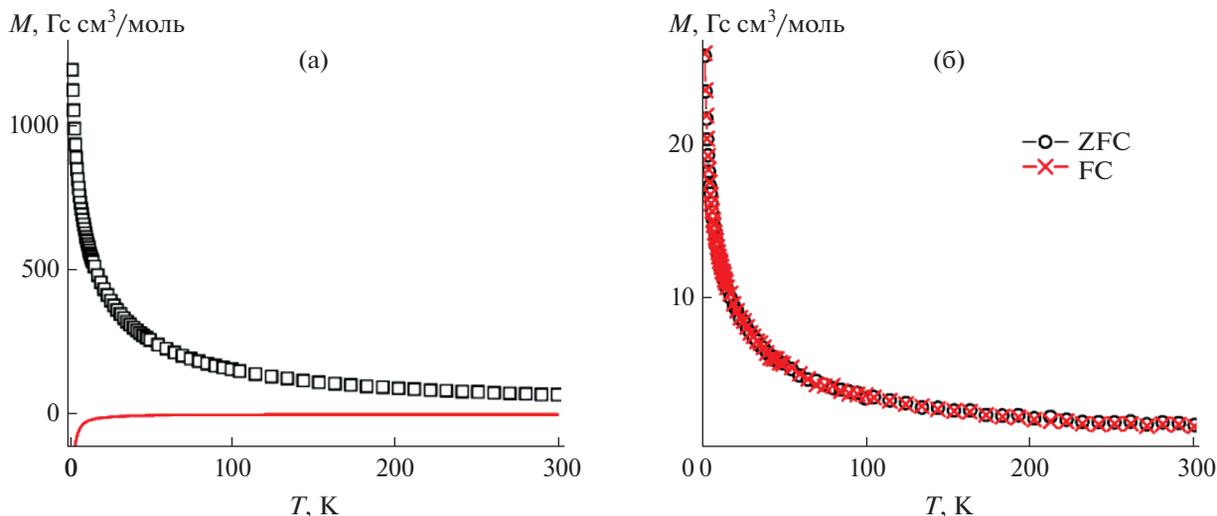


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в поле 5000 Э. Внизу приведена дифференциальная кривая (а). Намагниченность $M(T)$, измеренная в режиме ZFC-FC в слабом магнитном поле 100 Э (б).

ны один под другим и соединяются через две общие вершины. При этом в направлении оси b формируются туннели, в которых занимают позиции катионы Sm^{3+} .

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в сильном магнитном поле $H = 5000$ Э для $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ представлены на рис. 4. На кривых отсутствуют какие-либо особенности во всем изученном интервале температур, что характерно для парамагнетиков. Измерения в переменном поле для $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ также не выявили никаких переходов (рис. 5).

Магнитные параметры $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ рассчитывали по температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (рис. 6). Поскольку для редкоземельного иона Sm^{3+} ($4f^6$, $\mu = 0.84 \mu_B$) характерны большие значения температурно-независимого парамагнетизма χ_0 [22], расчеты осуществляли в рамках модифицированного закона Кюри–Вейса: $\chi = C/(T - \Theta) + \chi_0$, где C – константа Кюри, Θ – температура Вейса, χ_0 – температурно-независимый парамагнетизм. Результаты приближения приведены в табл. 3. Температура Вейса $\Theta = -14$ К для $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ мала и отрицательна, это свидетельствует о возможном

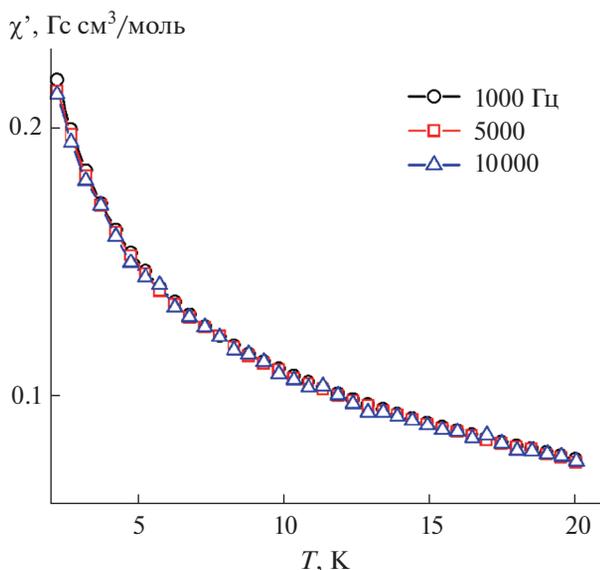


Рис. 5. Действительная часть магнитной восприимчивости $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$.

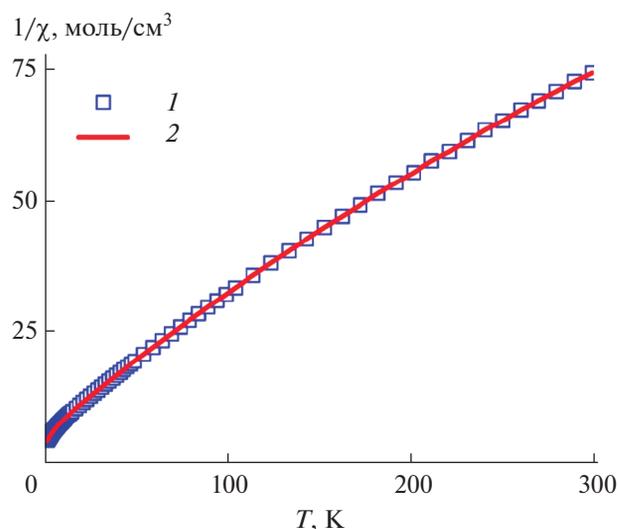


Рис. 6. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Таблица 3. Теоретические и расчетные магнитные моменты ($\mu_{\text{теор}}$, $\mu_{\text{эф}}$), температура Вейса (Θ), температурно-независимый парамагнетизм (χ_0) для $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$

Параметр	Θ , К	$\mu_{\text{теор}}/\mu_B$	$\mu_{\text{эф}}/\mu_B$	χ_0 , см ³ /моль
$\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$	-14.7(2)	6.03	5.03(1)	0.00344(8)

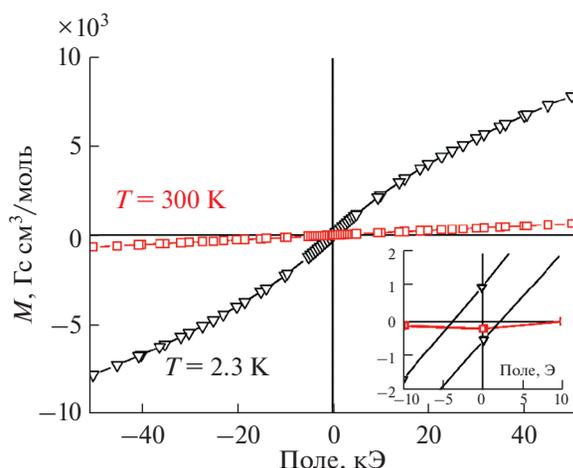


Рис. 7. Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ для $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ при $T = 300$ и 2.3 К. На вставке показана $M(H)$ в малых полях.

присутствии небольшого количества антиферромагнитно взаимодействующих ионов в образце. Величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}} = 5.03\mu_B$ немного занижена по сравнению с теоретическим значением $\mu_{\text{теор}} = [2(\mu_{\text{Sm}})^2 + (\mu_{\text{Fe}})^2]^{1/2} = 6.03\mu_B$ для этого сложного оксида. Значительная величина $\chi_0 = 0.00344\text{ см}^3/\text{моль}$ свидетельствует о его существенном вкладе в общую намагниченность.

Полевые зависимости $M(H)$ при $T = 300$ и 2.3 К также являются типичными для парамагнетиков. На зависимости $M(H)$ при температуре 2.3 К наблюдается большая намагниченность без насыщения моментов (рис. 7) и гистерезис с коэрцитивной силой ~ 4 Э. Эти данные подтверждают отсутствие дальнего магнитного порядка в $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза нового соединения – $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$, относящегося к структурному типу эшинита. Рассчитана его структура и изучены магнитные свойства. Синтез данного соединения расширяет узкий круг известных синтетических фаз со структурой эшинита и показывает перспективность получения новых соединений путем гетеровалентного замещения.

Структурные данные $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ депонированы в Кембриджском банке структурных дан-

ных (CCDC № 2174416). Их можно получить по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ercit T.S.* // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1291. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1291>
2. *Gong W.L., Ewing R.C., Wang L. et al.* // MRS Proceed. 1995. V. 412. P. 377. <https://doi.org/10.1557/PROC-412-377>
3. *Котков А.И., Белопольский М.П., Чернорук С.Г. и др.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. С. 687.
4. *Thorogood G.J., Avdeev M., Kennedy B.J.* // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 1263. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.036>
5. *Sebastian M.T., Ratheesh R., Sreemoolanathan H. et al.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. P. 1279. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00095-0)
6. *Lei Y., Reaney I.M., Liu Y.C. et al.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 197–198. P. 285. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.285>
7. *Zhang J., Zuo R.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 5249. <https://doi.org/10.1111/jace.15077>
8. *John F., Solomon S.* // Phys. Lett. A. 2020. V. 384. P. 126731. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126731>
9. *John F., Solomon S.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2022. V. 58. P. 29. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00664-4>
10. *Hirano M., Iwata T., Komaki K. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. P. 875. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20124>
11. *Ma Q., Zhang A., Lu M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 12693. <https://doi.org/10.1021/jp0739162>

12. *Hirano M., Sakurai M., Makino H.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2020. V. 129. P. 432.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.21036>
13. *Su L., Fan X., Liu Y. et al.* // *Opt. Mater.* 2019. V. 98. P. 109403.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109403>
14. *Salmon R., Baudry H., Grannec J. et al.* // *Rev. Chim. Miner.* 1974. V. 11. P. 71.
15. *Jahnberg L.* // *Acta Chem. Scand.* 1963. V. 17. P. 2548.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.17-2548>
16. *Ghara S., Suard E., Fauth F. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 224416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224416>
17. *Yanda P., Mishra S., Sundaresan A.* // *Phys. Rev. Mater.* 2021. V. 5. P. 074406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.074406>
18. *Dhital C., Dally R.L., Pham D. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 544. P. 168725.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168725>
19. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1342.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110056>
20. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S003602362111005X>
21. *Ellert O.G., Egorysheva A.V., Golodukhina S.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 2397.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3359-0>
22. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2021. V. 161. P. 106565.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565>

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 544.33+546.6

**РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА ЛИТИЯ,
ЗАМЕЩЕННОГО МОЛИБДЕНОМ**© 2022 г. Н. И. Мацкевич^{а, *}, В. Н. Шлегель^а, В. Д. Григорьева^а, Д. А. Самошкин^{а, б},
С. В. Станкус^б, А. Н. Семерикова^а, В. А. Кузнецов^а, А. Ю. Новиков^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия^бИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Низкоградиентным методом Чохральского выращены монокристаллы вольфрамата лития с содержанием молибдена 10 и 15 мол. %. Показано, что монокристаллы имеют структуру фенакита (пр. гр. $R\bar{3}$). Теплоемкость монокристалла $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурных интервалах 190–370 и 320–970 К. Теплоемкость в интервале температур 190–970 К хорошо описывается уравнением: $C_p = 37.95541 + 0.42875T - 4.87201 \times 10^{-4}T^2 + 2.15184 \times 10^{-7}T^3$ (Дж/(К моль)). Установлено, что для монокристалла $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ отсутствуют фазовые переходы во всем исследуемом интервале температур. Это делает данный монокристалл перспективным для поиска редких событий, таких как двойной безнейтринный β -распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах.

Ключевые слова: оксид молибдена, оксид вольфрама, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X22100579

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы молибдатов и вольфрамовых различных металлов являются перспективными материалами для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений, используемых в медицине, физике высоких энергий, оптоэлектронике и др. [1–10]. Оптические и люминесцентные характеристики молибдатов и вольфрамовых заметно отличаются в зависимости от используемого катиона. Одним из существенных недостатков кристаллов молибдатов и вольфрамовых является наличие радиоактивных изотопов катионов, из-за которых кристалл при регистрации редких событий дает постоянный неустраняемый фон. В этой связи наиболее интересно исследовать кристаллы, которые не содержат долгоживущих радиоактивных изотопов, мешающих регистрации редких событий, например молибдаты и вольфраматы лития, принадлежащие к структурному типу фенакита Be_2SiO_4 . Материалы на основе таких соединений позволяют сконструировать устройство, способное и генерировать редкие события, и регистрировать их. Например, эти монокристаллы широко используются для решения одной из важнейших задач современной физики эле-

ментарных частиц – регистрации безнейтринного двойного β -распада, а также упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах. В 2017 г. получила старт программа BASKET, цель которой – разработка криогенных болометров, пригодных для обнаружения и измерения упругого когерентного рассеяния нейтрино. В качестве таких болометров подходят сцинтилляционные кристаллы, содержащие тяжелые элементы, например вольфрам и молибден, а также литий для уменьшения радиоактивного фона.

Однако, по данным [1, 5], получение кристаллов незамещенного Li_2WO_4 методом Чохральского прямой кристаллизацией из расплава со стехиометрическими количествами исходных веществ невозможно из-за фазового перехода шпинель–фенакит (583 К) [11], происходящего при охлаждении кристалла, после которого происходит сильное расширение, приводящее к разрушению кристалла. В попытках решить эту проблему исследователи стали использовать систему Li_2MoO_4 – Li_2WO_4 [1, 5]. Выбор молибдена в качестве добавки обусловлен сходными свойствами вольфрамовых и молибдатов, а также одинаковой фенакитовой структурой. По некоторым

данным, в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$ при содержании >5 мол. % молибдена фенакитная структура стабилизируется. Поэтому задача роста кристаллов $\text{Li}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ с составом, близким к Li_2WO_4 , и структурой фенакита является актуальной и важной.

В настоящей работе низкоградиентным методом Чохральского были выращены кристаллы вольфрамата лития с содержанием молибдена 10 и 15 мол. %, выполнено их исследование и измерена теплоемкость монокристалла вольфрамата лития с содержанием молибдена 15 мол. %. В литературе отсутствует информация о свойствах кристаллов с таким составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

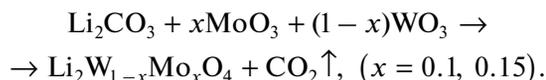
Рост монокристаллов вольфрамата лития, замещенного 10 и 15 мол. % молибдена ($\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, $x = 0.1, 0.15$), проводили низкоградиентным методом Чохральского с весовым контролем, разработанным в ИНХ СО РАН [12–14]. Исходными реагентами служили карбонат лития Li_2CO_3 (ос. ч. 15-2, ТУ 609 589-77, Новосибирский завод редких металлов) и прошедшие глубокую очистку в ИНХ СО РАН оксиды вольфрама WO_3 и молибдена MoO_3 . Очистку проводили по методикам, представленным в работах [15, 16].

Качество и состав исходных материалов имеют огромное значение при выращивании низкофононовых сцинтилляционных кристаллов. Содержание радиоактивных примесей в веществах, как правило, не приводится в сертификатах на них. По этой причине не все вещества можно использовать для выращивания низкофононовых кристаллов. Почти всегда требуется предварительная химическая подготовка исходного материала и вспомогательных веществ для удаления основной массы примесей. Очистка исходных реагентов от примесей, особенно радиоактивных Ra, Th и ^{40}K , необходимо для получения вольфраматов лития с хорошими оптическими характеристиками.

Очистку карбоната лития проводили путем растворения порошка Li_2CO_3 в муравьиной кислоте, кристаллизации полученного формиата лития и осаждения карбоната лития раствором карбоната аммония. Для получения высокоочищенного WO_3 применяли перекристаллизацию метавольфрамата аммония, полученного термолизом твердого паравольфрамата аммония. Очистка оксида молибдена от многих примесей возможна разными способами, в том числе вакуумной возгонкой. Вакуумную возгонку MoO_3 с исходным содержанием примесей не более 10 ppm проводили в кварцевом реакторе при температуре 873 К и пониженном давлении со скоростью 50 г/ч. За две операции возгонки содержание многих примесей в очищенном образце снижалось до уровня

<1 ppm, кроме содержания примесей Ca, Na, Si. Степень очистки MoO_3 возрастала с увеличением количества циклов возгонки.

Исходные порошки тщательно перемешивали в стехиометрических пропорциях и помещали для спекания в тот же платиновый тигель и ростовую установку, в которых затем осуществляли рост кристаллов. Это делали для уменьшения потенциального загрязнения кристаллов. Твердофазный синтез проводили в диапазоне температур 623–723 К при нагреве со скоростью 15 град/ч по реакции:



Полноту прохождения реакции оценивали по изменению веса тигля вследствие улетучивания углекислого газа. Расхождение реального изменения веса с расчетным весом составляло <0.5 вес. %.

Особенность низкоградиентного метода Чохральского (LTG Cz) заключается в аксиальных и радиальных градиентах температур, сниженных на два порядка по сравнению с традиционным методом Чохральского, от более 100 град/см до менее 1 град/см. Благодаря этому нет локальных перегревов расплава, подавляются процессы разложения и улетучивания компонентов расплава. Поскольку кристаллы в течение всего процесса роста находятся в околоравновесных условиях, количество термоупругих напряжений в них значительно меньше. Это особенно важно при работе с такими соединениями, как Li_2WO_4 , для которых характерны полиморфные переходы при изменении температуры.

Уникальная методика роста кристаллов методом Чохральского в условиях низких градиентов температур имеет ряд важных преимуществ, а именно: высокий коэффициент использования шихты (до 90 вес. %) по сравнению с традиционным методом Чохральского, где вес выращенного кристалла составляет 25–30 вес. % от веса загружаемой шихты; низкие потери исходных материалов; высокое качество кристаллов. Первые два качества ставят метод практически вне конкуренции, когда речь идет о росте кристаллов из дорогостоящих обогащенных изотопов. Ростовая установка представляет собой камеру с печью [12–14] и механизмом вытягивания и вращения штока. Камера с печью находится внутри водоохлаждаемой оболочки, на верхней плите камеры установлен механизм подъема и вращения штока, на нижней плите — крепление датчика весов. Печь, используемая в ростовой установке, состоит из секционного нагревателя (зоны 1, 2, 3), слоя теплоизоляции, кожуха и крышки с отверстием для затравкодержателя.

Процесс роста кристаллов управляется системой для автоматического контроля диаметра се-

чения кристалла. Перед каждым экспериментом вводили следующие данные: геометрию кристалла, длину и сечение на каждом участке, скорость кристаллизации, скорость вращения, распределение температуры по зонам, коэффициент регулирования для устранения рассогласования реального и программного веса кристалла.

По завершении твердофазного синтеза температуру в тигле увеличивали до 998 К со скоростью 60 град/ч и выдерживали не менее 3 ч до полной гомогенизации расплава. Затем температуру понижали до температуры затравления со скоростью 50 град/ч и параллельно в тигель через патрубок крышки опускали платиновый затравкодержатель, закрепленный на сапфировом стержне. Первые процессы роста проводили на платине затравкодержателя, где выросал поликристалл. Из полученного поликристалла были изготовлены затравки, используемые в последующих ростовых процессах для получения монокристаллов. Скорость вращения в процессе роста составляла 20 об./мин, скорость кристаллизации — 0.6 мм/ч.

Решить проблему повышения выхода монокристаллов удалось, доведя градиенты температуры в зоне кристаллизации до уровня ~ 0.1 –1 град/см. После завершения программы роста готовый кристалл отрывали от поверхности расплава и охлаждали со скоростью 60 град./ч.

Рентгенофазовый анализ монокристаллов $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (шаг 0.05° , 10° – 70° , CuK_α -излучение).

Измерения теплоемкости монокристалла $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ проводили в температурных интервалах 190–370 и 320–970 К на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек со скоростью нагрева 6 град/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Методика проведения измерений детально описана в работах [17–19]. Для измерения теплоемкости из выращенного монокристалла были вырезаны цилиндры размером 1.5×5 мм со шлифованными основаниями. Такие цилиндры помещали непосредственно в тигель для обеспечения необходимого теплового контакта с его поверхностью. Образцы взвешивали на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг. Масса навески для измерения в области температур 190–370 К составляла 73.52 мг. Масса образца для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 73.46 мг. После проведения всех измерений масса образцов не изменялась. Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивали до вакуума 1 Па и несколько раз промывали аргоном, чистота которого составляла 99.992 об. %, а основными примесями являлись, об. %: O_2 — 0.0001; N_2 — 0.0005; H_2O — 0.0004;



Рис. 1. Монокристалл вольфрамата лития, замещенный 15 мол. % молибдена.

CO_2 — 0.00002; CH_4 — 0.0001; H_2 — 0.0001. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.26 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены выращенные монокристаллы вольфрамата лития, замещенного 15 и 10 мол. % молибдена.

Рентгенофазовый анализ подтвердил структуру фенакита (пр. гр. $R\bar{3}$) в образцах $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$. Типичная дифрактограмма образцов представлена на рис. 3. Параметры решетки для $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$: $a = b = 14.354(4)$ Å, $c = 9.599(5)$ Å. Параметры решетки для $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$: $a = b = 14.357(4)$ Å, $c = 9.601(5)$ Å. Параметры решетки были определены при температуре 295 К. Для замещенных вольфраматов лития провели энергодисперсионный, химический и масс-спектрометрический анализы. Согласно проведенным анализам, кристаллы имеют высокую радиационную чистоту (содержание К составляет 91 ppb, Ra — 54 ppb, Th — 45 ppt, U — 8 ppt) и монокристаллы близки к формулам $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$.

Для измерения теплоемкости монокристалла $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ проводили три термических цик-



Рис. 2. Монокристалл вольфрамата лития, замещенный 10 мол. % молибдена.

ла. Данные по теплоемкости второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой, но отличаются от данных первого нагрева. Это связано с тем, что при первом нагреве происходит отжиг образца и выделение с его поверхности абсорбированных примесей.

Полученные значения величин теплоемкости соединения $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ (третий нагрев) для интервала температур 190–370 К приведены на рис. 4 (кривая 1). Полученные значения величин теплоемкости соединения $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ для интервала температур 320–970 К (третий нагрев) также представлены на рис. 4 (кривая 2).

Для сглаживания теплоемкости использовали разные полиномы. Сглаживание теплоемкости проводили для обоих температурных интервалов одним полиномом. Показано, что наилучший результат при сглаживании теплоемкости $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ во всем исследуемом интервале температур 190–970 К достигается с помощью полинома третьей степени: $C_p = 37.95541 + 0.42875 T - 4.87201 \times 10^{-4} T^2 + 2.15184 \times 10^{-7} T^3$ (Дж/(К моль)). Сглаживание проводили по программам БНД СМЭТ (Банк данных по свойствам материалов электронной техники). Отклонение экспериментально измеренной теплоемкости от сглаженного значения во всем температурном интервале не превышало 1.5%.

Как видно из рис. 4, температурная зависимость теплоемкости $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ меняется плавно, какие-либо аномалии отсутствуют. Таким образом, полученные впервые данные по теплоемкости для соединения $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в интервале температур 190–970 К.

В настоящей работе с использованием низкоградиентного метода Чохральского впервые выращены два монокристалла состава $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$. Кристаллы являются низкофоно-

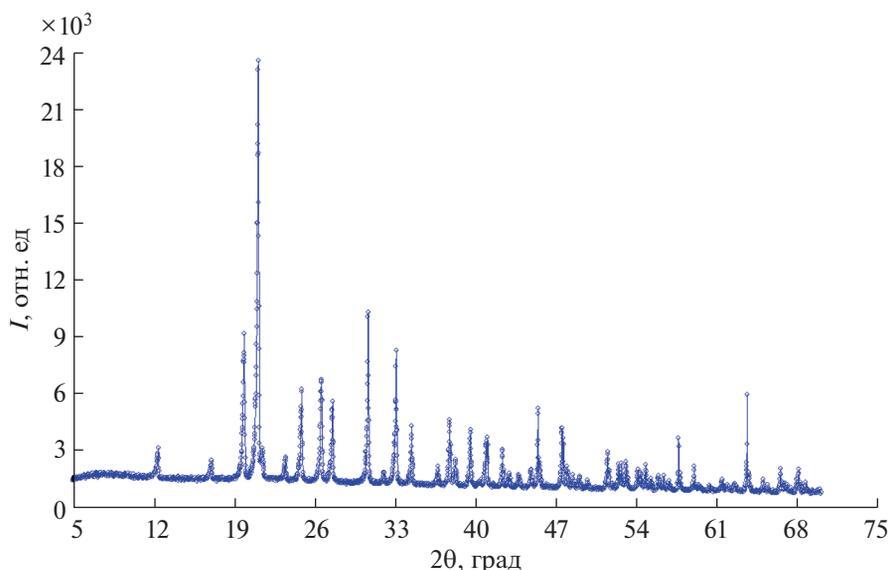


Рис. 3. Дифрактограмма монокристаллов $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.15$).

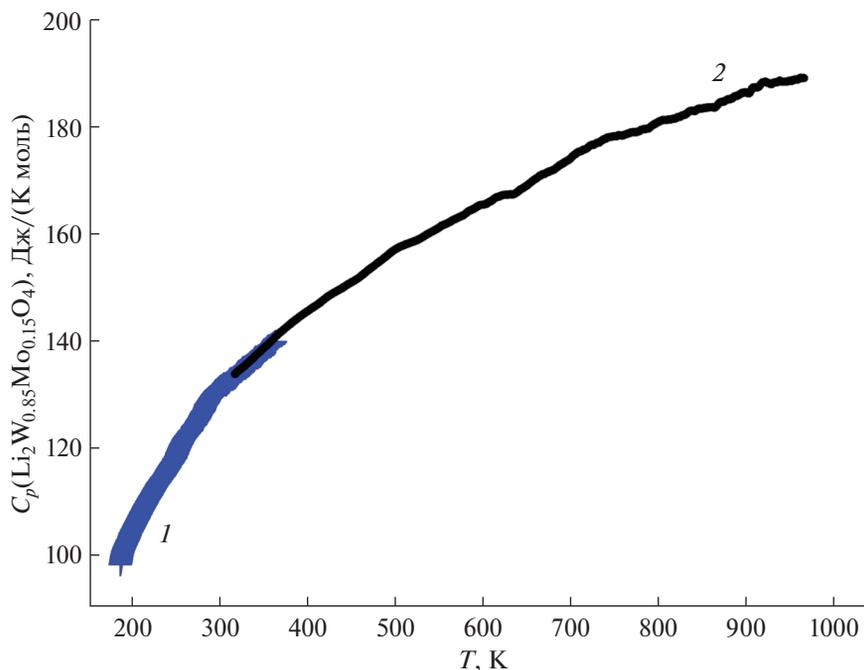


Рис. 4. Низкотемпературная (1) и высокотемпературная (2) теплоемкость соединения $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$.

выми. Содержание радиоактивных примесей составляет: Ra – 54 ppb, Th – 45 ppt, U – 8 ppt. Низкофоновость кристаллов достигнута за счет специальной очистки карбоната лития, оксида вольфрама и оксида молибдена. Теплоемкость монокристалла вольфрамата лития, замещенного 15 мол. % молибдена, впервые измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в двух температурных интервалах: 190–370 и 320–970 К. Как было установлено, для этого соединения отсутствуют фазовые переходы. Это делает его перспективным для практики.

Следует отметить, что низкофоновость монокристаллов очень важна для практики и позволяет использовать эти кристаллы для исследования процессов, связанных с когерентным рассеянием нейтрино.

Замечено, что в литературе крайне мало информации по изучению теплоемкости соединений в системе Li_2MoO_4 – Li_2WO_4 [20–25]. Так, в работе [20] методом калориметрии смещения изучена высокотемпературная теплоемкость Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 . Показано, что температурная кривая для Li_2MoO_4 является плавной, а температурная кривая для Li_2WO_4 имеет излом выше 964 К. В работах [21–25] измерена низкотемпературная теплоемкость Li_2MoO_4 и вольфрамата лития, замещенного 5 мол. % молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые низкоградиентным методом Чохральского получены монокристаллы $\text{Li}_2\text{W}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$, имеющие соответственно длину 50 и 30 мм, диаметр 50 и 20 мм. Рентгенофазовый анализ определил структуру фенакита (пр. гр. $R\bar{3}$). Измерения теплоемкости соединения $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ в интервалах температур 190–370 и 320–970 К проведены впервые. Экспериментальные данные по теплоемкости $\text{Li}_2\text{W}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_4$ показывают отсутствие фазовых переходов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00095-П). В.Н. Шлегель, В.Д. Григорьева, А.Н. Семерикова, В.А. Кузнецов благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5) за использование калориметра и установок для роста монокристаллов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenkova I. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 365. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.009>

2. *Gavrichev K.S., Smirnova N.N., Khoroshilov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 727.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607050129>
3. *Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.L. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 143. P. 106059.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106059>
4. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>
5. *Aliane A., Avetissov I., Barinova O. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2020. V. 949. P. 162784.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162784>
6. *Fattakhova Z.A., Voykotrub E.G., Zakharova G.Z.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 35.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>
7. *Kustov L.M., Kustov A.L., Salmi T.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.001>
8. *Xu F., Zhang G., Luo M. et al.* // Nat. Sci. Rev. 2021. V. 8. P. 104.
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa104>
9. *Khoroshilov A.V., Sharpataya G.A., Gavrichev K.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1123.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612080074>
10. *Makarova M.V., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. et al.* // Physica C. 2005. V. 419. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2004.12.003>
11. *Pistorius C.W.F.T.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 325.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90147-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90147-4)
12. *Atuchin V.V., Bekenev V.L., Borovlev Yu.A. et al.* // J. Opt. Adv. Mater. 2017. V. 19. P. 86.
13. *Pandey I.R., Karki S., Daniel D.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 860. P. 158510.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510>
14. *Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Y.A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2019. V. 523. P. 125144.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90147-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90147-4)
15. *Berge L., Boiko R.S., Chapellier M. et al.* // JINST. 2014. P06004.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/9/06/P06004>
16. *Ivanov I.M., Stenin Yu.G., Shlegel V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 1330.
<https://doi.org/10.1134/S0020168508120121>
17. *Matskevich N.I., Wolf T., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z>
18. *Uspenskaya I.A., Vakhovskaya Z.S., Efremova M.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. P. 529.
<https://doi.org/10.1134/S0036024406040078>
19. *Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V.* // J. Phys.: Conf. Series. 2021. V. 2119. P. 012138.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012138>
20. *Denielou L., Petit J.P., Tequi C.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 901.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90100-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90100-7)
21. *Velazquez M., Veber P., Moutatouia M.* // Solid State Sci. 2017. V. 65. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.006>
22. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
23. *Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Kuzin T.M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2119. P. 012137.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012137>
24. *Gamsjager E., Wiessner M.* // Monatsh Chem. 2018. V. 149. P. 357.
<https://doi.org/10.1007/s00706-017-2117-3>
25. *Naumov V.N., Musikhin A.E.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 130. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.025>

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.282.3:546.824:547.89

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ Si–Ti,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6
С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**© 2022 г. О. В. Федорова^{а, *}, А. Н. Мурашкевич^б, Е. С. Филатова^а, О. В. Корякова^а,
М. С. Валова^а, А. О. Кравченко^б, А. И. Максимовских^а, Г. Л. Русинов^{а, с}^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/20,
Екатеринбург, 620108 Россия^бБелорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А,
Минск, 220006 Беларусь^сУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: olga.fedorova.ios@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

Методом золь-гель синтеза получены композиты на основе SiO₂–TiO₂ и комплексов дибензо-18-краун-6 (ДБК) с катионами редкоземельных элементов (РЗЭ), натрия, цезия, бария и стронция, в том числе с их ионными отпечатками. Методом термогравиметрии показано, что в композитах с комплексными соединениями дибензо-18-краун-6 основная часть воды, а также диметилформамид связаны в комплекс с краун-эфиром и катионом металла, который разрушается при 210–230°C. Показана возможность создания эффективных и селективных сорбентов РЗЭ путем формирования в композите ДБК·SiO₂–TiO₂ отпечатка катиона РЗЭ или близкого по размеру и дешевого катиона Na(I), что может быть использовано на практике.

Ключевые слова: оксиды Si–Ti, РЗЭ, комплексы краун-эфиров, отпечаток катиона, сорбция

DOI: 10.31857/S0044457X22100282

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органо-неорганические гибриды привлекают большое внимание исследователей для создания новых функциональных материалов. Активно исследуется включение органических красителей в микро- или мезопористые материалы, такие как цеолит, мезопористый диоксид кремния МСМ-41 и глинистые минералы. Полученные материалы могут проявлять уникальные физико-химические свойства и, как ожидается, в будущем использоваться в качестве адсорбентов, катализаторов, материалов для фотовольтаики [1–9]. Золь-гель процессы являются эффективными способами получения микро- и мезопористых материалов, таких как SiO₂ и TiO₂, структуру пор и свойства которых можно легко изменять, контролируя условия их приготовления [10, 11]. Золь-гель метод успешно применяется для синтеза органо-неорганических гибридов, в которых неорганическая часть химически модифицирована органическими группами [12–19]. Менее затратными являются методы, не требующие химического модифицирования поверхно-

сти, например, допирование неорганических оксидов органическими молекулами в процессе золь-гель синтеза. Органическими компонентами могут быть красители, нитроанилин, нафталины или кумарины [20, 21].

В литературе описаны неорганические полимеры с молекулярным отпечатком [22]. В работе [23] продемонстрирована эффективность адсорбции лактозы из свежего молока с использованием колонки с неподвижным слоем кремнеземного полимера с молекулярным отпечатком лактозы, который был получен золь-гель методом.

Получение материалов с ионными отпечатками является популярным направлением в области синтеза селективных сорбентов катионов металлов “ion-imprinted adsorbent”. Для создания ионного отпечатка в процесс получения органического или неорганического полимера вовлекается комплекс органической молекулы-лиганда с определенным катионом. После завершения процесса полимеризации из полученного материала удаляются (путем промывки) катионы металла и остаются их отпечатки. Наиболее широко иссле-

дованы в этом отношении полимеры [24, 25], материалы на основе неорганических оксидов известны в гораздо меньшей степени. В работе [26] описан оксид кремния, в который на стадии золь-гель синтеза вводили краун-эфир-1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан-7,16-бис-малонат в виде комплекса с катионами Sr^{2+} , после удаления последних был получен материал, эффективно сорбирующий стронций.

Краун-эфиры широко используются как лиганды, отличающиеся размером молекулярной полости [27], что позволяет подобрать лиганд с предсказуемой селективностью связывания катионов металлов, в том числе в процессах экстракции и сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов [28]. В частности, авторы [29] показали возможность выделения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием кристаллического дибензо-18-краун-6 (ДБК) в качестве сорбента. Широко используются сорбенты, содержащие химически привитые краун-эфирные лиганды [30–32]. Известны сорбенты, полученные методом импрегнирования (пропитки) раствором краун-эфира неорганического носителя [33].

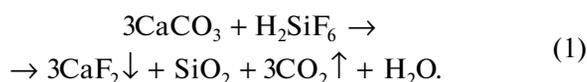
Нами разрабатывается подход, который является альтернативой вышеописанным методам иммобилизации краун-эфиров на неорганическую подложку и лишенный их недостатков. Путем добавления краун-эфира в процессе золь-гель синтеза оксидов SiO_2 – TiO_2 нами были получены композиты краун-эфир· SiO_2 – TiO_2 [34, 35] и показана высокая эффективность и селективность сорбции катионов бария и иттербия в присутствии катионов РЗЭ. При этом композит ДБК· SiO_2 – TiO_2 , имеющий отпечаток катиона стронция в своей структуре, на 20% эффективней сорбирует стронций, чем сорбент, не имеющий отпечатка [36].

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза композиционных материалов на основе оксидов титана-кремния, модифицированных комплексами ДБК с катионами металлов, получение сорбентов, имеющих отпечаток катионов РЗЭ и некоторых металлов I и II групп, исследование физико-химических и сорбционных свойств новых композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

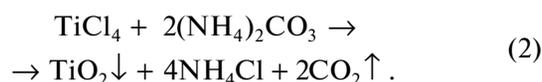
Синтез комплексных соединений ДБК 1–7 с катионами металлов осуществляли нагреванием эквивалентных количеств краун-эфира и соответствующей соли металла в диметилформамиде (ДМФА) с последующей его отгонкой в вакууме и сушкой комплекса при 100°C . В качестве носителей комплексов ДБК использовали оксиды титана и кремния, для формирования которых применяли золь-гель метод.

При получении золя диоксида кремния в качестве кремнийсодержащего компонента использовали гексафторокремниевую кислоту с концентрацией 12 мас. % и отношением $\text{F}/\text{Si} = 5.1$. Гидролиз гексафторокремниевой кислоты проводили в присутствии суспензии карбоната кальция с последующим отделением осадка фторида кальция от золя диоксида кремния на центрифуге при скорости вращения ротора 5000–6000 об/мин. Суммарная реакция взаимодействия может быть представлена следующим уравнением:



Концентрация диоксида кремния в полученном золе составляла 2.5–3.3 мас. %, диаметр частиц – до 10 нм. Остаточная концентрация (мас. %): $\text{CaO} - 0.1-0.3$; $\text{F}^- - 0.001-0.01$.

Гидрозоль TiO_2 получали пептизацией предварительно осажденного гидроксида титана из раствора TiCl_4 в изопропиловом спирте (ИПС) или воде 20%-ным водным раствором карбоната аммония. К раствору TiCl_4 в ИПС или воде при интенсивном перемешивании добавляли 20%-ный раствор карбоната аммония до pH 5.1–5.5. Ниже представлена суммарная реакция получения осажденного диоксида титана:



Осадок отмывали водой до отсутствия реакции на анионы хлора, пептизацию проводили преимущественно при массовой концентрации TiO_2 в золе ~3%. Поскольку для титана характерна высокая комплексообразующая способность, в качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой, являясь слабым ацидолигандом, не образует прочных комплексных соединений с титаном. Молярное отношение водорода к титану (H/Ti) поддерживали равным ~0.6–0.8.

Диаметр частиц полученных зольей TiO_2 составлял 10–15 нм. Оптические характеристики зольей исследовали на спектрофотометре Metertech SP8001 при концентрации твердой фазы 0.2 мас. % TiO_2 [37] и затем рассчитывали эффективные диаметры частиц зольей.

Приготовленные золи TiO_2 и SiO_2 , освобожденные от побочных продуктов (CaF_2 и CO_2) и находящиеся в максимально дисперсном состоянии, смешивали в соотношении 1 : 1, добавляли соответствующий комплекс ДБК в ДМФА (соотношение смешанный оксид : комплекс ДБК = 1 : 0.33) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 10–20 мин, далее сушили при температуре 110°C до постоянной массы. Образцы, имеющие отпечаток катиона металла, по-

Таблица 1. Состав комплексных соединений ДБК с катионами металлов по данным элементного анализа

№ соединения	Найдено, %			Вычислено, %			Состав комплекса (мольное соотношение)
	С	Н	М	С	Н	М	
1	44.44	5.41	15.76	44.32	5.01	16.03	1.6 ДБК·LaCl ₃ ·2.5 H ₂ O
2	40.34	5.67	17.20	40.12	5.28	16.94	1.5 ДБК·EuCl ₃ ·5.5 H ₂ O
3	40.93	5.62	16.77	40.60	5.22	16.79	1.5 ДБК·SmCl ₃ ·5.5 H ₂ O
4	40.18	4.14	21.47	40.26	4.05	21.43	1.1 ДБК·CsI
5	60.38	6.27	5.55	59.72	6.15	5.20	ДБК·CH ₃ COONa
6	42.51	4.01	24.07	42.24	4.25	24.15	ДБК·BaCl ₂
7	46.46	4.86	16.92	46.29	4.66	16.88	ДБК·SrCl ₂

лучали путем промывки композита смешанный оксид–комплекс ДБК водой и сушки при 110°C до постоянной массы.

Элементный анализ комплексов и композитов проводили с использованием автоматического элементного анализатора CHNS Euro EA3000 (Eurovector Instruments). Содержание суммы оксидов Si+Ti определяли гравиметрически после сжигания навески композита в токе кислорода. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer с помощью автоматической приставки в области 4000–400 см⁻¹. Отнесение полос в ИК-спектрах проводили в соответствии с [38]. Термоаналитические исследования выполняли на дериватографе системы Module TGA/DSC 1 Stare (Mettler Toledo) в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20–980°C при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин. Определение среднего эффективного диаметра частиц золь проводили турбидиметрическим методом Рэлея [39].

Адсорбцию катионов из индивидуальных металловых растворов композитами ДБК·SiO₂–TiO₂ проводили по следующей методике: готовили 10 мл раствора, содержащего 100 мг/л ионов РЗЭ или щелочного (щелочноземельного) металла и добавляли 100 мг сорбента. Сорбцию проводили в течение 2 сут, затем раствор фильтровали и определяли содержание РЗЭ спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на фотокалориметре КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм. Содержание щелочного металла определяли спектрофотометрически в присутствии арсеназо III [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве подложки для комплексных соединений ДБК использовали смешанные оксиды

Si–Ti, поскольку в группе Ti–O–Si электроноакцепторная способность атома титана повышается в сравнении с индивидуальным оксидом титана, а поверхность смешанного оксида отличается более высокой концентрацией кислотно-основных центров [41], что может положительно влиять на прочность связывания органических молекул, в частности краун-эфиров.

По данным ИК-спектроскопии, в исходных смешанных оксидах и композитах на их основе присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний группы Si–O–Ti около 930–950 см⁻¹ [42].

Комплексные соединения ДБК с солями РЗЭ, натрия, цезия, бария и стронция 1–7 (схема 1, табл. 1) исследованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1, 2).

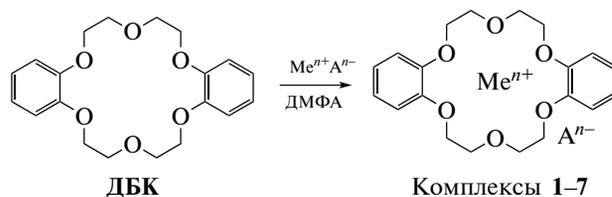


Схема 1.

Необходимо упомянуть, что соль металла в комплексе с краун-эфиром существует в виде разделенной ионной пары, когда катион находится в молекулярной полости краун-эфира, а анион – снаружи [38].

ИК-спектры ДБК и ряда его комплексов подробно описаны в [38], при комплексообразовании чаще всего изменяются полосы, относящиеся к полиэфирным фрагментам, – валентные колебания групп C_{Ar}–O–C_{Alr} (1230–1250 см⁻¹) и C_{Alk}–O–C_{Alk} (~1000 см⁻¹), а также деформационные колебания СН-групп в области 1300–1500 и 400–1100 см⁻¹.

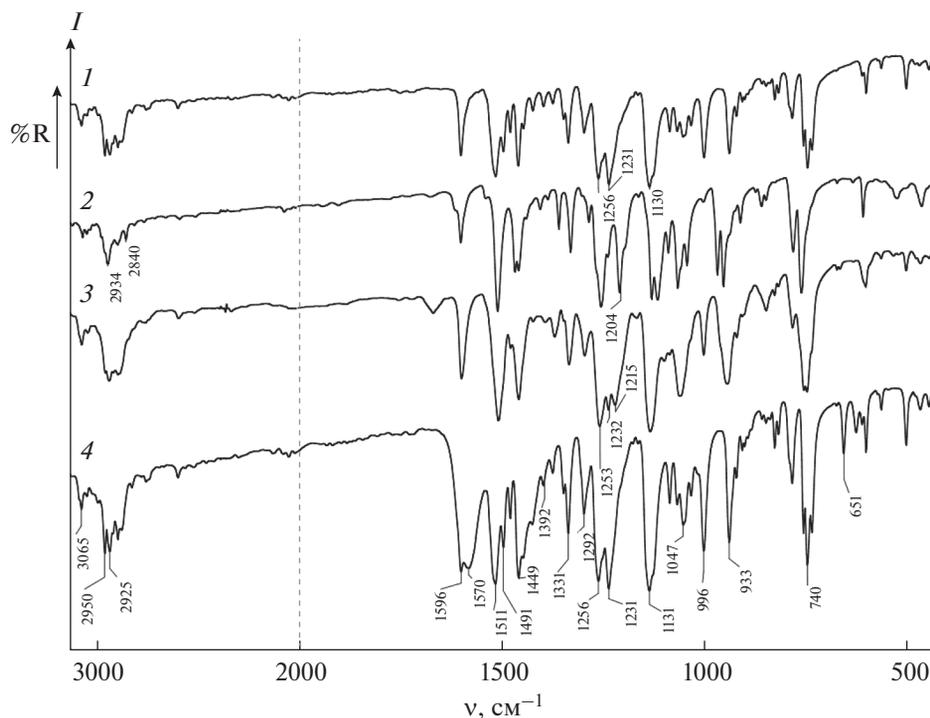


Рис. 1. ИК-спектры ДБК (1) и его комплексов с солями металлов: ДБК·SrCl₂ 2; ДБК·CsI₂ 3; ДБК·NaAc 4.

В нашем случае наиболее заметны изменения в ИК-спектрах комплексов 4, 5 и 7 с катионами цезия, натрия и стронция. В ИК-спектре комплекса ДБК·CsI (4) (рис. 1, кривая 3) в сравнении с исходным ДБК (рис. 1, кривая 1) наблюдается уменьшение числа полос поглощения деформационных колебаний СН-групп в области 1300–1500 и 400–1100 см⁻¹. В то же время обращает на себя внимание расщепление полос валентных колебаний групп C_{Ar}–O–C_{Alk} при 1253, 1232 и 1215 см⁻¹. Вероятно, при образовании комплекса с CsI структура макроцикла искажается, причем наибольшее изменение претерпевают связи C_{Ar}–O–C_{Alk}. ИК-спектр ДБК·SrCl₂ (7) (рис. 1, кривая 2) значительно отличается от спектров ДБК и комплексов 1–3 и 6, особенно в области валентных колебаний C_{Ar}–O–C_{Alk} (смещение максимумов в низкочастотную сторону от 1231 до 1204 см⁻¹) и деформационных колебаний СН-групп в области 1300–1500, 1100–1200 и 900–1100 см⁻¹, что также свидетельствует о значительном искажении молекулы лиганда. Особенностью ИК-спектра комплекса 5 (рис. 1, кривая 4) является наличие полос поглощения ацетат-иона, которые проявляются при 1740 и около 1400 см⁻¹ (ν_{as}(COO⁻) и ν_s(COO⁻)) и частично накладываются на полосы ароматических колец при 1591 и 1449 см⁻¹. Следует отметить, что незначительное отклонение частот поглощения ацетат-иона от приведенных в

[43] скорее является следствием наложения полос, чем искажения симметрии аниона.

ИК-спектры комплексов ДБК с редкоземельными элементами (1–3) практически идентичны, на рис. 2 приведен ИК-спектр комплекса с лантаном 1, где имеются широкая интенсивная полоса с максимумом вблизи 3360 см⁻¹ и узкая полоса средней интенсивности при 1623 см⁻¹, характеризующие соответственно валентные и деформационные колебания воды, в то время как в спектрах комплексов 4–7 такие полосы не наблюдаются (рис. 1). Это согласуется с данными элементного анализа. Основные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей краун-эфир, практически не отличаются от ИК-спектра чистого ДБК (рис. 2, кривая 1). Вероятно, вследствие соответствия размеров полости краун-эфир и катионов этих металлов последние встраиваются в молекулу макроцикла, не искажая его структуру.

С целью формирования отпечатков катионов металлов в полости краун-эфир, входящего в состав композита неорганический оксид·краун-эфир, осуществлен золь-гель синтез композитов SiO₂–TiO₂·комплекс ДБК с катионом металла 8a–14a. После отмывки водой получены композиты SiO₂–TiO₂·ДБК с отпечатком соответствующего катиона 8b–14b (схема 2). Данные элементного анализа полученных образцов приведены в табл. 2.

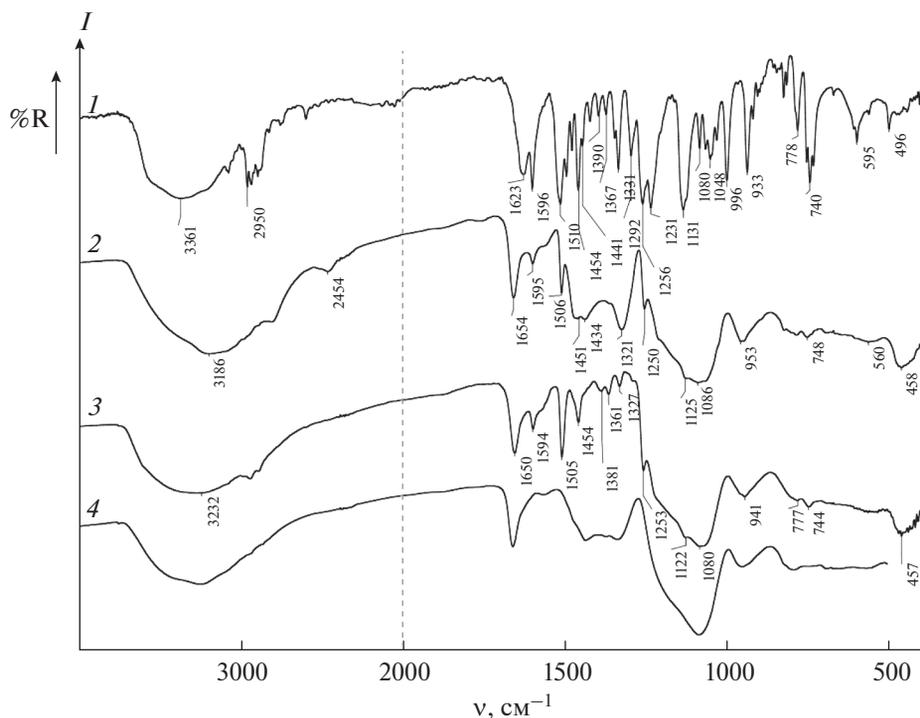


Рис. 2. ИК-спектры композитов на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и комплекса ДБК с лантаном: комплекса ДБК· LaCl_3 **1** (1), композита **8a** $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с комплексом **1** (2), композита **8b** $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с отпечатком катиона лантана (3), оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (4).

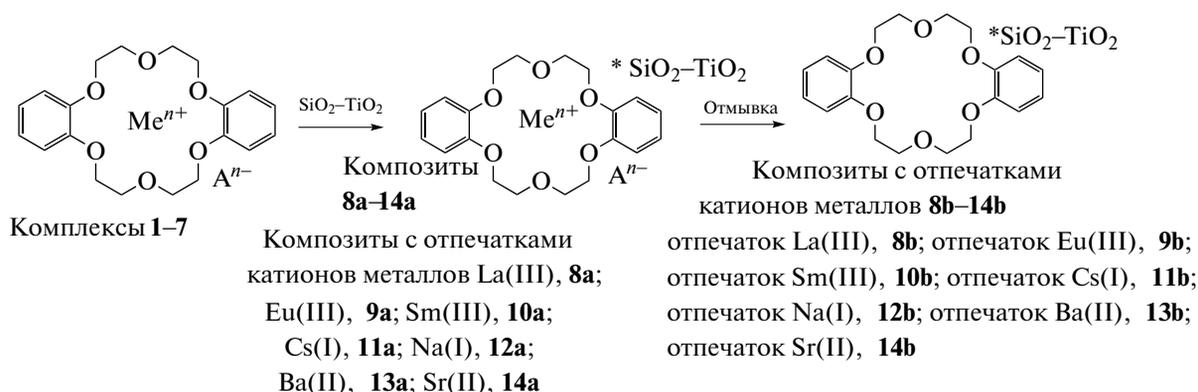


Схема 2.

ДБК присутствует во всех композитах (**8a, b–14a, b**), больше всего его в композитах с комплексами бария и цезия (образцы **11a, b** и **13a, b**) > 30% (табл. 2). Непромытые образцы (**8a–14a**) содержат значительное количество воды (14–29%), присутствие азота (3.6–5.8%) свидетельствует об остаточных количествах ДМФА. После отмывки (образцы **8b–14b**) содержание азота уменьшается в десятки раз (до 0.89–0.19%), в 1.5–2 раза снижается и количество воды. После промывки и удаления катионов относительное суммарное количество оксидов несколько увеличивается, по-видимому, за счет удаления значительных количеств ДМФА и воды при промывке и сушке образцов.

В ИК-спектрах композита на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и комплекса ДБК· CH_3COONa (**12a**) (рис. 3, кривая 2) полоса поглощения ацетат-иона при 1570 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) смещается в высокочастотную сторону и теряется на фоне полосы деформационных колебаний воды в интервале $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. В свою очередь, полоса ароматического кольца краун-эфира при 1596 см^{-1} не претерпевает смещения и проявляется четко на фоне полосы деформационных колебаний воды. В области $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ видны полосы поглощения валентных колебаний карбонатных групп, обусловленные сорбцией углекислого газа на поверхности оксида.

Таблица 2. Состав композитов на основе $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ (1 : 1) и комплексов ДБК по данным элементного анализа (все композиты сушили при 110°C до постоянного веса)

№ композита	Состав композитов	Содержание, %		Данные элементного анализа, %			
		ДБК	H_2O	C	H	N	MO_x
	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (1 : 1)	Нет	11.70	0.61	1.30	нет	82.85
8a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{LaCl}_3$	17.50	17.46	11.70	3.03	5.64	60.37
8b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток La(III)	17.61	9.18	11.74	2.11	0.69	73.43
9a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{EuCl}_3$	16.21	16.20	10.82	2.89	5.26	61.40
9b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Eu(III)	14.53	7.47	9.69	1.92	0.64	75.75
10a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{SmCl}_3$	16.98	14.31	11.32	2.68	5.30	61.72
10b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Sm(III)	15.61	8.10	10.41	1.99	0.89	74.76
11a	$\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{CsI}$	29.92	19.71	17.95	3.28	3.6	46.26
11b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Cs(I)	32.55	12.51	21.7	2.74	0.53	59.57
12a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{CH}_3\text{COONa}$	22.58	25.38	16.51	3.91	5.17	52.53
12b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Na(I)	26.20	17.64	17.47	3.05	0.33	65.65
13a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{BaCl}_2$	32.29	29.52	23.53	4.37	4.75	45.68
13b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Ba(II)	32.65	23.58	23.77	3.71	0.19	54.46
14a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{SrCl}_2$	22.60	23.69	15.07	3.82	5.80	50.34
14b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, отпечаток Sr(I)	23.86	12.78	15.91	2.51	0.33	46.57

После промывки композита **12a** и получения композита **12b** с отпечатком катиона натрия поглощение карбонатных групп исчезает (рис. 3, кривая 2 и рис. 4, кривая 3), а полосы краун-эфира становятся более разрешенными и узкими, чем в комплексе, поэтому можно считать, что в процессе формирования отпечатка катиона симметрия краун-эфирного цикла повышается. В спектре композита $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}\cdot\text{CsI}$ (**11a**) (рис. 3, кривая 5), как и в описанных выше спектрах, наблюдаются полосы колебаний воды (валентные колебания связи O–H при 3189 см^{-1}) и валентных колебаний карбонатных групп в диапазоне $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, на фоне которых проявляются полосы краун-эфира (комплекса). После промывки образца **11b** (рис. 4, кривая 5) частота валентных колебаний связей O–H повышается до 3327 см^{-1} , а полосы поглощения карбонатных групп исчезают, что может быть связано с удалением части катионов при промывке водой в виде карбоната металла.

В ИК-спектрах в области $1300\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ у композитов, содержащих щелочные и щелочно-земельные металлы (**11a–14a**), в отличие от РЗЭ (**8a–10a**), наблюдаются изменения в форме и соотношении интенсивностей полос, что можно объяснить различным количеством карбонатных групп (рис. 3, 4).

ИК-спектры композитов на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ с комплексами ДБК с РЗЭ (**8a–10a**) практически одинаковые. Так, в спектре композита **8a** с комплексом ДБК $\cdot\text{LaCl}_3$ (рис. 2, кривая 2) имеются полосы колебаний ароматических колец (1595 , 1506 см^{-1}) и максимумы СН-групп (1451 , 1434 и

1321 см^{-1}). На фоне полосы колебаний связей Si–O четко видны полосы группировок C–O–C (1250 , 1125 и 1086 см^{-1}). Значительные изменения наблюдаются в области поглощения воды: так, полоса валентных колебаний связей O–H становится более интенсивной, уширяется, и ее максимум понижается в спектре композита с 3361 до 3186 см^{-1} . Более чем на 20 см^{-1} повышается частота деформационных колебаний воды (до 1654 см^{-1}). Это свидетельствует о наличии как физически адсорбированной, так и координационно связанной воды, образующей различные по энергии водородные связи, что, в свою очередь, может быть вызвано как повышением степени координации воды, так и влиянием новых координационных центров при формировании композита.

ИК-спектры промытых образцов (композитов с отпечатками катионов) независимо от радиуса иона и строения комплекса практически не отличаются друг от друга (рис. 4), для них характерно исчезновение полос валентных колебаний карбонатных групп в области $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. После промывки композита **8a** и получения композита **8b** с отпечатком катиона лантана в ИК-спектре (рис. 2, кривая 3) частота валентных колебаний молекулы воды смещается в область $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ и понижается частота колебаний связей Si–O (1067 см^{-1}). По сравнению с исходным комплексом отсутствует расщепление полос скелетных колебаний ароматического кольца при 1509 и 1455 см^{-1} . При этом полосы ДБК в области $1600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ смещены на $3\text{--}7\text{ см}^{-1}$ относительно их положения как в спектре чистого комплекса, так

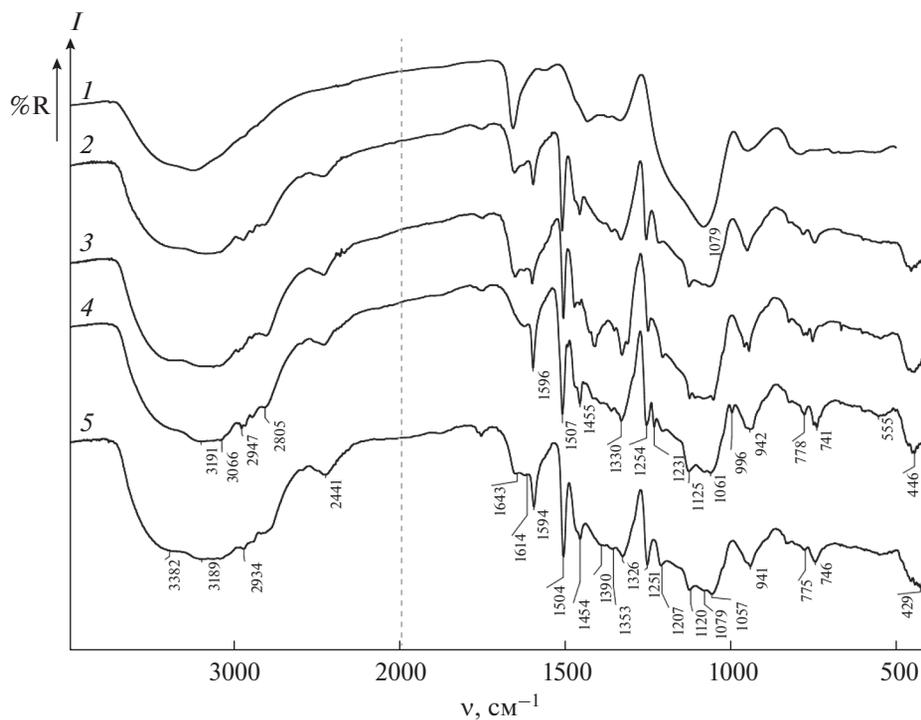


Рис. 3. ИК-спектры $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (1) и композитов на его основе с комплексами ДБК: комплекса с натрием **12a** (2), комплекса со стронцием **14a** (3), комплекса с барием **13a** (4), комплекса с цезием **11a** (5).

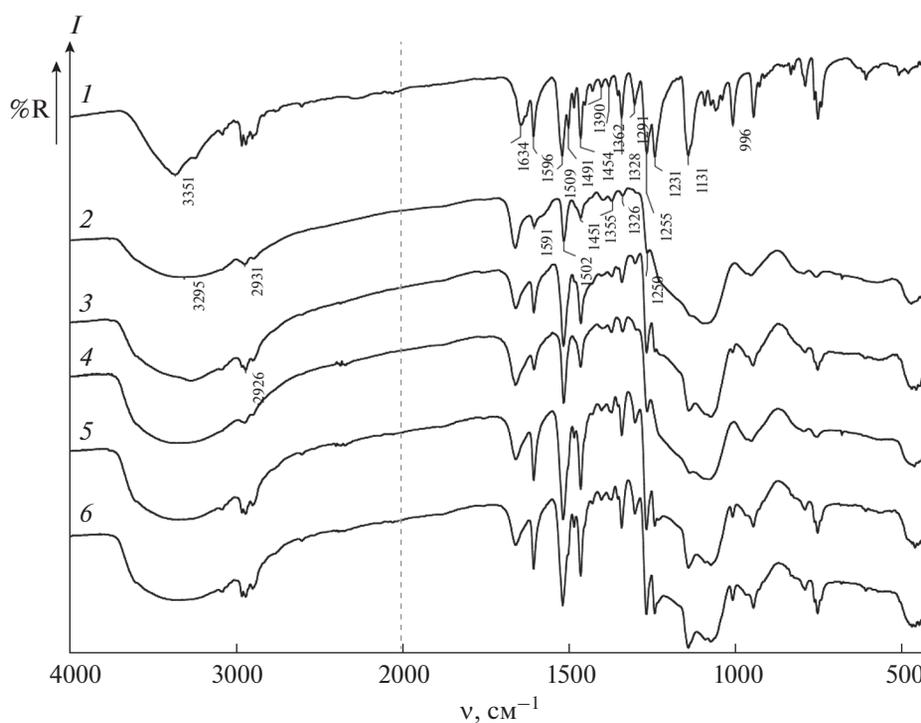


Рис. 4. ИК-спектры комплекса ДБК- SmCl_3 **10a** (1) и композитов с отпечатками катионов металлов: самария **10b** (2), натрия **12b** (3), стронция **14b** (4), цезия **11b** (5), бария **13b** (6).

Таблица 3. Сорбция катионов РЗЭ из метанола композитами $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$ с отпечатком катиона металла

Композит	Состав композита	Элемент	Сорбция, %	Емкость, мг/г
13b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Ba(II)	Ba	0	0
		Sr	21.08	4.89
		La	61.50	10.53
14b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Sr(II)	Ba	0	0
		Sr	11.47	2.36
		La	58.73	12.77
11b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Cs(I)	Ba	0	0
		Sr	11.08	2.47
		La	57.80	12.12
12b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Na(I)	La	31.02	6.46
		Sm	75.01	17.52
		Eu	7.17	1.32
8b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток La(III)	La	94.26	21.62
		Sm	0	0
		Eu	0	0
9b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Eu(III)	La	81.1	15.6
10b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$, отпечаток Sm(III)	La	98.2	10.45
		Sm	0	0
		Eu	0	0

и в спектре композита до промывки, что мы связываем с искажениями молекулы краун-эфира при формировании отпечатка катиона.

На рис. 5 приведены дериватограммы композитов, модифицированных комплексами с солями РЗЭ (1–3). Характер дериватограмм композитов с комплексами ДБК · РЗЭ оказался похожим. На основании кривых ДТА и ДТГ последовательность процессов, протекающих при термообработке композитов, можно представить следующим образом. В интервале температур 27.6–170°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением физически адсорбированной воды, потери массы образцов при этом составляют 5.32–7.06 мас. %. Ранее нами показано [43], что для немодифицированных композитов подобного состава количество физически адсорбированной воды заметно больше (7.50–30.00 мас. %). Основная часть воды, а также ДМФА включены в структуру композита, скорее всего, в виде комплекса с ДБК. Экзотермический эффект с максимумом при 215–230°C соответствует разрушению комплекса ДМФА–вода–ДБК–катион металла и последующей термической деструкции ДМФА и удалению карбонатных групп. Удаление воды и ДМФА из комплекса происходит одновременно с его разложением, что свидетельствует об участии молекул воды и ДМФА в процессах координации. При этом потери массы образцов составляют 8.49–20.79 мас. %. Экзотермический эффект с максимумом при 330–341°C обусловлен процессом термической деструкции ДБК, при этом потери массы образцов равны 10.70–13.60 мас. %. ДБК прочно связан с оксидом, его заметное уда-

ление происходит при температурах, близких к температуре кипения. Для промытых образцов, имеющих на поверхности молекулы ДБК с отпечатком катиона La (III) (образец **8b**), наблюдаются два типа связанных оксидом $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ молекул ДБК, прочность удерживания которых в композите различна: слабосвязанные молекулы удаляются при 312–314°C, а прочносвязанные – при 341–344°C. Дальнейший прогрев образцов до 1000°C сопровождается небольшой потерей массы, которая составляет 1.1–1.30%. Общие потери массы образцов составляют 25.66–40.73%. Таким образом, композиты $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, модифицированные комплексами ДБК, после сушки при 110–150°C содержат еще воду и ДМФА. Уменьшение потерь массы промытых образцов, которая проводилась для удаления катиона металла, содержащегося в краун-эфире, свидетельствует о том, что выбранные условия промывки это обеспечивали. Это подтверждено результатами количественного анализа по спектрам EDX.

Исследование сорбционных свойств композитов (из индивидуальных растворов солей металлов) на основе оксидов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и ДБК, имеющих отпечатки катионов РЗЭ, а также катионов Ba(II), Sr(II), Cs(I), Na(I) показало, что композиты с отпечатками катионов Ba(II), Sr(II), Cs(I) приобретают селективность к катиону La(III). Интересно, что композит с отпечатком катиона Na(I), близкого по размеру к катионам РЗЭ, обладает значительной селективностью в отношении катионов Sm(III) (табл. 3). Композиты с отпечатками La(III) и Eu(III), и особенно с отпечатком Sm(III), прекрасно сорбируют La(III), при этом

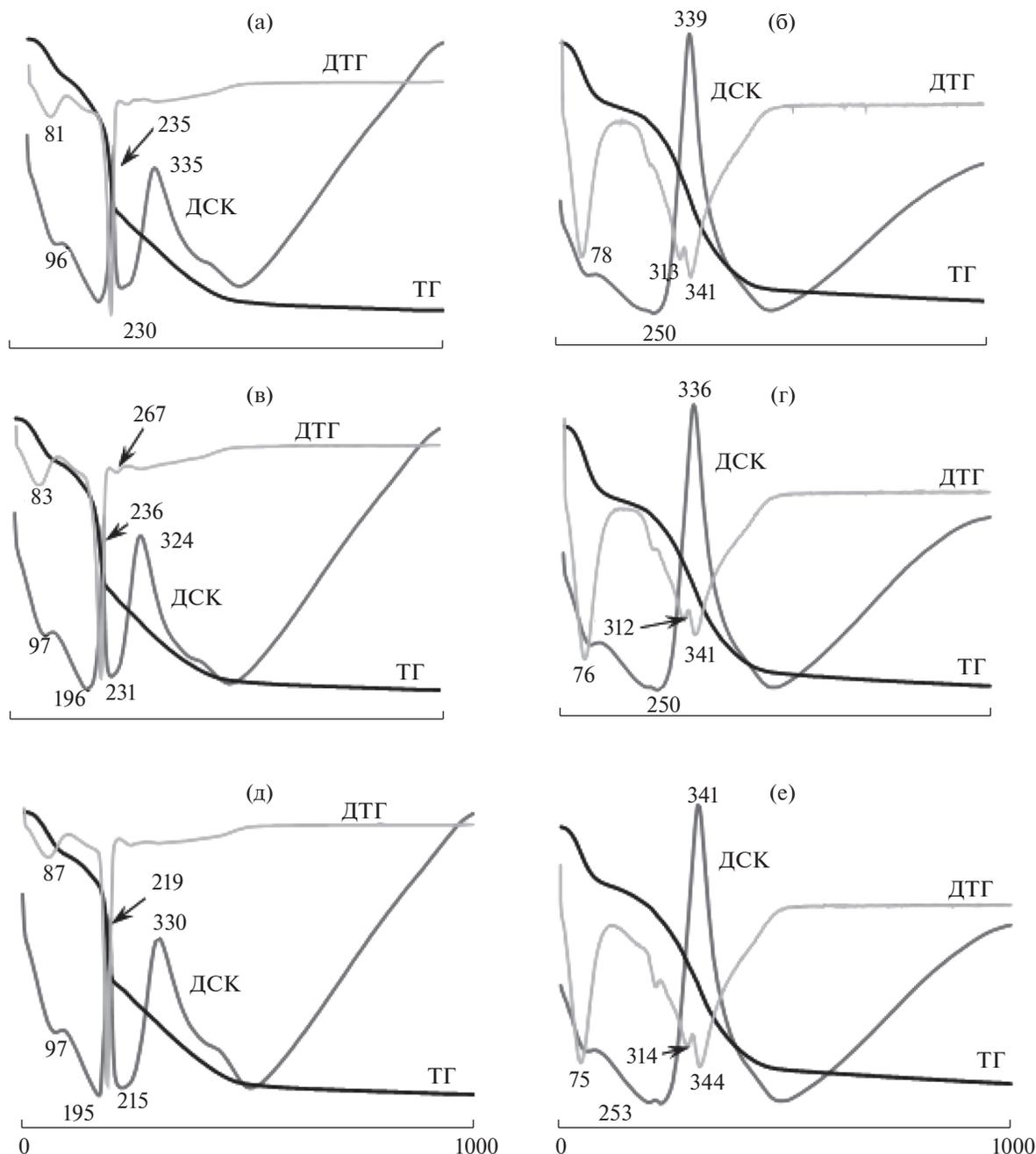


Рис. 5. Дериватограммы композитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с комплексами краун-эфиров с катионами металлов или их отпечатками: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}\cdot\text{LaCl}_3$ **8a** (а), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}$ (с отпечатком лантана) **8b** (б), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}\cdot\text{EuCl}_3$ **9a** (в), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}$ (с отпечатком европия), **9b** (г), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}\cdot\text{SmCl}_3$ **10a** (д), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{:ДБК}$ (с отпечатком самария) **10b** (е).

композиты с отпечатками La(III) и Sm(III) отличаются высокой селективностью сорбции по отношению к La(III) .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиты на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и комплексов дибензо-18-краун-6 с металлами содержат значи-

тельные количества воды и ДМФА, которые включаются в процесс комплексообразования краун-эфира с катионом металла, а также углекислого газа, сорбированного на поверхности композита. После промывки вышеуказанных композитов водой происходит удаление не только катионов металла, но и ДМФА и углекислого газа. При этом отмечено изменение спектраль-

ных характеристик молекул ДБК, оставшихся в композите, что может быть связано с формированием ионных отпечатков в композитах после промывки. Композиты на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и комплексов ДБК с металлами, а также композиты $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$ с отпечатками катионов металлов термически устойчивы.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности создания сорбентов для эффективной и селективной сорбции катионов РЗЭ путем формирования отпечатков катионов в композитах $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$. В частности, композиты $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\cdot\text{ДБК}$, имеющие отпечаток катионов La(III), Sm(III) либо катиона Na(I) могут быть использованы в перспективе для извлечения катионов La(III) из технологических растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А19-119012290117-6 и АААА-А19-119012490007-8 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ogawa M., Kuroda K. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 399. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>
- Ogawa M. // Photochem. Photobiol. C. 2002. V. 3. P. 129. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(02\)00023-0](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(02)00023-0)
- Fornés A.C.V., García H., Miranda M.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 9767. <https://doi.org/10.1021/ja00100a059>
- Liu C.-H., Li S.-G., Pang W.-Q. et al. // Chem. Commun. 1997. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1039/A605721G>
- Ogawa M., Nakamura T., Mori J. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 48. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00339-0)
- Xi H., Zhang Y., Li Z. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1817. <https://doi.org/10.1023/A:1021567903042>
- Takagi S., Shimada T., Eguchi M. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2265. <https://doi.org/10.1021/la011524v>
- Takagi S., Tryk D.A., Inoue H. // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 5455. <https://doi.org/10.1021/jp0200977>
- Yokoi H., Shiragami T., Hirose J. et al. // World J. Microbiol. Biotechnol. 2003. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1023/A:1025104032318>
- Iler R.K. The Chemistry of Silica. N.Y.: Wiley, 1979. 345 p. <https://doi.org/10.1002/actp.1980.010310623>
- Brinker C.J., Scherer G.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 70. P. 301. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90103-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90103-6)
- Schmidt H., Scholze H., Kaiser A. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 63. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90381-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90381-8)
- Schmidt H. // ACS Symp. Ser. 1988. V. 360. P. 333. <https://doi.org/10.1002/adma.19890010413>
- Sugahara Y., Inoue T., Kuroda K. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 53. <https://doi.org/10.1039/A603741K>
- Babonneau F. // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 13. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80249-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80249-1)
- Fahrenholtz W.G., Smith D.M. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 271. P. 705. <https://doi.org/10.1557/PROC-271-705>
- Lee S., Okura I. // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 342. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00562-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00562-4)
- Tanaka H., Yokoji M., Hino R. // J. Surf. Sci. Soc. Jpn. 2002. V. 75. P. 421. <https://doi.org/10.4011/shikizai1937.75.421>
- Tanaka H., Yokoji M., Hino R. // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 2003. V. 40. P. 649. <https://doi.org/10.4164/sptj.40.649>
- Levy D. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 2666. <https://doi.org/10.1021/cm970355q>
- Ahmed G., Petkov I., Gutzov S. // J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 2009. V. 64. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9546-5>
- Deng Y., Maier W.F. // J. Catal. 2001. V. 199. P. 115. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3155>
- Muller C.A., Schneider M., Gisler A. et al. // Catal. Lett. 2000. V. 64. P. 9. <https://doi.org/10.1023/A:1019074617565>
- Vigneau O., Pinel C., Lemaire M. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 435. P. 75. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01279-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01279-4)
- Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 6. P. 1220. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060196>
- Yost T.L., Fagan B.C., Allain L.R. et al. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 5516.
- Золотов Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 584.
- Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / Пер. с англ. под ред. Эмануэля Н.М. М.: Мир, 1986. 363 с. [Hiraoka M. Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. N.Y.: Elsevier, 1982. 296 p.]
- King R.B., Heckley P.R. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 10. P. 3118. <https://doi.org/10.1021/ja00817a017>
- Park S.S., Moorthy M.S., Song H.-J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 11. P. 8845. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9956>

31. *Nesterov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 9. P. 769.
<https://doi.org/10.1070/RC2000v069n09ABEH000586>
32. *Тимова Ю.А., Федорова О.В., Овчинникова И.Г. и др.* // Макрогетероциклы. 2014. № 1. С. 23.
<https://doi.org/10.6060/mhc140481t>
33. *Vydish A.A., Dovhyi I.I., Bezhin N.A.* // Russ. Chem. Bull. 2018. № 12. P. 2275.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2370-6>
34. *Fedorova O.V., Maksimovskikh A.I., Koryakova O.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 362.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218020299>
35. *Максимовских А.И., Мурашкевич А.Н., Федорова О.В. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. 61. № 4. С. 66.
36. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Maksimovskikh A.I.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 3. P. 294.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516030122>
37. *Павлова-Веревкина О.Б., Политова Е.Д., Назаров В.В.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 3. С. 389.
38. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.
39. *Шершавина А.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы. Минск: БГТУ, 2005. 106 с.
40. *Souza A.G., Oliveira C.M.F.* // Thermochim. Acta. 1976. V. 17. № 1. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(76\)80048-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)80048-2)
41. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Yukhno E.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 68. № 3. P. 367.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2947-8>
42. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: Wiley, 1986. 412 p.
43. *Murashkevich A.N., Lavickaya A.S., Barannikova T.I., Zharskiy I.M.* // J. Appl. Spectrosc. 2008. V. 75. P. 730.

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271:546.97

СИНТЕЗ НОВОГО РОДА КАРБОРАНА
[3,3-(1',5'-COD)-8-PrNH=C(Et)NH-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀]© 2022 г. М. Ю. Стогний^а, *, Е. В. Богданова^а, С. А. Ануфриев^а, И. Б. Сиваев^а^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

*e-mail: stogniy@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Установлено, что комплексообразование амидинового производного *нидо*-карборана 10-PrNHC(Et)=NH-7,8-C₂B₉H₁₁ с димером хлорида (1,5-циклооктадиен)родия(I) [(COD)RhCl]₂ в тетрагидрофуране в присутствии *трет*-бутилата калия в качестве основания приводит к новому 18-электронному комплексу родия(I) полусэндвичевого типа, в котором дикарболлидный лиганд хелатирует металл по η⁵-типу. Строение полученного комплекса подтверждено методами ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Синтезированный комплекс представляет собой первый пример комплекса родия(I) на основе симметрично замещенного производного *нидо*-карборана со связью бор–азот.

Ключевые слова: полиэдрические гидриды бора, карбораны, *нидо*-карборан, амидины, полусэндвичевые комплексы, родий

DOI: 10.31857/S0044457X22100567

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее значимых представителей семейства полиэдрических гидридов бора, наряду с икосаэдрическими карборанами C₂B₁₀H₁₂ [1, 2], *клозо*-декаборатным [B₁₀H₁₀]²⁻ и *клозо*-додекаборатным [B₁₂H₁₂]²⁻ анионами [3–10] и их монокарборановыми аналогами [CB₉H₁₀]⁻ и [CB₁₁H₁₂]⁻ [11–13], является 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатный анион (*нидо*-карборан) [7,8-C₂B₉H₁₂]⁻, образующийся при селективном деборировании 1,2-дикарба-*клозо*-додекаборана (*орто*-карборана) [14, 15]. Главной особенностью *нидо*-карборана является наличие открытой пентагональной грани с *эндо*-полиэдрическим атомом водорода, отрыв которого с помощью сильных оснований приводит к образованию дикарболлидного дианиона [7,8-C₂B₉H₁₁]²⁻, являющегося трехмерным π-лигандом, изолябальным циклопентадиенид-аниону [16]. Практически сразу с момента открытия *нидо*-карборана начались исследования по синтезу металлокомплексов на его основе, в ходе которых были получены дикарболлидные комплексы подавляющего большинства *d*- и *f*-металлов [17–19]. При этом повышенный заряд дикарболлидного лиганда может быть частично компенсирован введением заместителей ониевого типа: –O⁺R₂, –S⁺R₂, –N⁺R₃, –P⁺R₃ и т.п. Способность *нидо*-карборана к образованию заряд-компенсированных ониевых производных типа X-L-

7,8-C₂B₉H₁₁ (X = 9, 10; L = OR₂, SR₂, NR₃, PR₃) активно используется при синтезе металлокомплексов, так как позволяет уменьшить общий заряд системы, стабилизировать в ряде случаев неустойчивые степени окисления металлов, а также упростить процедуру очистки и выделения соединений [20, 21]. При этом наибольший интерес представляют симметрично замещенные заряд-компенсированные производные *нидо*-карборана с заместителем при десятом атоме бора, так как в этом случае отсутствуют энантиомерные смеси, характерные для асимметричных C- и B(9)-замещенных производных, а наличие плоскости симметрии существенно упрощает исследование продуктов методом спектроскопии ЯМР.

Ранее нами был разработан препаративный метод синтеза 10-замещенных нитрильных производных *нидо*-карборана 10-RC≡N-7,8-C₂B₉H₁₁ (R = Me, Et, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂OCH₂CH₂CN) и показано, что посредством реакций нуклеофильного присоединения по тройной связи нитрильной группы –N⁺≡C этих соединений возможно получение заряд-компенсированных *нидо*-карборансодержащих иминов, имидатов, тиюимидатов и амидинов [22–26]. Полученные таким образом амидины оказались перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов никеля(II) и палладия(II) полусэндвичевого строения, в которых дикарболлидный лиганд может координи-

роваться атомом металла как по η^5 -типу, так и по $\eta^5:\kappa^1\text{-N}$ - и $\eta^5:\kappa^2\text{-N,N'}$ -типам (рис. 1) [25, 27].

В данной работе описан синтез нового родакарборана [3,3-(1',5'-COD)-8-PrNH=C(Et)NH-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀] путем взаимодействия амидинового производного *нидо*-карборана 10-PrNHC(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ с димером хлорида (1,5-циклооктадиен)родия(I) [(COD)RhCl]₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амидиновое производное *нидо*-карборана **1** было синтезировано по методике [24]. Тетрагидрофуран осушали перегонкой над металлическим натрием в присутствии бензофенона, используя стандартную процедуру [28]. Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Kieselgel 60 F245 (Merck), для проявления использовали 0.5%-ный раствор PdCl₂ в метаноле с добавлением 1% HCl. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Acros Organics 0.06–0.2 мм, 60 А.

Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹¹B{¹H}, ¹³C и корреляционные спектры (NH)gCOSY, (HC)HSQC, (NH)NOESY были зарегистрированы на спектрометре Varian Inova 400. Для спектров ЯМР ¹H и ¹³C химические сдвиги приведены относительно Me₄Si, для спектров ЯМР ¹¹B, ¹¹B{¹H} — относительно BF₃·Et₂O. Для спектров ЯМР использованы следующие сокращения: м.д. — миллионные доли, *J* — константа спин-спинового взаимодействия, с — синглет, уш. с — уширенный синглет, д — дублет, т — триплет, к — квартет, м — мультиплет. ИК-спектр записывали на приборе ФСМ2201 (ИНФРАСПЕК, УФ-спектр — на прибора SF-2000 (ОКВ SPECTR LLC). Масс-спектр высокого разрешения (ESI HRMS) получен на масс-спектрометре Bruker Daltonics microOTOF II в диапазоне масс *m/z* от 50 до *m/z* = 3000.

Синтез [3,3-(1',5'-COD)-8-PrNH=C(Et)NH-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀] (2). Синтез проводили в атмосфере аргона. В круглодонную колбу помещали 0.13 г (0.50 ммоль) 10-PrNHC(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ (**1**), 20 мл сухого тетрагидрофурана и 0.17 г (1.50 ммоль) *t*-BuOK. Реакционную смесь перемешивали в течение ~10 мин при комнатной температуре, а затем добавляли одной порцией 0.25 г (0.50 ммоль) [(COD)RhCl]₂. Цвет реакционной смеси быстро изменялся с бледно-желтого на коричневый. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ~30 мин, а затем упаривали. Для очистки вещества применяли колоночную хроматографию на силикагеле, используя хлористый метилен в качестве элюента. В результате получили 0.21 г желто-коричневого кристаллического продукта. Выход составил 92%. ¹H ЯМР-спектр (ацетон-*d*₆, м.д.): 8.12 (1H, с,

NHPr), 7.33 (1H, с, NH=C), 4.05–4.15 (4H, м, COD), 3.57 (2H, к, *J* = 6.9 Гц, NHCH₂CH₂CH₃), 2.83 (уш. с, 2H, CH_{карб}), 2.68 (2H, к, *J* = 7 Гц, CH₂CH₃), 2.25–2.40 (4H, м, COD), 2.05–2.15 (4H, м, COD), 1.77–1.80 (2H, м, NHCH₂CH₂CH₃), 1.30 (3H, т, *J* = 7 Гц, CH₂CH₃), 1.05 (3H, т, *J* = 6.9 Гц, NHCH₂CH₂CH₃), 3.0–0.6 (уш. с, 8H, BH). ¹³C ЯМР (ацетон-*d*₆, м.д.): 167.1 (NH=C), 75.0 (CH=CH от COD, д, *J* = 12 Гц), 44.8 (NHCH₂CH₂CH₃), 34.2 (CH_{карб}), 32.1 (CH₂ от COD), 24.5 (CH₂), 23.4 (NHCH₂CH₂CH₃), 11.0 (CH₃), 10.6 (NHCH₂CH₂CH₃). ¹¹B ЯМР (ацетон-*d*₆, м.д.): 4.9 (с, 1B), –12.5 (д, *J* = 135 Гц, 2B), –16.1 (д, *J* = 126 Гц, 3B), –23.7 (д, *J* = 150 Гц, 2B), –26.7 (д, *J* = 155 Гц, 1B). ИК-спектр (тонкая пленка, см⁻¹): 3380 (ν_{NH}), 3305 (ν_{NH}), 3246 (ν_{NH}), 2989, 2969, 2941, 2880 (ν_{CH}), 2832 (ν_{CH}), 2589 (ν_{BH}), 2558 (ν_{BH}), 2510 (ν_{BH}), 1641 (ν_{N=C}), 1614 (ν_{C=C}), 1555, 1476, 1459, 1329, 1243. УФ-спектр (λ, нм): 204, 316, 405. Масс-спектр высокого разрешения ESI HRMS: *m/z* для C₁₆H₃₆B₉N₂Rh, вычислено: 479.2733 [M + Na]⁺, найдено: 479.2738 [M + Na]⁺.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К настоящему моменту получено большое количество комплексов родия на основе *нидо*-карборана [29–33], представляющих интерес в качестве катализаторов целого ряда органических процессов, таких как реакции окислительного сочетания [34], аннелирования [33], гидрирования и изомеризации олефинов [31, 35] и др. [32]. Однако синтез комплексов родия с использованием в качестве лиганда симметрично замещенных заряд-компенсированных производных *нидо*-карборана ограничивается лишь несколькими примерами. Так, на основе симметрично замещенных сульфониевых производных *нидо*-карборана получены полусэндвичевые комплексы родия(I) с двумя трифенилфосфиновыми лигандами [3,3-(Ph₃P)₂-8-RR'S-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀] (R = R' = Me, Et; RR' = (CH₂)₄; R = Et, R' = Ph) [36], а также комплексы родия(I) с циклооктадиеном [1,2-R₂-3,3-(COD)-8-Me₂S-3,1,2-RhC₂B₉H₈] (R = H; Me) и показано, что комплекс [3,3-(COD)-8-Me₂S-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀] при обработке I₂ в бензоле димеризуется в [3,3-I₂-8-Me₂S-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀]₂ [36, 37]. Установлено, что комплексы родия(I) легко окисляются в растворе хлороформа или четыреххлористого углерода с образованием соответствующих комплексов родия(III) [3-Ph₃P-3,3-Cl₂-8-RR'S-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀] (R = R' = Me, Et; RR' = (CH₂)₄; R = Et, R' = Ph) [36]. В качестве еще одного примера металлокомплексов с заряд-компенсирующей группой при десятом атоме бора можно привести комплекс родия(III) [1,2-Me₂-3-Ph₃P-3-Cl-3H-8-Ph₃P-3,1,2-RhC₂B₉H₈], который

был получен реакцией углеродзамещенного *нидо*-карборана $[7,8\text{-Me}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$, сопровождающейся замещением в карборановом лиганде [38].

Синтез комплексов родия на основе заряд-компенсированных производных *нидо*-карборана со связью бор–азот представлен только асимметрично замещенными лигандами [31, 39–41]. В

связи с этим нами изучено комплексообразование *нидо*-карборансодержащего амидина 10-PrNHC(Et)=NN-7,8-C₂B₉H₁₁ (**1**) с комплексом родия(I) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$. Реакцию проводили в сухом тетрагидрофуране в инертной атмосфере во избежание окисления металла. В качестве основания для удаления *эндо*-водорода использовали *трет*-бутилат калия (схема 1).

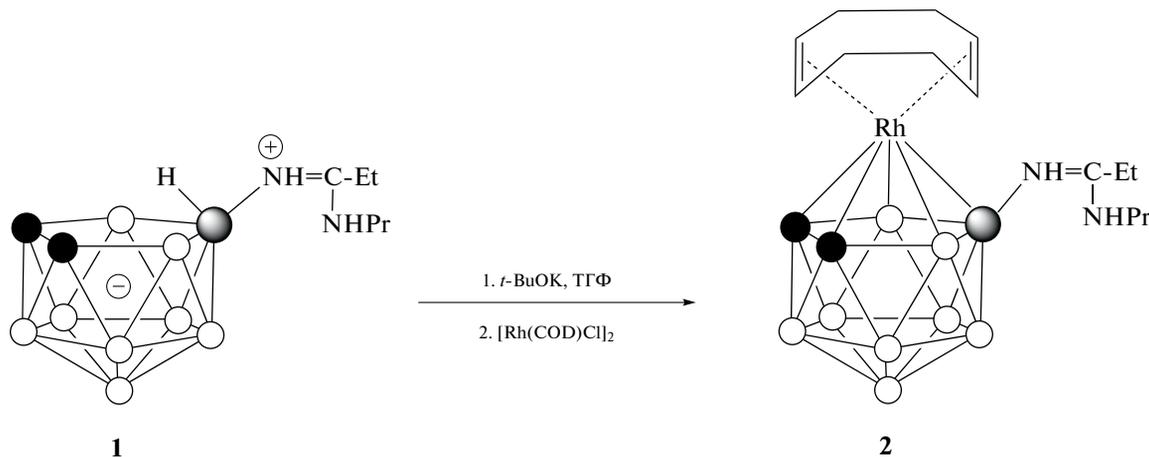


Схема 1. Синтез $[3,3\text{-}(1',5'\text{-COD})\text{-}8\text{-PrNH}=\text{C}(\text{Et})\text{NH}\text{-}3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$.

Обнаружено, что комплексообразование протекает достаточно быстро даже при комнатной температуре. Согласно данным, полученным с помощью метода тонкослойной хроматографии в хлористом метилена, полная конверсия амидина **1** в комплекс **2** проходит менее чем за 30 мин. Процесс выделения целевого продукта из реакционной смеси включал в себя колоночную хроматографию на силикагеле с использованием в качестве элюента хлористого метилена. Комплекс **2** желто-коричневого цвета был получен с высоким выходом (92%).

Полученный комплекс охарактеризован различными методами спектроскопии ЯМР. При этом наиболее значимыми являются спектры ЯМР ^{11}B и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Так, в спектре ЯМР ^{11}B (рис. 2) сигналы от девяти атомов бора дикарборлидного лиганда присутствуют в области примерно от 5 до -30 м.д., что соответствует типичной картине спектров комплексов полусэндвичевого типа на основе *нидо*-карборана. В спектре наблюдается всего пять сигналов, что говорит о наличии плоскости симметрии в соединении. Синглет от замещенного атома бора находится при 4.9 м.д., остальные сигналы представляют собой дублеты при -12.5 , -16.1 , -23.7 и -26.7 м.д. с общим соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

В спектре ЯМР ^1H соединения **2** отсутствует характеристичный сигнал *эндо*-водорода *нидо*-карборанового остова, а синглет от *CH*-протонов

дикарборлидного лиганда наблюдается при 2.83 м.д., что подтверждает факт образования комплекса. В спектре также присутствуют сигналы циклооктадиенового лиганда и заместителя в дикарборлидном лиганде. При этом наблюдаются два сигнала NH-групп бокового заместителя при 8.12 и 7.33 м.д., что подтверждает предполагаемую структуру комплекса **2**, в которой дикарборлидный лиганд координируется атомом металла по η^5 -типу. Таким образом, боковой заместитель, как и в случае *C*-амидинкарборанильного комплекса родия(III) $[3\text{-Cr}^*\text{-}1(2',6'\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{-}2'',6''\text{-}^i\text{Pr}_2)\text{-}3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]$ [42], не принимает непосредственного участия в комплексообразовании. Для соотношения сигналов NH-протонов был получен спектр ЯМР (NH)gCOSY (рис. 3). Из данного спектра видно, что сигнал при 8.12 м.д. имеет кросс-пик с квинтетом от $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ и, следовательно, соответствует атому водорода группы NHPt, тогда как синглет при 7.33 м.д. не имеет кросс-пиков ни с одной из групп, что хорошо согласуется с ожидаемой спектральной картиной для атома водорода при двойной связи $\text{NH}=\text{C}$.

Интересной особенностью спектра ЯМР ^{13}C комплекса **2** является расщепление сигналов от атомов углерода при двойной связи в 1,5-циклооктадиене на атоме родия. Сигналы проявляются в виде дублета при 75.0 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия, равной 12 Гц. Сигнал

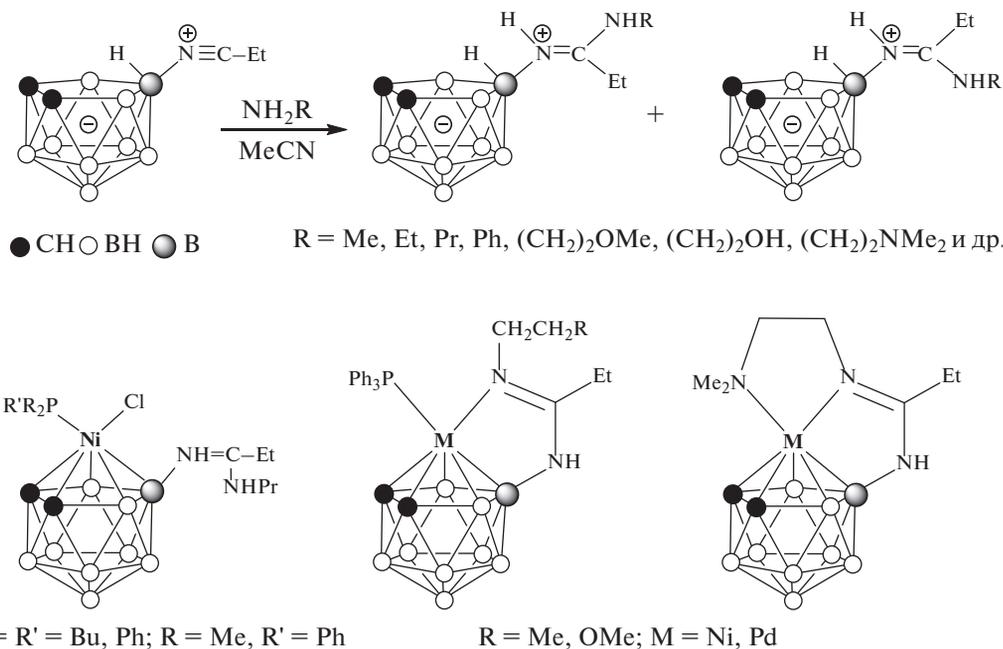


Рис. 1. Синтез *нидо*-карборансодержащих амидинов и металлокомплексов на их основе.

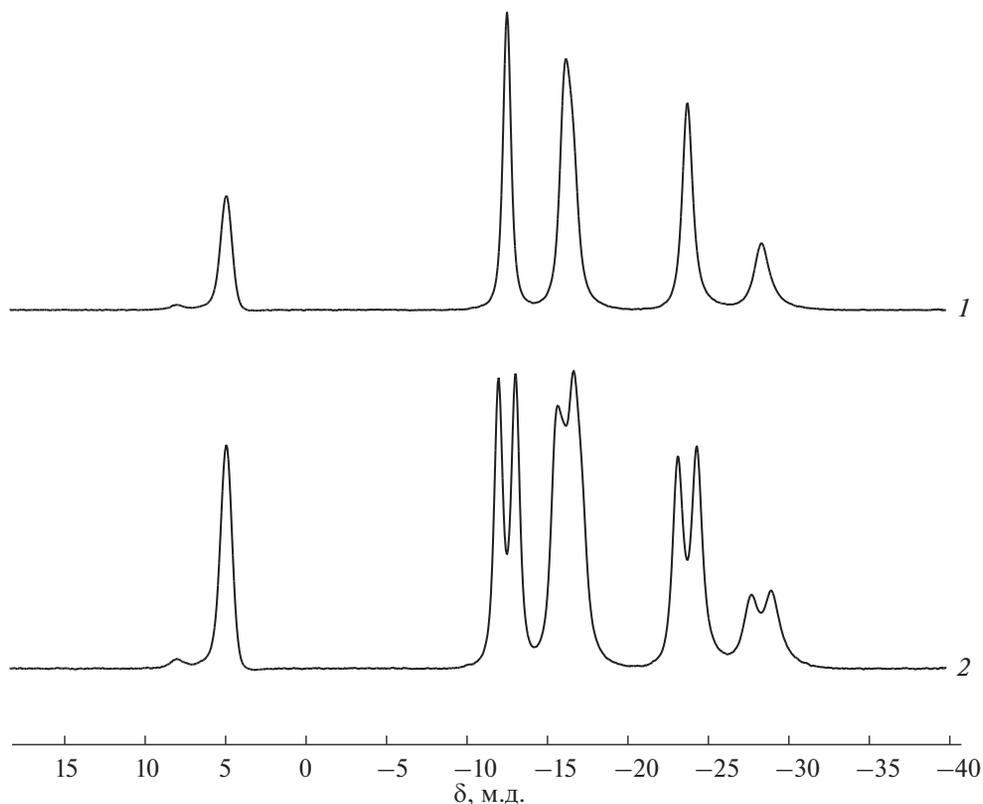


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹¹B{¹H} (1) и ¹¹B (2) комплекса 2.

от атома углерода группы NH=C наблюдается ¹H в виде мультиплетов при 2.25–2.40 и 2.05–2.15 м.д., в спектре ЯМР ¹³C наблюдаются в виде одного сигнала при 32.1 м.д. (рис. 4).

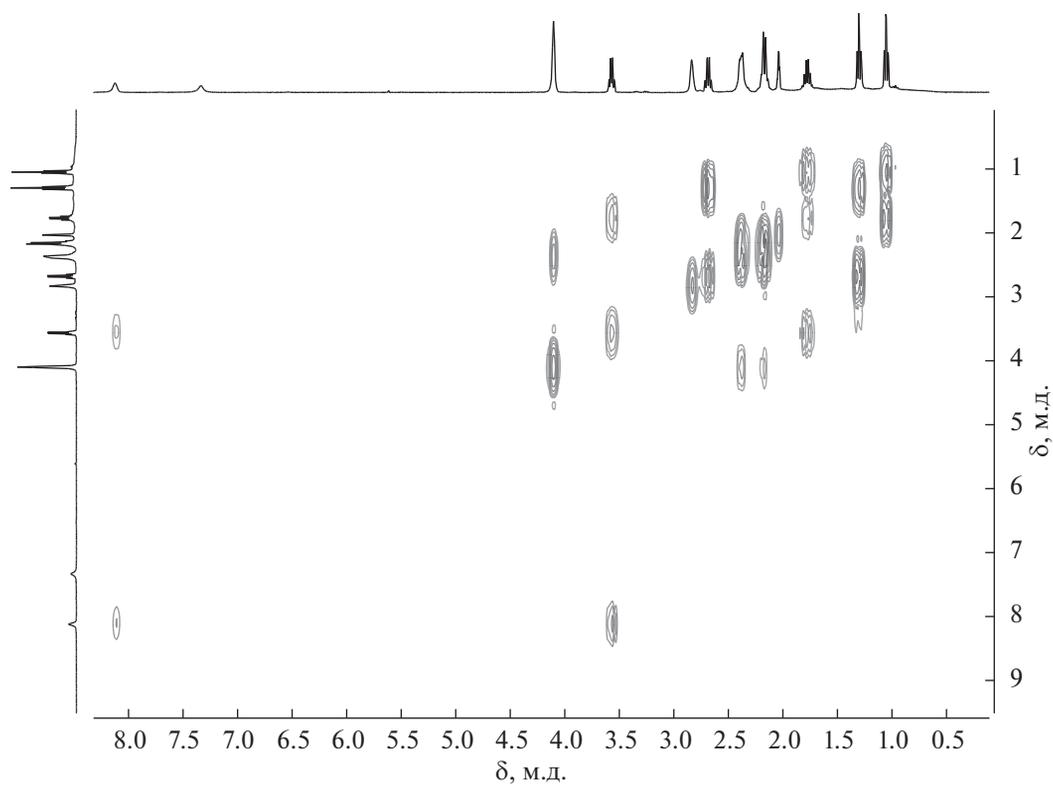


Рис. 3. Спектр ЯМР (NH)gCOSY комплекса 2.

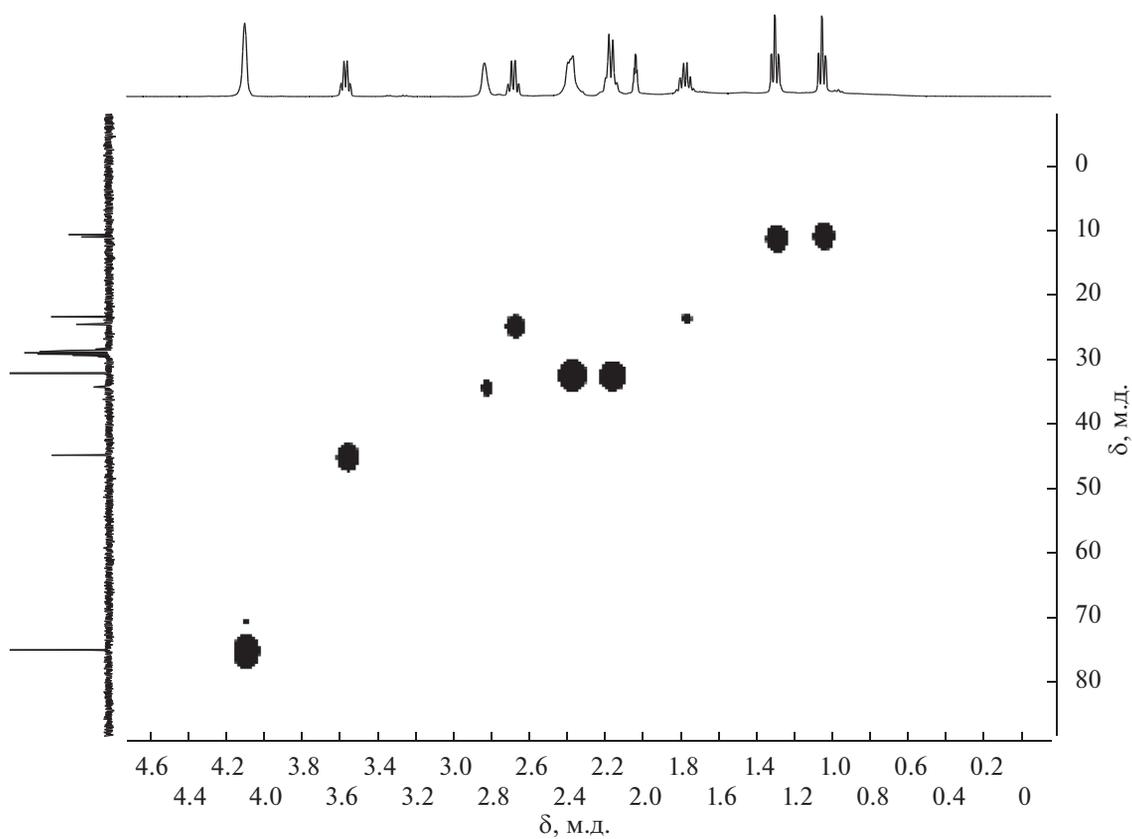


Рис. 4. Спектр ЯМР (HS)HSQC комплекса 2.

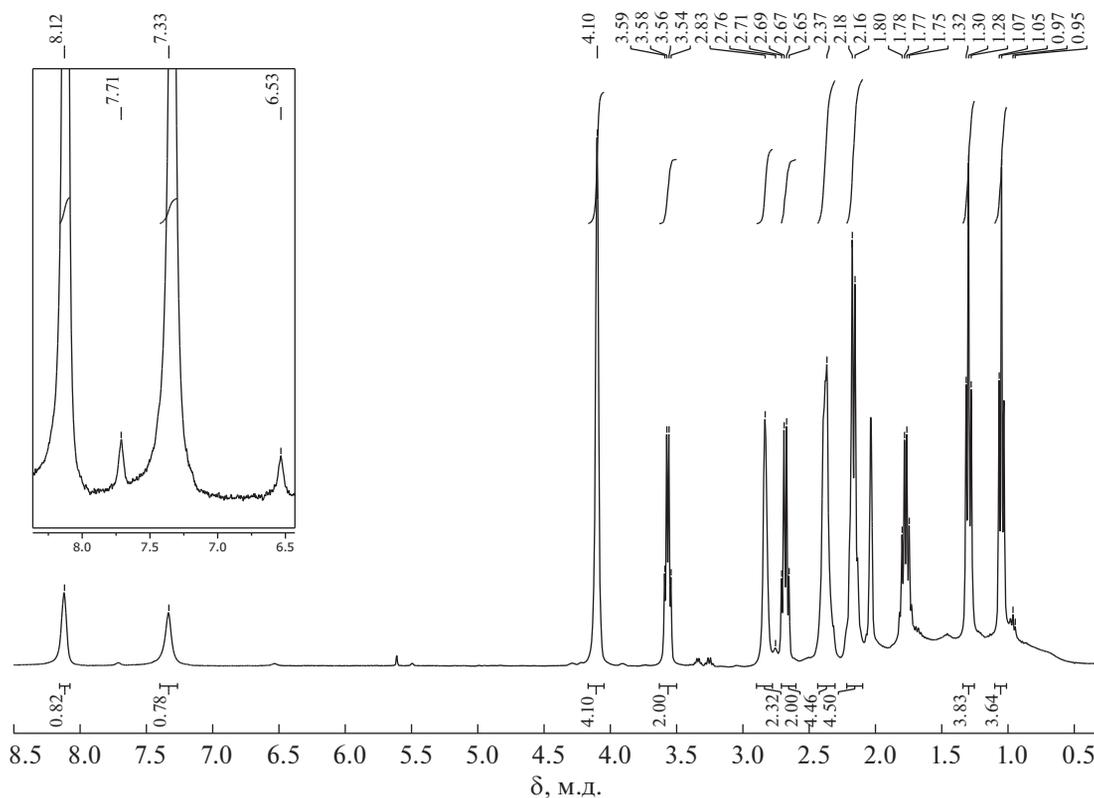


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H комплекса 2.

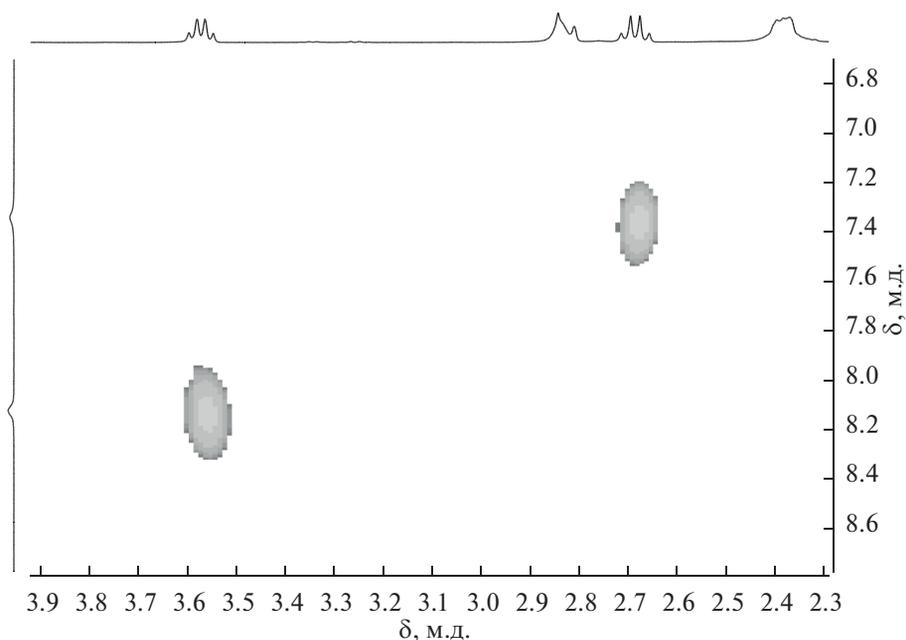


Рис. 6. Фрагмент спектра ЯМР (HN)NOESY комплекса 2.

Следует отметить, что исходный амидин **1** представляет собой смесь *E*- и *Z*-изомеров в соотношении примерно 1 : 1 (рис. 1) [24]. На основе анализа спектров ЯМР ^1H и ^{11}B комплекса **2** мож-

но предположить, что полученный комплекс также представляет собой смесь стереоизомеров, один из которых является минорным. Так, в спектре ЯМР ^1H (рис. 5) помимо основных сигнала-

лов можно также наблюдать второй набор сигналов малой интенсивности. Наиболее четко выделяются сигналы при 7.71 и 6.53 м.д. от NH-протонов, синглет от CH-протона при 2.76 м.д. и триплет от метильной группы пропильного заместителя при 0.97 м.д. Остальные сигналы накладываются на сигналы основного изомера и не поддаются идентификации. В спектре ЯМР ^{11}B также четко прослеживается синглет от замещенного десятого атома бора минорного изомера при 8.0 м.д. (рис. 2). Исходя из интегральной интенсивности синглетов обоих изомеров можно сделать вывод, что содержание минорного продукта составляет ~5%.

Для определения абсолютной конфигурации основного изомера был получен спектр ЯМР (NH)NOESY. На рис. 6 приведен фрагмент этого спектра, из которого видно, что сигнал протона NH=C при 7.33 м.д. имеет кросс-пик с кваттетом метиленовой группы этильного заместителя при 2.68 м.д. Это свидетельствует о том, что указанные группы находятся по одну сторону от двойной связи, что соответствует *Z*-конфигурации для основного изомера. Отсутствие кросс-пика между сигналом протона NH=C и кваттетом метиленовой группы пропильного заместителя также говорит в пользу данного предположения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обнаружено, что комплексообразование симметрично замещенного заряд-компенсированного карбораниламида 10-PrNH₂C(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ с [(COD)RhCl]₂ приводит к полусэндвичевому комплексу родия(I) [3,3-(1',5'-COD)-8-PrNH=C(Et)NH-3,1,2-RhC₂B₉H₁₀], в котором дикарболлидный лиганд связан с атомом металла по η⁵-типу. В растворе синтезированный комплекс находится преимущественно в виде *Z*-изомера с небольшой примесью *E*-изомера, что было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к. х. н. С.В. Тимофеева (ИНЭОС РАН) за предоставленный комплекс родия [(COD)RhCl]₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10199). Спектры ЯМР получены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, работающего при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. P. 283.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.00009-3>
2. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1289. [*Сиваев И.Б.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
3. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
4. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
5. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
6. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514. [*Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 495.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
7. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 519. [*Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Координационная химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 457.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
8. *Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1350. [*Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1255.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090047>
9. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. [*Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
10. *Avdeeva V.V., Korolenko S.E., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 3. P. 393. [*Авдеева В.В., Короленко С.Е., Малинина Е.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 3. С. 443.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363222030070>
11. *Körbe S., Schreiber P.J., Michl J.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5208.
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
12. *Douvrís C., Michl J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. R179.
<https://doi.org/10.1021/cr400059k>
13. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
14. *Hawthorne M.F., Young D.C., Garrett P.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 4. P. 862.
<https://doi.org/10.1021/ja01006a006>

15. *Yoo J., Hwang J.-W., Do Y.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 3. P. 568.
<https://doi.org/10.1021/ic000768k>
16. *Hawthorne M.F., Young D.C., Andrews T.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 4. P. 879.
<https://doi.org/10.1021/ja01006a008>
17. *Grimes R.N.* Transitional metal metallocarboranes // Comprehensive Organometallic Chemistry II. Oxford: Elsevier, 1995. V. 1. P. 373.
<https://doi.org/10.1016/B978-008046519-7.00009-5>
18. *Grimes R.N.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200–202. P. 773.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00262-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00262-9)
19. *Hosmane N.S., Maguire J.A.* Metallocarboranes of d- and f-block metals // Comprehensive Organometallic Chemistry III. Oxford: Elsevier, 2007. V. 3. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-045047-4/00046-7>
20. *Stogniy M.Yu., Sivaev I.B.* // Reactions. 2022. V. 3. № 1. P. 172.
<https://doi.org/10.3390/reactions3010013>
21. *Timofeev S.V., Sivaev I.B., Prikaznova E.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 751. № 1. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.08.012>
22. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 22. P. 17958.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ04192J>
23. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 174. № 1. P. 114170.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170>
24. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu. et al.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 909. № 1. P. 121111.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121111>
25. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 14. P. 4967.
<https://doi.org/10.1039/d1dt00373a>
26. *Stogniy M.Yu., Anufriev S.A., Bogdanova E.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 1. P. 91. [*Стогний М.Ю., Ануфриев С.А., Богданова Е.В. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. 2022. № 1. С. 91.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3381-x>
27. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 3. P. 306.
<https://doi.org/10.3390/cryst11030306>
28. Purification of Laboratory Chemicals; Butterworth-Heinemann: Burlington, NJ, USA, 2009.
29. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.00013-5>
30. *Molotov A.P., Vinogradov M.M., Moskovets A.P. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 38–39. P. 4635.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700498>
31. *Chan A.P.Y., Parkinson J.A., Rosair G.M. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 3. P. 2011.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03351>
32. *Vinogradov M.M., Loginov D.A.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121135.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121135>
33. *Molotov A.P., Timofeev S.A., Loginov D.A.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 10. P. 1922. [*Молотов А.П., Тимофеев С.А., Логинов Д.А.* // Изв. АН Сер. хим. 2021. № 10. С. 1922.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3297-x>
34. *Loginov D.A., Belova A.O., Kudinov A.R.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 983. [*Логинов Д.А., Белова А.О., Кудинов А.Р.* // Изв. АН, Сер. хим. 2014. № 4. С. 983.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0537-3>
35. *Alekseev L.S., Lyubimov S.E., Dolgushin F.M. et al.* // Organometallics. 2011. V. 30. № 7. P. 1942.
<https://doi.org/10.1021/om101201e>
36. *Núñez R., Tutusaes O., Teixidor F. et al.* // Organometallics. 2004. V. 23. № 10. P. 2273.
<https://doi.org/10.1021/om030635h>
37. *Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.025>
38. *Baker R.T., Delaney M.S., King III R.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 10. P. 2965.
<https://doi.org/10.1021/ja00322a038>
39. *Teller R.G., Wilczynski J.J., Hawthorne M.F.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. № 11. P. 472.
<https://doi.org/10.1039/C39790000472>
40. *Timofeev S.V., Zhidkova O.B., Sivaev I.B. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.11.014>
41. *Timofeev S.V., Zhidkova O.B., Suponitsky K.Yu. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 518. P. 120243.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120243>
42. *Xu B., Yao Z.-Y., Jin G.-X.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 963. [*Сюй Б., Яо Ц.-Ц., Цзинь Г.-С.* // Изв. АН Сер. хим. 2014. № 4. С. 963.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0534-6>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.4+546.55+546.02+546.05+547.7+547.8+579.8

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С 5-НИТРО-2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ© 2022 г. К. А. Кошенкова^а, И. А. Луценко^{а, *}, Ю. В. Нелюбина^б, П. В. Примаков^б, Т. М. Алиев^б,
О. Б. Беккер^с, А. В. Хорошилов^а, С. Н. Мантров^д, М. А. Кискин^а, И. Л. Еременко^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия^сИнститут общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 117971 Россия^дРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: irinalu05@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Взаимодействием ацетата меди(II) с 5-нитро-2-фуранкарбонической кислотой (NO₂-Hfur), а также N-донорными лигандами 2,2'-бипиридином (bpy) и пиридином (py) получены моно-[Cu(NO₂-fur)₂(H₂O)₂] · 2H₂O (I), [Cu(NO₂-fur)₂(py)₂(H₂O)] (II) и биядерный [Cu₂(NO₂-fur)₄(bpy)₂] · H₂O (III) комплексы, структура которых расшифрована методом РСА. Катион Cu²⁺ находится в плоскоквадратном (I) или квадратно-пирамидальном (II, III) окружении, реализуя КЧ(Cu) = 4 (I) или 5 (II, III) соответственно. Стабильность комплексов I–III в твердой фазе определена методом синхронного термического анализа, а в растворе – с помощью электронных спектров поглощения. Термически стабильными (>100°C) являются соединения I и II. Наличие в составе исследуемых комплексов нитрогруппы обуславливает мощные экзотермические эффекты, интенсивность которых нивелируется донорными лигандами. Хранение растворов соединений в 5%-ном растворе глюкозы и 0.9%-ном NaCl в течение 2 сут, по данным УФ-спектроскопии, не вызывает их деградации. Биологическая активность комплексов I–III изучена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* (является модельным для *M. tuberculosis*); для II проведены исследования на противомикробную активность против ряда Г(+) и Г(–) бактерий.

Ключевые слова: комплексы меди(II), 5-нитро-2-фуранкарбоническая кислота, кристаллическая структура, биологическая активность, синхронный термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22700106

ВВЕДЕНИЕ

Туберкулез – одно из опасных заболеваний человечества (по данным ВОЗ), ежегодно уносящее жизни десятки тысяч людей [1]. Со времени открытия Р. Кохом (1882 г.) возбудителя туберкулеза – микобактерии туберкулеза (МБТ; палочка Коха) прошло более 130 лет, однако однозначно победить эту инфекцию медикам, биологам и биохимикам до сих пор не удастся. Проблема заключается в быстрой выработке микобактериями различных видов резистентности, которые на сегодняшний день насчитывают более десятка: лекарственная и множественная лекарственная устойчивость, вич-ассоциированные разновидности туберкулеза, латентные, дормантные и др. виды, в том числе и мультирезистентные, которые обуславливают глобальные трудности для терапии данного заболевания. Создание препара-

тов для химиотерапии туберкулеза является одной из фундаментальных составляющих современной медицины. Очевидно, что на первый план выходит проблема поиска веществ с новыми механизмами действия. Возможно, одним из путей решения могут стать координационные соединения с эссенциальными (жизненно необходимыми) металлами (Cu, Zn, Co, Fe, Mg и др.). Несмотря на то, что металлсодержащие препараты достаточно широко используются в медицине (лечение различных видов анемии – препараты железа и кобальта; противопаразитарные, противомикробные и антисептические – соединения цинка, серебра, ртути; противораковые – комплексы платины и т.д. [2–6]), на сегодняшний день нет противотуберкулезных лекарственных средств на основе координационных соединений. По-видимому, создание таких препаратов

сдерживается недостаточным пониманием роли ионов металлов в физиологии и гомеостазе микробактерий. Тем не менее исследования в этом направлении проводятся. Так, авторы [7] продемонстрировали на препарате Элескломол (эффетивен против МБТ Н37Rv с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) 4 мг/л) повышение эффективности более чем в 65 раз при комплексообразовании с медью(II). Ранее [8–14] нами получены комплексы Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) с 2-фуранкарбоневой кислотой (2Hfur), а также с различными N-донорными лигандами и установлена активность *in vitro* против непатогенного микобактериального штамма *Mycolicibacterium smegmatis*, в частности, определены катионы, к которым наиболее чувствительна микобактерия, а также солиганды, способные усиливать/подавлять биологическую эффективность. В представленной работе 2-фуранкарбоневая кислота была заменена на 5-нитро-2-фуранкарбоневую (5NO₂-Hfur), являющуюся родоначальником группы противомикробных препаратов (фуразолидон, энтерофурил, хинифурил и др.) с целью повышения биологической активности. Заметим, что в литературе присутствуют данные о том, что анион NO₂⁻, входя в состав соединений, способен повышать биоэффективность [15]. Взаимодействием ацетата меди(II) с NO₂-Hfur, а также с N-донорными лигандами 2,2'-бипиридином (bpy) и пиридином (py) получены моно-[Cu(NO₂-fur)₂(H₂O)₂] · 2H₂O (I), [Cu(NO₂-fur)₂(py)₂(H₂O)] (II) и биядерный [Cu₂(NO₂-fur)₄(bpy)₂] · H₂O (III) комплексы, структура которых расшифрована с помощью РСА. Стабильность комплексов I–III определена методом синхронного термического анализа (СТА), а в растворе – с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП). Биологическая активность полученных соединений изучена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* (является модельным для *M. tuberculosis*); для II против ряда бактерий: стафилококков, стрептококков и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез новых соединений проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды и растворителей: ацетонитрила (ос. ч., Химмед), этанола (х. ч., Химмед), метанола (х. ч., Химмед), ланоформа (х. ч., Химмед), 0.9% NaCl (Солофарм), 5%-ного раствора глюкозы (Солофарм). Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: медь(II) ацетат моногидрат (95%, Acros), 5-нитро-2-фуранкарбоневую кислоту (98%, Sigma Aldrich), 2,2'-бипиридин (х. ч., Химмед), пиридин (ч., Химмед).

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с фурье-преобразованием Perkin–Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Синтез [Cu(NO₂-fur)₂(H₂O)₂] · 2H₂O (I). Навески Cu(OAc)₂ · H₂O (0.100 г, 0.5 ммоль) и 5NO₂-Hfur (0.157 г, 1 ммоль) растворяли в смеси MeCN : EtOH : H₂O (3 : 1 : 1) и выдерживали при нагревании (70°C) до полного растворения суспензии (180 мин). Полученный голубой раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре для медленного испарения растворителей. Через 3 сут образовывались кристаллы бирюзового цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход I 0.21 г. (94%).

	C	H	N
Найдено, %:	26.65;	2.71;	6.09.
Для C ₁₀ H ₁₂ O ₁₄ N ₂ Cu (I)			
вычислено, %:	26.83;	2.70;	6.26.

ИК-спектр (НПВО; ν, см⁻¹): 3665 уш. сл, 3588 ср, 3220 уш. ср, 3160 уш. ср, 2983 уш. ср, 2903 уш. ср, 1793 о. сл, 1606 ср, 1580 ср, 1526 с, 1404 ср, 1321 о. с, 1247 ср, 1157 ср, 1071 уш. ср, 1018 с, 956 ср, 904 уш. ср, 805 с, 779 с, 734 с, 628 с, 564 уш. с, 467 о. с, 411 о. с.

Синтез [Cu(NO₂-fur)₂(py)₂(H₂O)] (II). Навески Cu(OAc)₂ · H₂O (0.100 г, 0.5 ммоль) и 5NO₂-Hfur (0.157 г, 1 ммоль) растворяли в смеси MeCN : MeOH : CHCl₃ (4 : 1 : 2). К полученной суспензии добавляли py (0.15 мл, 2 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70°C в течение 180 мин. Полученный синий раствор отфильтровывали в шленк и концентрировали до 20 мл. Через сутки образовывались игольчатые кристаллы синего цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход II 0.24 г. (87%).

	C	H	N
Найдено, %:	43.44;	2.94;	10.12.
Для C ₂₀ H ₁₆ O ₁₁ N ₄ Cu (II)			
вычислено, %:	43.53;	2.92;	10.15.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3670 уш. сл, 3367 уш. сл, 3169 сл, 2980 уш, ср, 2901 уш. сл, 1927 о. сл, 1844 о. сл, 1626 с, 1580 ср, 1529 с, 1490 ср, 1446 ср, 1401 ср, 1333 о. с, 1236 ср, 1216 ср, 1151 ср, 1069 ср, 1015 ср, 970 ср, 948 ср, 916 сл, 844 ср, 788 с, 754 ср, 691 с, 640 ср, 609 с, 563 уш. ср, 524 ср, 483 ср, 432 с.

Синтез [Cu₂(NO₂-fur)₄(bpy)₂] · H₂O (III). Навески Cu(OAc)₂ · H₂O (0.100 г, 0.5 ммоль), 5NO₂-Hfur (0.157 г, 1 ммоль) растворяли в смеси MeCN :

: MeOH : CHCl₃ (4 : 1 : 2). К полученной суспензии добавляли бру (78 мг, 0.5 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при 70°C в течение 180 мин. Полученный синий раствор отфильтровывали в шленк и концентрировали до 20 мл. Через сутки образовывались кристаллы синего цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход III 0.2 г. (75%).

	C	H	N
Найдено, %:	44.42;	2.39;	10.21.
Для C ₄₀ H ₂₆ O ₂₁ N ₈ Cu ₂ (III)			
вычислено, %:	44.41;	2.42;	10.36.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3156 сл, 3115 сл, 3066 сл, 3040 сл, 2962 сл, 2867 уш. сл, 2148 о. сл, 1955 о. сл, 1602 о.с, 1569 с, 1524 с, 1512 с, 1478 с, 1453 ср, 1407 ср, 1394 сл, 1359 с, 1320 о. с, 1303 о. с, 1245 с, 1236 с, 1200 ср, 1184 ср, 1165 ср, 1152 ср, 1141 ср, 1111 сл, 1066 сл, 1034 ср, 1020 с, 1014 с, 979 сл, 966 ср, 944 ср, 916 сл, 900 сл, 856 сл, 835 сл, 823 ср, 810 с, 791 с, 778 о. с, 737 с, 730 с, 663 ср, 651 ср, 641 ср, 629 ср, 609 ср, 571 ср, 530 сл, 519 сл, 496 с, 476 ср, 458 сл, 443 сл, 432 сл, 417 с, 402 сл.

Рентгеноструктурное исследование (РСА) комплексов I–III проводили при 120 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор, MoK α , λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы ShelXT [16] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [17] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды в I и II локализованы из разностных синтезов Фурье, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения комплексов I–III приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2149568-2149570; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Термическое поведение соединений I–III изучали методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10 град/мин до 500°C. Масса навесок: 5.25 (I), 0.65 (II), 2.15 мг (III). Точность измерения температуры $\pm 0.7^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-2}$ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки

по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа химический состав и микроморфологию остаточного вещества III анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max (80 мм²). Увеличение составило $\times 30000$. Количественные данные и данные картирования элементов были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Электронные спектры поглощения I–III регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i. В качестве растворителей использовали коммерчески доступные готовые 0.9%-ный раствор NaCl и 5%-ый раствор глюкозы (Солофарм). Все УФ-видимые спектры регистрировали в диапазоне 220–600 нм. Устойчивость растворов изучали путем измерения оптической плотности исследуемых растворов комплексов (50 мМ) каждые 6 ч в течение 48 ч при комнатной температуре.

Биологическую активность соединений I–III определяли в тест-системе *M. smegmatis mc² 155* методом бумажных дисков. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газонем на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон–соевый агар M-290 (Himedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco Powder 5 г/л (Oxoid), Peptone special 5 г/л (Oxoid), NaCl 5 г/л, Tween-80) при +37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности OD600 = 1.5 смешивали с расплавленной агаризованной средой M-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура : Lemco-TW : M-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при +37°C. Минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Метод испытания включает количественную оценку диаметра зоны подавления роста культуры *M. smegmatis*, выращенной газонем на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, пропитанных испытуемыми соединениями. Исследуемое соединение наносили на диски в разных концентрациях и регистрировали диаметр halo (зона ингибирования роста). Активность соединений определяли относительно препаратов первого ряда лечения туберкулеза – изониазида (INH) и рифампицина (Rif).

Противомикробную активность II определяли *in vitro* в отношении десяти грамположительных и

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения соединений I–III

Параметр	I	II	III
Брутто-формула	C ₁₀ H ₁₂ CuN ₂ O ₁₄	C ₂₀ H ₁₆ CuN ₄ O ₁₁	C ₄₀ H ₂₆ Cu ₂ N ₈ O ₂₁
<i>M</i>	447.76	551.916	1081.785
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	5.78370(10)	18.1115(8)	8.5249(5)
<i>b</i> , Å	5.24960(10)	5.9467(2)	10.4071(6)
<i>c</i> , Å	25.5565(6)	11.4784(5)	13.1871(8)
α , град	90	90	73.272(3)
β , град	94.8740(10)	119.459(3)	86.343(3)
γ , град	90	90	70.961(3)
<i>V</i> , Å ³	773.14(3)	1076.43(8)	1058.56(11)
<i>Z</i>	2	2	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.923	1.703	1.697
μ , мм ⁻¹	15.00	10.88	11.03
<i>F</i> (000)	454	563	549
Область сбора данных по θ , град	60	52	52
Число измеренных отражений	10813	8142	15529
Число независимых отражений	2354	2119	4136
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2142	1923	3709
<i>R</i> _{int}	0.0308	0.0695	0.0540
Переменных уточнения	124	165	0.0271
GOOF	1.084	0.9849	1.0712
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	0.0221, 0.0556	0.0379, 0.0558	0.0309, 0.0770
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	0.0253, 0.0570	0.0452, 0.0581	0.0353, 0.0795
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	−0.398/0.493	−0.3353/0.2937	−0.4750/0.0525

грамотрицательных штаммов. Сравнительную оценку спектра антибактериального действия на эталонных штаммах Г(+) и Г(−) микроорганизмов проводили методом серийных разведений в бульоне Мюллера–Хинтона с использованием 96-луночных стерильных планшетов. Оценку роста культур проводили визуально, сравнивая рост микроорганизмов в присутствии комплексного соединения меди(II) с ростом культуры без них. Первую наименьшую концентрацию вещества, где визуально не определялся рост бактерий, считали минимальной подавляющей концентрацией (МПК). В качестве препарата сравнения был выбран антибиотик широкого спектра действия – левофлоксацин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа, I кристаллизуется в моноклинной пр. гр. *P*2₁/*n* с

двумя сольватными молекулами воды на одну молекулу комплекса (табл. 1, рис. 1). Ион меди(II), занимающий в кристалле частное положение (центр инверсии), находится в искаженном плоскоквадратном окружении, образованном карбоксильными группами двух анионов кислоты и двумя молекулами воды (табл. 2), попарно связанными водородными связями O–H...O (O...O 2.6759(11) Å, ОНО 147.92(7)°). Аналогичные водородные связи (O...O 2.7521(12) Å, ОНО 170.86(6)°) соединяют единственную симметрически-независимую молекулу воды, координированную к иону металла, с сольватной молекулой воды (рис. 2), дополнительно связанной с атомом кислорода фуранового фрагмента (O...O 3.2303(11) Å, ОНО 156.69(6)°). Вторая водородная связь, образованная сольватной молекулой воды с атомом кислорода карбоксильной группы аниона кислоты соседнего комплекса (O...O 2.7188(12) Å, ОНО 160.13(6)°), приводит к формированию в кристалле водородно-связанных цепей (рис. 2).

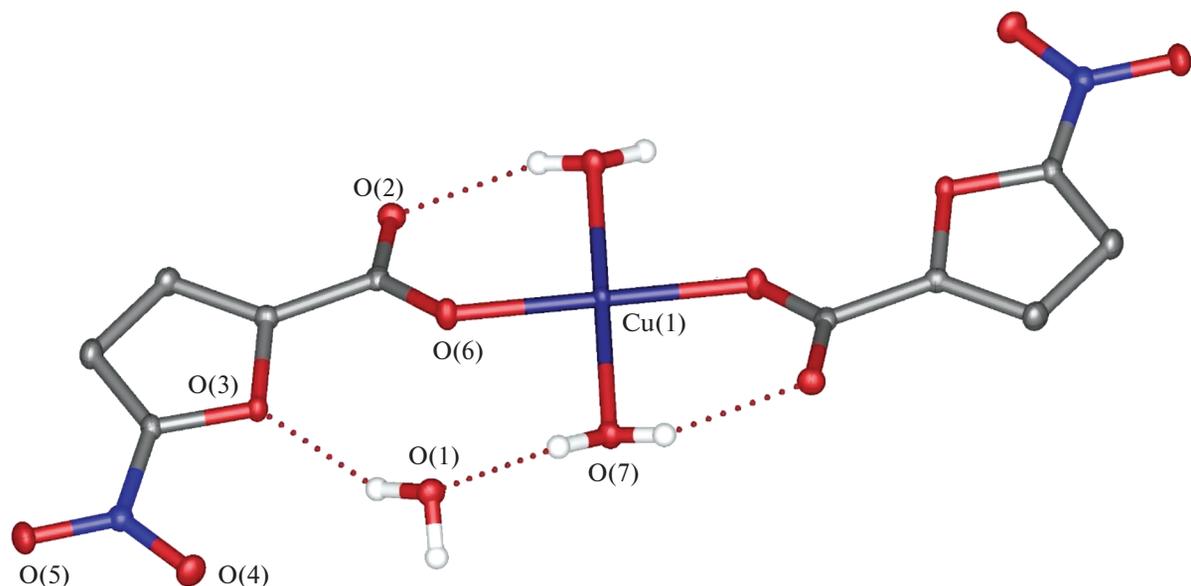


Рис. 1. Общий вид комплекса I. Показаны только атомы водорода молекул воды, неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$), а нумерация приведена только для гетероатомов независимой части элементарной ячейки. Здесь и далее пунктирными линиями изображены водородные связи.

Комплекс II кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $C2$ (табл. 1). Координационное окружение иона меди(II), занимающего в кристалле частное положение (ось второго порядка), имеет форму искаженной квадратной пирамиды, в основании которой находятся атомы кислорода карбоксильных групп двух симметрически-эквивалентных анионов кислоты и атомы азота двух симметрически-эквивалентных пиридиновых лигандов, а в вершине — молекула воды (рис. 3, табл. 2). Последняя образует водородные связи с атомами кислорода карбоксильных групп, не координированными к иону металла ($O \cdots O$ 2.180(4) Å, OHO 162.16(12)°), тем самым объединяя молекулы II в водородно-связанные цепи (рис. 4).

Комплекс III, кристаллизующийся в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ (табл. 1), содержит два симметрически-эквивалентных иона Cu^{2+} в искаженном квадратно-пирамидальном координационном окружении, образованном тремя атомами кислорода карбоксильных групп одного терминального и двух мостиковых анионов кислоты и двумя атомами азота бипиридинового лиганда (табл. 2, рис. 5). В

результате такой координации в молекуле комплекса образуется восьмичленное кольцо $-\text{Cu}-\text{OCO}-\text{Cu}-\text{OCO}-$, геометрический центр которого совпадает с частным положением в кристалле — центром инверсии. Стекинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами соседних молекул комплекса объединяют их в бесконечные цепи, соответствующее расстояние между центрами взаимодействующих пиридиновых фрагментов составляет 3.6142(18) Å, а угол между их плоскостями — 1.14(11)° (рис. 6).

Термическое поведение соединений I–III было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК до 500°C (рис. 7). Наличие нитрогрупп в составе комплексов обусловило протекание процессов, сопровождающихся образованием взрывчатых продуктов, что отражается в интенсивных экзотермических эффектах (рис. 7а–7в, кривая 2). Соединения термически устойчивы до 114 (I) и 107°C (II). На начальных стадиях термического разложения диссоциируют химические связи с наименьшей энергией разрыва [18, 19], напри-

Таблица 2. Основные длины связей, Å

Параметр	I	II	III
Cu–O(fur)	1.9398(8)	1.9496(14)	1.9396(14); 2.3228(18)
Cu–O(H ₂ O)	1.9756 (9); 2.4441(18)	2.230 (2)	–
Cu–N	–	2.014(3)	2.009(2); 2.010(2)
Cu...Cu	–	–	4.5684(4)

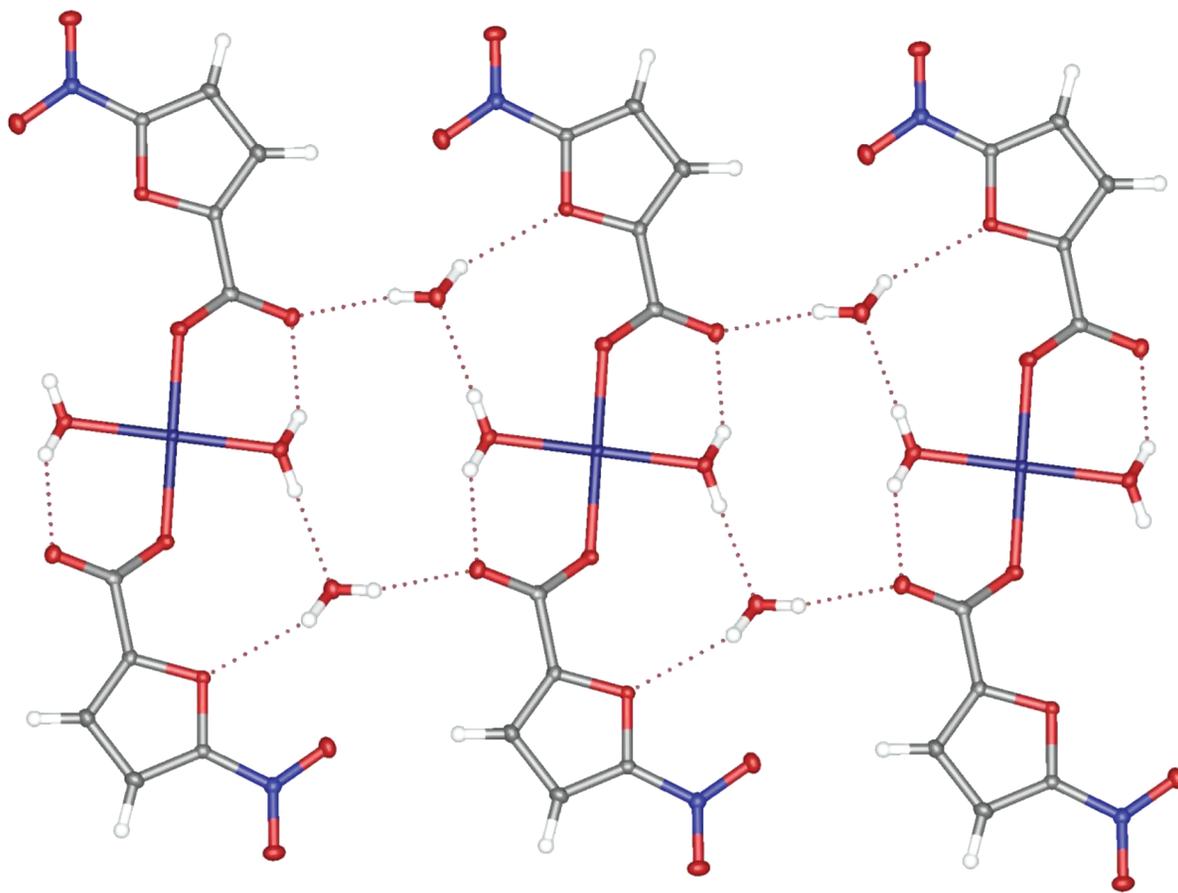


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I, иллюстрирующий образование водородно-связанных цепей.

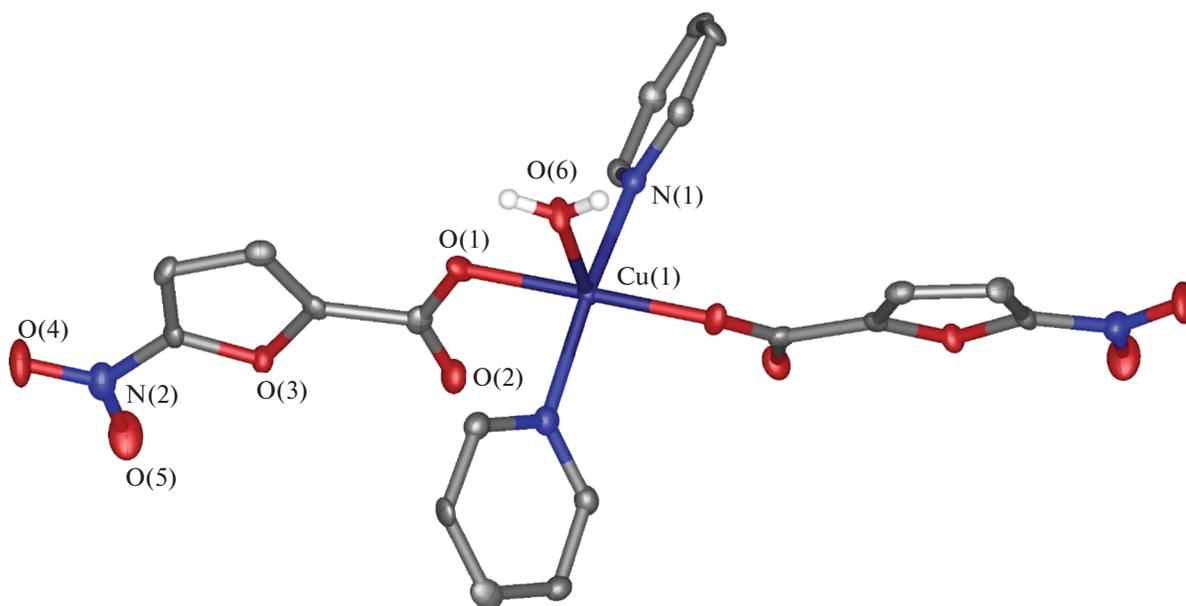


Рис. 3. Общий вид комплекса II.

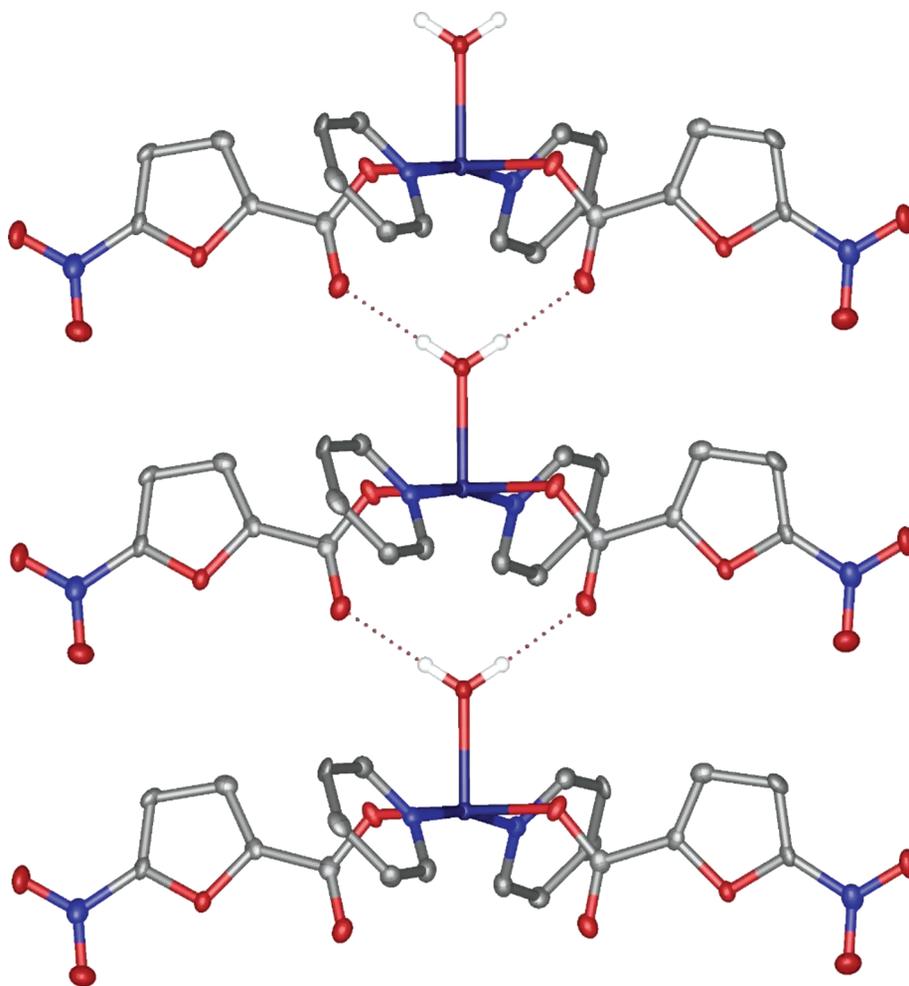


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II, иллюстрирующий образование водородно-связанных цепей.

мер, С–N. Первый этап потери массы на кривой ТГ соответствует элиминированию диоксида азота от аниона кислоты и одной координированной молекулы воды ($m_{\text{эксп}} = 15.3\%$ (I)/11.5% (II); $m_{\text{выч}} = 14.2\%$ (I)/11.6% (II)) (рис. 7а, 7б, кривая 1; табл. 3). Этому процессу соответствуют эндотермические эффекты на кривой ДСК (рис. 7а, 7б, кривая 2; табл. 3) с экстремумами при 132 и 151°C (I)/108°C (II). Накопление в газовой атмосфере продуктов с высокой кинетической энергией [20]: диоксида азота, паров воды, а также углекислого газа, образующегося в результате декарбонирования фуранкарбоновой кислоты, приводит к сильному экзотермическому эффекту, в результате которого в эксперименте для комплекса I происходит разрыв тигля (экстремум соответствует 269°C). В комплексе II наличие только одной молекулы воды и присутствие N-донорного лиганда смягчают протекание данного процесса, и наблюдается смещение пика экзотермического эффекта в более низкотемпературную область

(243°C) (рис. 7б, кривая 2; табл. 3). Соединение III, в отличие от I и II, начинает разлагаться уже при 62°C без эндотермических эффектов. Отсутствие воды в составе комплекса и наличие бипиридиновых фрагментов обуславливают сдвиг экзотермического процесса еще в более низкотемпературную область (экстремум при 186°C). Химический состав и микроморфологию остаточного вещества после термолита III анализировали с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 8а) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 8б). Проведенные ранее эксперименты по термическому исследованию карбоксилатных комплексов свидетельствуют о преимущественном образовании оксидов соответствующих металлов или чистых металлов [8, 10, 12, 21–25]. Энергодисперсионный спектр финального продукта термолита III включает высокоинтенсивные пики от атомов С и Cu, что свидетельствует о зауглероженности остаточного вещества (инертная атмосфера не позволяет закончить

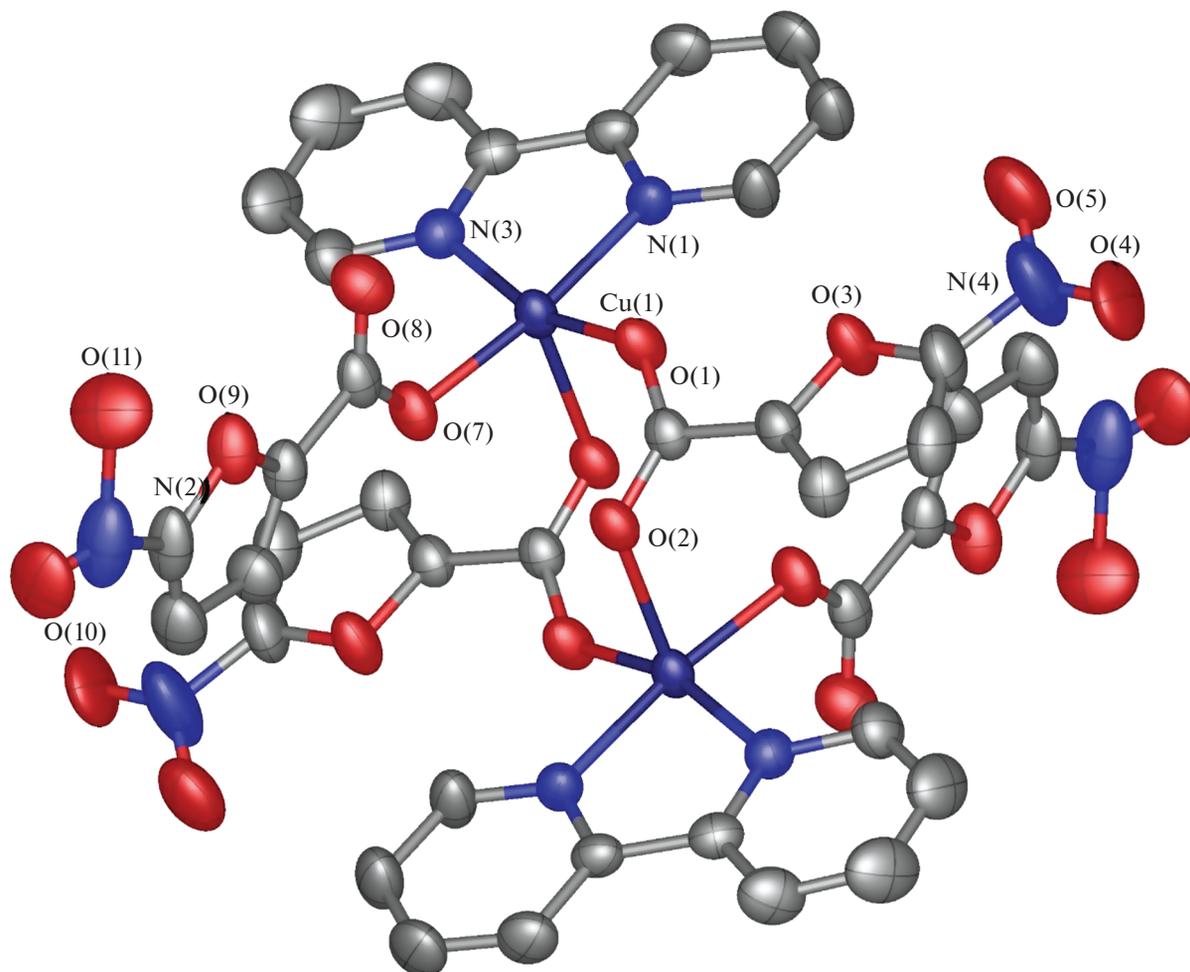


Рис. 5. Общий вид комплекса III.

окислительные процессы). Данный факт также подтверждается большой конечной массой 48.2% (II)/31.2% (III).

Устойчивость комплексов в водных растворах оценивали по данным УФ-спектроскопии. Спектры растворов I–III (50 мМ) в 5%-ном растворе глюкозы и физрастворе (0.9% NaCl) регистрировали каждые 6 ч на протяжении 2 сут (рис. 9а, 9б). ЭСП всех исследуемых комплексов содержат ин-

тенсивную полосу в области 320 нм, соответствующую $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -переходам внутри фуранового лиганда [25]. В случае медных комплексов полоса переноса заряда с металла на лиганд наблюдается в области 300–350 нм [26, 27], однако из-за своей слабой интенсивности она полностью перекрывается. С течением времени для растворов комплексов I и II (рис. 9а, 9б) наблюдались схожие изменения. В течение первых 12 ч об-

Таблица 3. Данные СТА для комплексов I–III (атмосфера аргона)

Комплекс	Этап/ ΔT , °C	Δm (ТГ), %	$T_{\text{эндо/экзо}}$, °C	$m_{\text{кон}}$, %
I	1/114–192	15.3	132 ± 0.7 ; 175 ± 0.7	–
	2/192–274*	–	269 ± 0.7	–
II	1/107–134	11.6	108 ± 0.7	48
	2/134–248	37.1	243 ± 0.7	–
III	1/62–80	2.4	71 ± 0.7	31
	2/80–191	48.9	186 ± 0.7	–

* Температура, при которой произошел разрыв тигля.

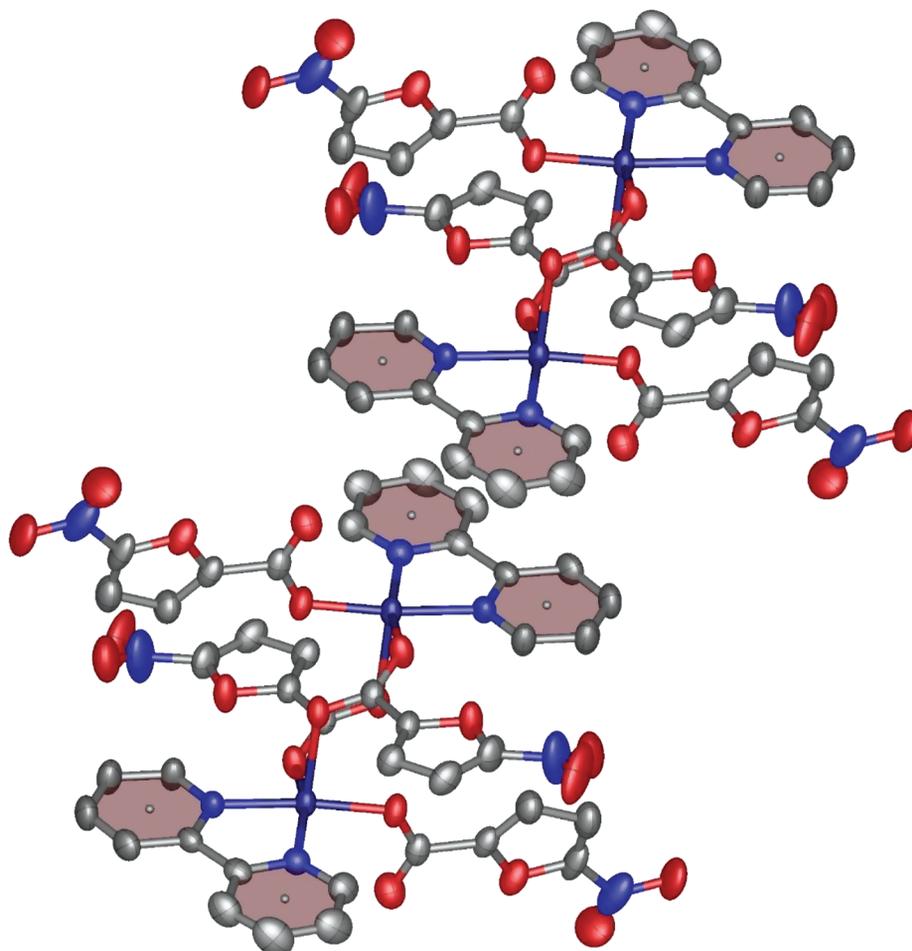


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III, иллюстрирующий образование “бесконечных цепей” за счет стекинг-взаимодействий между бипиридиновыми лигандами (выделены цветом).

шая интенсивность спектра снижалась, однако последующее хранение растворов при комнатной температуре не вызывало дальнейшей деградации. По-видимому, происходило быстрое перераспределение лигандного окружения, приводившее к незначительному падению интенсивности. Для более структурно жесткого комплекса III (рис. 9в) изменений в интенсивности не наблюдается, что говорит о высокой стабильности соединения в растворах глюкозы и физиологическом.

Антибактериальная активность комплексов I–III была определена в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки с ее необычной структурой. *M. smegmatis* являются быстрорастущими непатогенными бактериями и поэтому используются в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а так-

же для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов [28, 29]. Как следует из данных табл. 4, наиболее эффективным в отношении микобактерий оказался комплекс III (МИК = 22 мкг/диск). Полученное значение в 2 раза выше, чем для моноядерного комплекса с 2-НFur [14] (возможно, здесь сказывается эффект присутствия NO₂-фрагмента), и, таким образом, соединение III в 3.6 раз эффективнее, чем индивидуальный вфу. Среди изученных комплексов меди(II) (табл. 4) это значение является третьим по активности (наилучшие показатели наблюдаются для моноядерного комплекса с 1,10-фенантролином [Cu(2fur)₂(phen)] [8] и его метилированного аналога неокупроина [Cu(2fur)₂(neoc)(H₂O)] [14]). Ранее полученные результаты биологической активности для различных фураатных комплексов Fe³⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ свидетельствуют о том, что N-донорные лиганды, входя в состав комплекса, способны детерминировать (повышать или ослаблять) биологическую активность [8–14, 30].

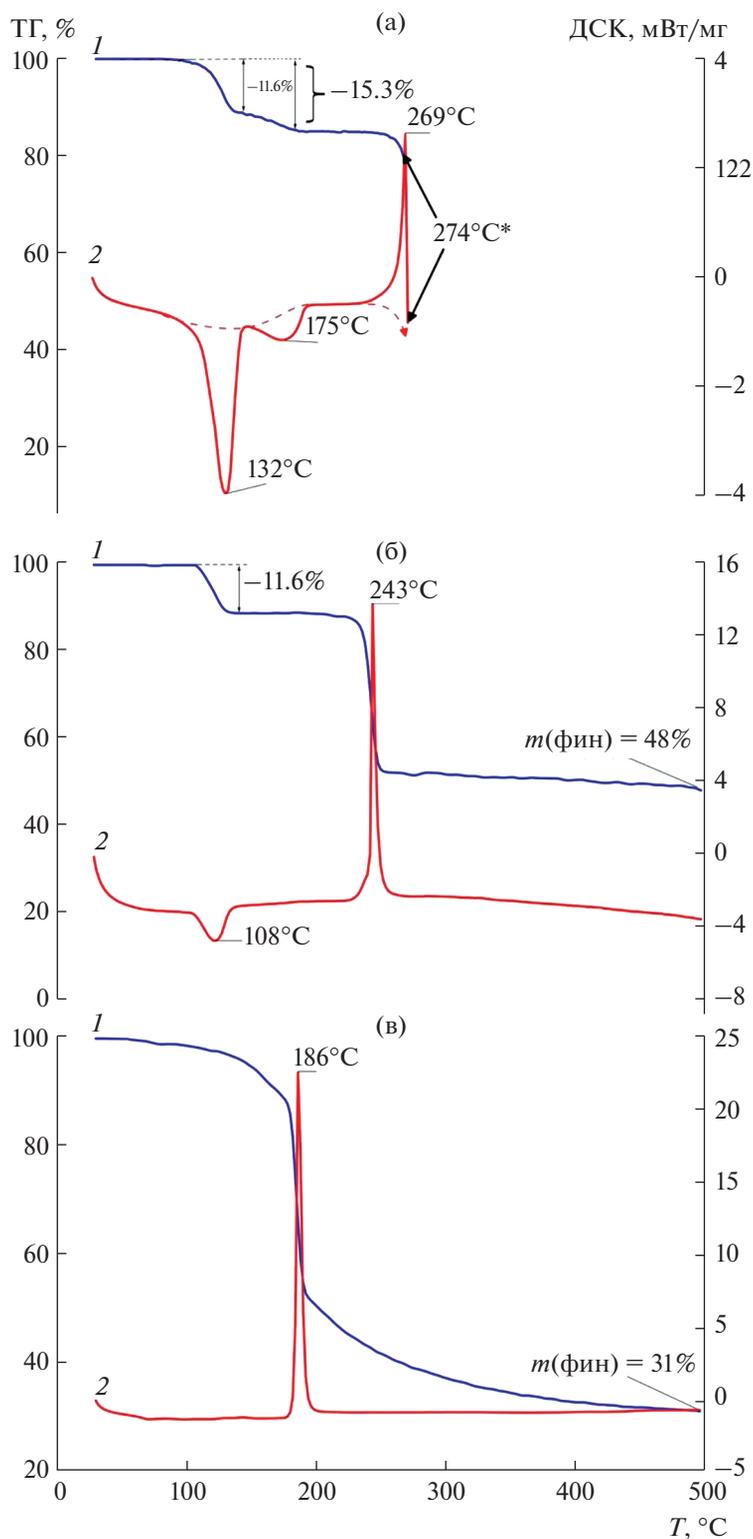


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для комплексов I (а), II (б) и III (в). Звездочкой отмечена температура, при которой произошел разрыв тигля.

Эффективность подавления жизнеспособности *M. smegmatis* для I и II очень низкая (МИК > 400 мкг/диск) (табл. 4).

Противомикробная активность II была определена в отношении десяти грамположительных и грамотрицательных штаммов. Оценку роста

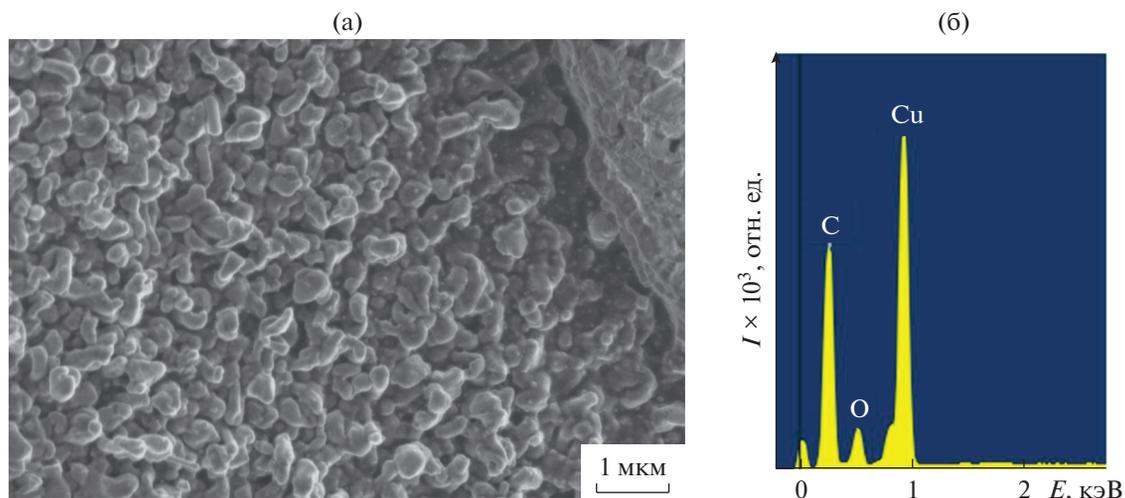


Рис. 8. Фотография микроморфологии ($\times 30000$) (а) и энергодисперсионный спектр (б) конечного продукта термолита III.

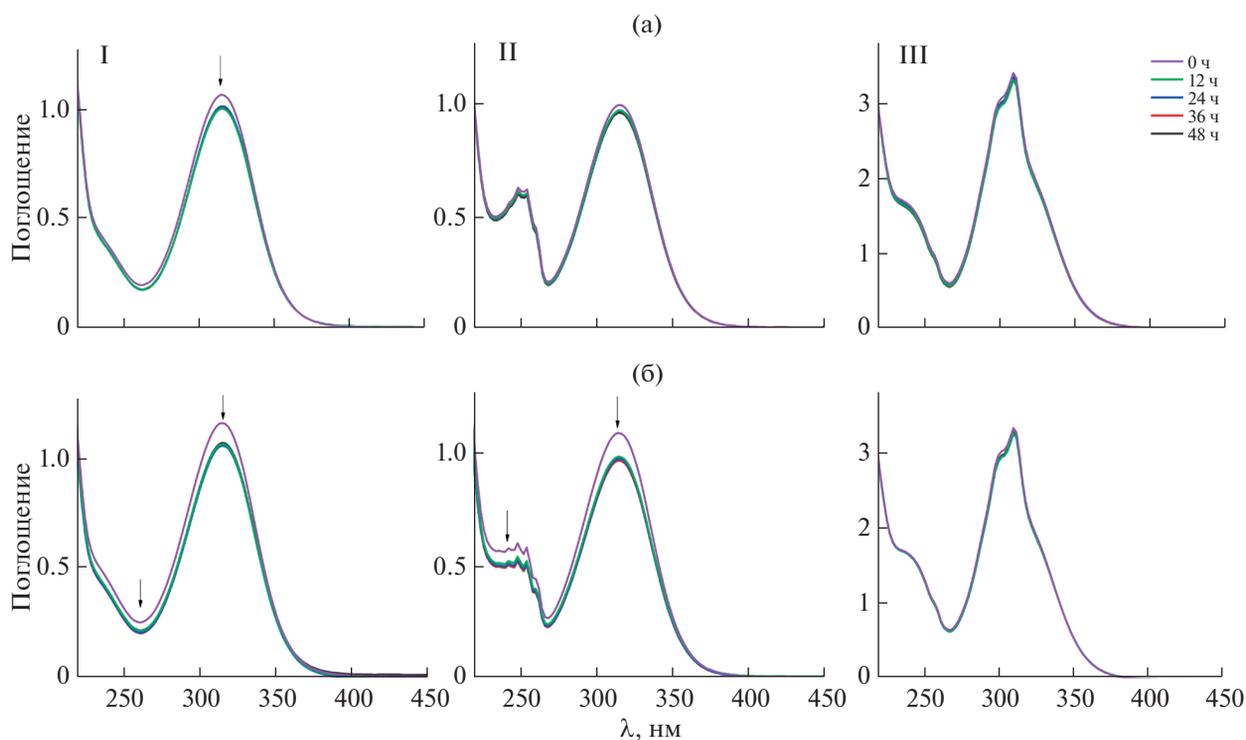


Рис. 9. Электронные спектры поглощения комплексов I–III; а – 5%-ный раствор глюкозы; б – 0.9%-ный раствор NaCl.

культур проводили визуально, сравнивая рост микроорганизмов в присутствии изучаемых тест-соединений с ростом культуры без них. За минимальную подавляющую концентрацию принимали минимальную концентрацию, обеспечивающую полное подавление видимого роста исследуемых штаммов микроорганизмов. В качестве препарата сравнения был выбран антибиотик широкого

спектра действия левофлоксацин. Как следует из данных табл. 5, соединение II не обладает антибактериальной активностью – МПК > 64 мкг/мл.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционное исследование комплексов I–III и регистрацию спектров ЭСП проводили с

Таблица 4. Результаты антибактериальной активности в отношении *M. smegmatis*

Комплекс	МИК, $\mu\text{г/диск}$	Зона ингибирования, мм		Работа
	24 ч	24 ч	120 ч	
I	450	6.7 ± 0.1	6.4 ± 0.1	Наст. работа
II	445	6.8 ± 0.3	$6.6 \pm 0^*$	»
III	22	7.0 ± 0.0	$6.9 \pm 0.1^*$	»
[Cu(2fur) ₂ (phen)]	2	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[8]
[Cu(2fur) ₂ (neoc ¹)(H ₂ O)]	12	6.7 ± 0.3	6.6 ± 0.1	[14]
[Cu(2fur) ₂ (bpy)]	46	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[9]
[Cu ₂ (2fur) ₄ (CH ₃ CN) ₂]	122	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[29]
[Cu ₂ (2fur) ₄ (py) ₂]	146	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[8]
[Cu(2fur) ₂ (py) ₂ (H ₂ O)]	153	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[8]
[Cu(2fur) ₂ (phpy) ₂ (H ₂ O)] · phpy ²	224	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[9]
[Cu(2fur) ₂ (NH ₂ -py) ₂]	474	7.0 ± 0.5	$7.0 \pm 0.5^*$	[11]
bpy	78	0	0	
Rif	5	6.5 ± 0.0	6.5 ± 0.0	
INH	100	7.0**	6.5**	

Примечание. Диаметр бумажного диска 6 мм.

* Зона ингибирования роста *M. smegmatis* mc^2 155 зарастает.

** Зона ингибирования роста прозрачная, отсутствует слабый фоновый рост культуры.

¹неос = 2,9-диметил-1,10-фенантролин.

²phpy = 4-фенилпиридин.

Таблица 5. Результаты противомикробной активности

Бактериальные штаммы	МПК, мкг/мл	
	II	Levofloc
<i>Staphylococcus aureus</i> 25923 ATCC	>64	0.25
<i>Staphylococcus aureus</i> 10 КИ	>64	0.13
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 533 КИ	>64	0.25
<i>Staphylococcus haemoliticus</i> 602 КИ	>64	0.25
<i>Streptococcus agalactis</i> 52 КИ	>64	0.25
<i>Enterococcus faecium</i> 568	>64	1.0
<i>Escherichia coli</i> 25922 ATCC	>64	0.13
<i>Klebsiella pneumoniae</i> 13883 ATCC	>64	0.5
<i>Proteus vulgaris</i> 13315 ATCC	>64	0.25
<i>Salmonella choleraesuis</i> 14028 ATCC	>64	0.25

Примечание. ATCC – Американская коллекция типовых штаммов (American Type Culture Collection); КИ – клинические изоляты.

использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Элементный анализ, СТА и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00061).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- WHO Global tuberculosis report 2020. Geneva: World Health Organization. <https://reliefweb.int/report/world/global-tuberculosis-report-2020>.
- Louie A.Y., Meade T. // J. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1998. V. 95. № 12. P. 6663. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.12.6663>
- Rojas S., Quartapelle-Procopio E., Carmona F.J. et al. // Mater. Chem. B. 2014. V. 2. № 17. P. 2473. <https://doi.org/10.1039/c3tb21455a>
- Thompson K.H., Orvig C. // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 1. P. 1925. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.08.016>
- Bello-Vieda N., Pastrana H., Garavito M. et al. // Molecules. 2018. V. 23. № 2. P. 361. <https://doi.org/10.3390/molecules23020361>
- Goodwin L. // Trop. Med. Hyg. 1995. V. 89. № 3. P. 339. [https://doi.org/10.1016/0035-9203\(95\)90572-3](https://doi.org/10.1016/0035-9203(95)90572-3)
- Ngwane A.H., Petersen R.D., Baker B. et al. // IUBMB Life. 2019. V. 71. № 5. P. 532. <https://doi.org/10.1002/iub.2002>
- Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366. <https://doi.org/10.31857/S0132344X20060055> [Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 411. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>].
- Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2012004X> [Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 787. <https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>].
- Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. № 38. P. 11837. <https://doi.org/10.1002/slct.202003101>
- Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 3. С. 463. [Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 3. P. 463. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>]
- Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115241. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115241>
- Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 12. P. 881. <https://doi.org/10.1134/S1070328421350013>
- Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 5173. <https://doi.org/10.1039/d1ra08555g>
- Elsaman T., Mohamed M.S., Mohamed M.A. // Bioorg. Chem. 2019. V. 88. P. 102969. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102969>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- Храповский Г.М., Марченко Г.Н., Шамов А.Г. Влияние строения молекул на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений. Казань: ФЭН, 1997. 224 с.
- Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И. и др. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996. 223 с.
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 736 с.
- Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.08.028>
- Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V. et al. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.018>
- Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V. et al. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114764. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114764>
- Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // Chem. Select. 2019. V. 4. № 48. P. 14261. <https://doi.org/10.1002/slct.201904585>
- Dağlı Ö., Köse D.A., Şahin O., Şahin Z.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 128. № 3. P. 1373. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6053-y>
- Toigo J., Farias G., Salla C.A.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 31. P. 3177. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100454>
- Liu Y.-T., Yin X., Lai X.-Y., Wang X. // Dyes and Pigments. 2020. V. 176. № 11. P. 108244. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108244>
- Ramon-García S., Ng C., Anderson H. et al. // Antimicrob. Agents. Chemother. 2011. V. 55. № 8. P. 3861. <https://doi.org/10.1128/AAC.00474-11>
- Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al. // Med. Chem. Res. 2015. V. 24. № 7. P. 2926. <https://doi.org/10.1007/s00044-015-1348-2>
- Луценко И.А., Никуфорова М.Е., Кошенкова К.А. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 2. С. 83. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22020049> [Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 879. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22020049>].

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОНИРОВАНИЯ
ЭТИЛОКСИПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО
АНИОНА $[B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ © 2022 г. И. Н. Клюкин^{a, *}, А. В. Колбунова^{a, b}, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. С. Кубасов^a, А. П. Жданов^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,

Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В настоящее время химия протонированных комплексов клозо-боратных анионов активно исследуется. Интерес продиктован возможностью использования подобных комплексов для дальнейшей направленной функционализации. В работе изучен процесс количественного протонирования алкоксипроизводного $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ под действием трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Установлено, что процесс протонирования происходит по борному остову, а не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя. При этом дополнительный протон локализован на одной из граней борного полиэдра, а не мигрирует по одному из экваториальных поясов, как в случае аниона $[B_{10}H_{11}]^-$.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, клозо-декабораты, алкоксипроизводные, трифторметансульфоновая кислота, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044457X22600670

ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных анионов бора является одной из активно развивающихся областей современной неорганической химии [1, 2]. Особое место в ней занимают бороводородные соединения, в первую очередь клозо-боратные анионы с общей формулой $[B_nH_n]^{2-}$, $n = 6-12$ [3, 4]. Это связано с разнообразием строения борного полиэдра и химической реакционной способности [5, 6], что позволяет находить новые потенциальные области применения клозо-боратных анионов и их родственных соединений – карборанов и металоборанов [7, 8]. Одним из первых направлений практического использования указанных соединений является создание ракетного топлива на их основе, а также лекарственных препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) [9, 10]. Вместе с тем появляются и новые аспекты применения: водородная энергетика [11], создание магнитных материалов [12, 13], разработка новых типов электролитов для электрических аккумуляторов [14].

В настоящее время основное внимание исследователей направлено не на создание новых по-

лиэдрических каркасов, а на изучение их модификации путем замещения атомов водорода на экзополлиэдрические группы. При этом в качестве заместителей могут выступать фрагменты органических молекул: нитрилы, кислоты, простые и сложные эфиры, амиды, мочевины [15–17]. Существует множество методов получения подобных борированных производных [18]. Одним из наиболее изученных подходов является процесс электрофильно-индуцируемого замещения [19], механизм которого рассмотрен в работах [20, 21]. Ключевыми интермедиатами в данном процессе являются комплексы с кислотами Льюиса. При этом в качестве кислот Льюиса могут выступать H^+ , $AlCl_3$ и другие [22, 23]. Особый интерес представляют комплексы с клозо-боратными анионами с уже введенными экзополлиэдрическими заместителями.

В данной работе расширен ряд протонированных комплексов клозо-декаборатного аниона на основе взаимодействия алкоксипроизводного $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ с трифторметансульфоновой кислотой CF_3SO_3H .

Таблица 1. Основные кристаллографические данные $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$

Соединение	$((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$
Брутто-формула	$C_{66}H_{105}B_{20}NO_4P_2$
<i>M</i>	1254.64
<i>T</i> , К	150
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>Pna2</i> ₁
<i>a</i> , Å	37.2987(8)
<i>b</i> , Å	10.5566(3)
<i>c</i> , Å	18.6620(5)
<i>V</i> , Å ³	7348.1(3)
<i>Z</i>	4
<i>P</i> _{расч.} , г/см ³	1.134
μ , мм ⁻¹	0.105
<i>F</i> (000)	2680.0
Размеры кристалла, мм	0.8 × 0.6 × 0.3
Излучение, λ , Å	MoK α (λ = 0.71073)
Интервал углов 2 θ , град	4.01–51.364
Число отражений: измеренных	37880
независимых (<i>N</i>) [<i>R</i> _{int}]	12502 [0.0309]
Goof	1.038
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.0488, <i>wR</i> ₂ = 0.1293
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0561, <i>wR</i> ₂ = 0.1349

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (¹¹B, ¹H, ¹³C) растворов исследуемых веществ в CD₂Cl₂ 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 и эфират трехфтористого бора. Исследования проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующем при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Кристаллы $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$ были получены парофазным насыщением раствора (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OH] с двумя эквивалентами Rh₄PCl в метаноле диэтиловым эфиром при добавлении соляной кислоты. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker

SMART APEX2 (λ MoK α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [24]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [25]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эkv}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для СН₃-групп). Атомы водорода ОН-групп, локализованные из разностных синтезов Фурье, уточняли в изотропном приближении.

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [26]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [27].

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

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2166031).

Соединение $((C_4H_9)_4N)[2-B_{10}H_9OC_2H_5]$ получали по известной методике [28].

Протонирование аниона $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$. К раствору 30 мг (0.04 ммоль) $(C_4H_9)_4N[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ в 1 мл дейтерированного дихлорметана CD₂Cl₂ в атмосфере сухого аргона добавляли 0.008 мл (0.09 ммоль) CF₃SO₃H. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Выход целевого продукта, по данным мультиядерной ЯМР-спектроскопии, составил 100%. ЯМР ¹¹B-{¹H} (CD₂Cl₂, м. д.): 19.7 (д, 1В, В_{ап}), 1.1 (с, 1В, В_{зам}), -15.8 (д, 2В, В_{эkv}), -20.1 (д, 2В, В_{эkv}), -22.3 (д, 3В, В_{эkv}), -28.0 (д, 1В, В_{ап}). ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, м. д.): 11.75 (с, 1Н, CF₃SO₃H), -0.3–3.50 (м, 10 Н, В₁₀H₉ + H^{fac}), 3.47 (кв, 2Н, CH₂(α)), 3.19 (м, 8Н, Вu₄N), 1.65 (м, 8Н, Вu₄N), 1.42 (м, 8Н, Вu₄N), 1.34 (т, 3Н, CH₃(β)), 1.00 (т, 12Н, Вu₄N); ЯМР ¹³C (CD₂Cl₂, м. д.): 118.1 (CF₃SO₃H), 80.1 (CH₂(α)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 14.5 (CH₂(β)), 12.8 (Вu₄N).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [28] предложен подход к получению алкоксипроизводных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2-B_{10}H_9OR]^{2-}$. Данный подход основан на двухстадийной схеме (рис. 1). На первом этапе при взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с простыми циклическими эфирами образуется оксониевое производное кластерного

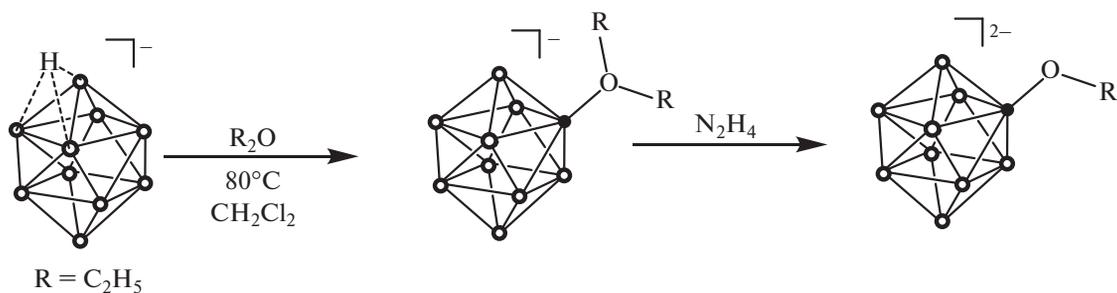


Рис. 1. Получение алкоксипроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$.

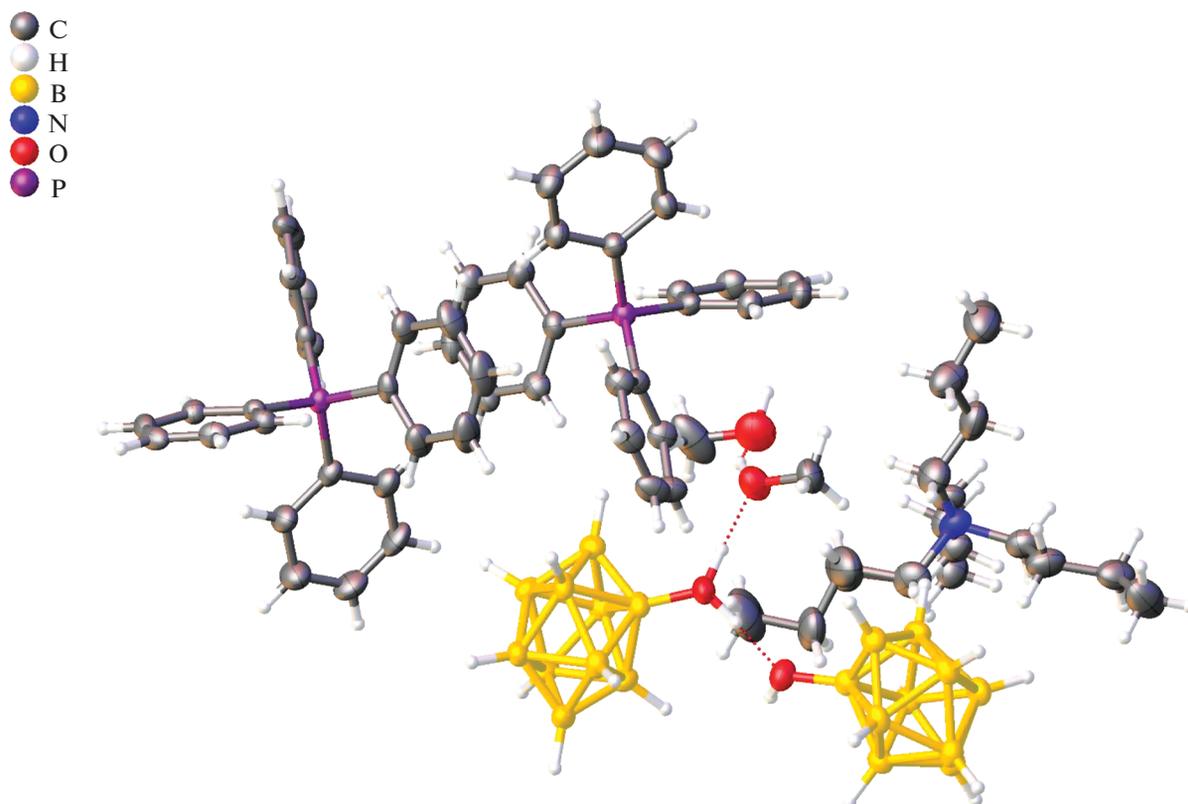


Рис. 2. Кристаллическая структура соли $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$ по данным РСА.

аниона бора. На второй стадии происходит расщепление связи C–O с образованием алкоксипроизводного под действием водного раствора гидразина N_2H_4 .

Однако в таких условиях помимо целевого продукта наблюдается образование гидроксипроизводного $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$. Условия выделения и очистки позволяют успешно отделить данный побочный продукт от целевого алкоксипроизводного. Гидроксипроизводное *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ представляет ценность, так как его можно использовать для дальнейшей модификации как по кластерному

остову, так и по гидроксигруппе. Для выделения целевого продукта мы использовали несколько подходов: экстракцию с использованием дихлорметана и кристаллизацию $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ из раствора в виде тетрафенилфосфониевой соли. Оба подхода оказались эффективными. При кристаллизации мы подкисляли раствор путем добавления соляной кислоты HCl. В результате была получена кристаллическая структура, в которой кластерный анион содержится в виде смешанной соли с тетрабутиламмониевым и тетрафенилфосфониевым катионами. Целевой продукт находился как в форме аниона $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$, так и в протониро-

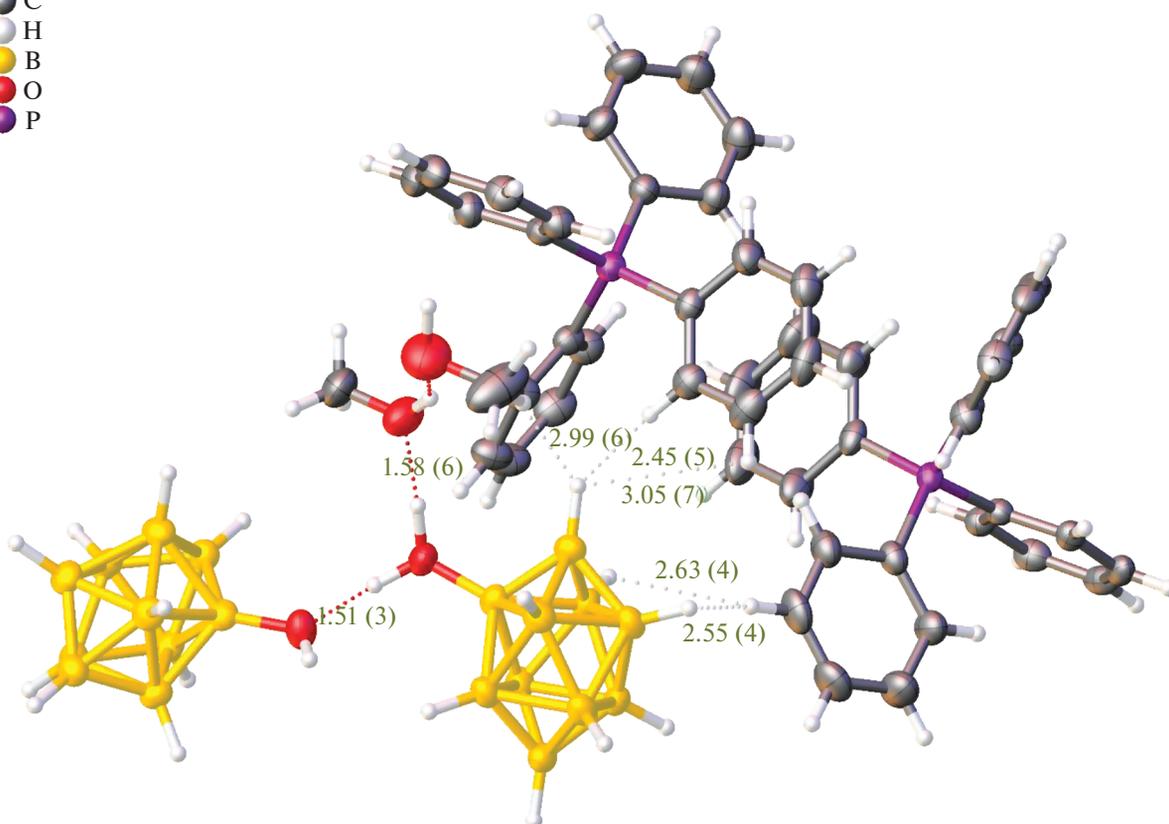


Рис. 3. Основные невалентные контакты в структуре $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$.

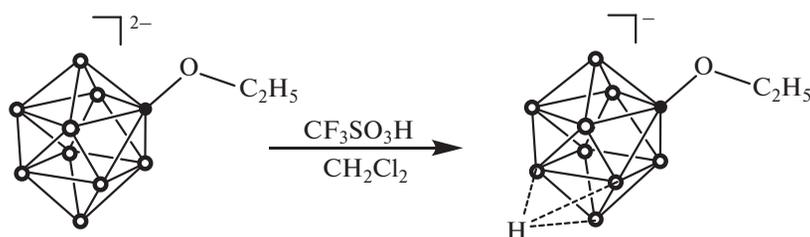


Рис. 4. Протонирование алкоксипроизводного *κ*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$.

ванной форме с образованием $[2-B_{10}H_9(OH_2)]^-$. Данная система интересна за счет образования большого количества невалентных контактов, возникающих между катионами и борным кластером, а также между борными кластерами.

Как видно из анализа структуры, длины диводородных контактов между атомами водорода кластерного остова и тетрафенилфосфониевого катиона $BH-HC$ лежат в интервале 2.4–3.1 Å (рис. 2). При этом невалентное взаимодействие осуществляется именно за счет диводородных контактов, а не за счет взаимодействия водорода кластера с π -системой бензольного кольца. Невалентные контакты могут осуществляться как за

счет апикальных атомов водорода, так и за счет экваториальных. При локализации атомов водорода в апикальном положении образуется большее количество невалентных контактов. По-видимому, это связано с особенностью кристаллической упаковки полученного гидроксипроизводного, а также с тем, что апикальные атомы водорода имеют больший частичный отрицательный заряд и могут электростатически сильнее взаимодействовать с положительно заряженными атомами водорода фенильного заместителя. Помимо $BH-HC$ -контактов в полученной системе наблюдаются взаимодействия между атомами водорода и кислорода

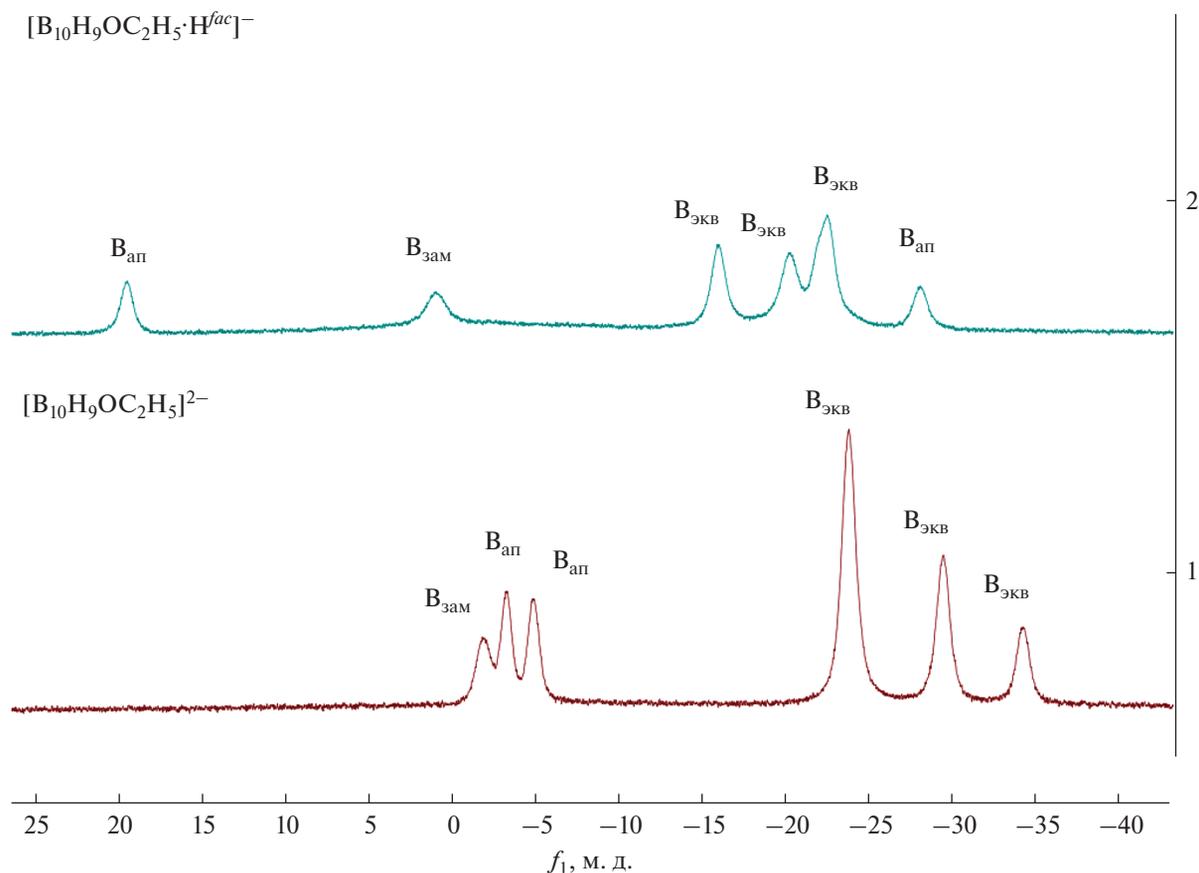


Рис. 5. Спектры $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР алкоксипроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ и его протонированного аналога $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$.

гидроксильной группы. Длина этих контактов составляет 1.50–1.55 Å.

Для алкоксипроизводного $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ был изучен процесс протонирования кластерного остова. Данный процесс проводили в среде дихлорметана CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Дихлорметан является ненуклеофильным растворителем и не способен вступать в реакции замещения с кластером, в отличие от других распространенных в лабораторной практике растворителей, таких как ацетонитрил CH_3CN или тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. В качестве кислоты Бренстеда выступала трифторметансульфониевая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Использование даже избытка трифторуксусной кислоты CF_3COOH не приводит к протонированию кластерного остова. Как и в случае аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$, для исчерпывающего протонирования необходим избыток кислоты. Однако в данном случае достаточно всего двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Стоит отметить, что использование большого избытка кислоты не

приводит к дополнительному протонированию борного кластера.

Протонирование кластера может осуществляться по различным позициям. В первую очередь, по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя. Также протон может быть локализован на одной из граней борного полиэдра. Определить строение образующегося комплекса и локализацию H^{fac} наиболее легко и наглядно можно с помощью метода ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Процесс образования целевого комплекса $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$ проще детектировать по появлению характерного сигнала при 18.5 м. д. В предыдущей работе на основании расчетов спектров ^{11}B ЯМР $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$ было доказано, что данный сигнал относится к апикальной позиции, противоположной к той, на которой локализован дополнительный атом водорода H^{fac} . Сигнал от замещенной позиции смещается в слабое поле относительно исходного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ и проявляется при 0.7 м. д. В сильном поле присутствуют сигналы от экваториальных и апикального атомов бора.

Такая структура спектра позволяет высказать предположение что, как и в случае аниона $[2-V_{10}H_9O_2SSCH_3]^-$, протон не мигрирует по кластерному остову, а локализован на одной из граней, содержащей апикальный атом бора. При этом протонирование происходит не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя, а по борному полиэдру. На данный момент однозначно пока не удалось установить, на какой из граней локализован дополнительный протон. Вероятнее всего, протон локализован на грани, противоположной к замещенной позиции. В дальнейшем планируется однозначно установить структуру комплекса $[2-V_{10}H_9O_2H_5 \cdot H^{fac}]^-$ с применением двумерной ^{11}B - ^{11}B ЯМР-спектроскопии и детальных квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен процесс протонирования алкоксипроизводного $[2-V_{10}H_9O_2H_5]^{2-}$ под действием трифторметансульфониевой кислоты CF_3SO_3H . В исследуемой реакции борный кластер протонируется количественно. Установлено, что процесс протонирования происходит по борному остову, а не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя. При этом дополнительный протон локализован на одной из граней борного остова, а не делокализован по одному из экваториальных поясов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00326).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu Y., Prommana P., Hosmane N.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 7. P. 5864. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05888>
- Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
- Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
- Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1289. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
- Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
- Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
- Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Hu K., Yang Z., Zhang L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. P. 213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
- Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
- Oña O.B., Alcoba D.R., Massaccesi G.E. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 4. P. 2550. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03156>
- Didelot E., Łodziana Z., Murgia F. et al. // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 372. <https://doi.org/10.3390/cryst9070372>
- Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 404. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
- Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
- Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 3051. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // JBIC J. Biol. Inorg. Chem. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
- Cao K., Zhang C.-Y., Xu T.-T. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 2. P. 391. <https://doi.org/10.3390/molecules25020391>
- Jelinek T., Štibr B., Mareš F. et al. // Polyhedron. 1987. V. 6. № 9. P. 1737. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86544-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86544-4)
- Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1639. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
- Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 12. <https://doi.org/10.3390/molecules26123754>
- Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1798. <https://doi.org/10.1134/S003602362112007X>
- Shore S.G., Hamilton E.J.M., Bridges A.N. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 4. P. 1175. <https://doi.org/10.1021/ic020540s>
- Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1546. <https://doi.org/10.1134/s0036023618120112>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРПРОИЗВОДНОГО
КЛОЗО-БОРАТНОГО АНИОНА $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА
И АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ© 2022 г. Н. К. Неумолотов^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, И. Н. Ключкин^а, А. С. Новиков^б,
А. П. Жданов^{а, *}, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Разработаны новые методы получения монофторзамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Используются различные синтетические стратегии, где в качестве источников аниона F^- выступают Bu_4NF , Me_4NF , KF/18-краун-6 и NH_4HF_2 . Особенностью предложенных методов является отсутствие HF в качестве фторирующего агента в реакционной смеси. В ходе работы определены оптимальные условия синтеза $[2-B_{10}H_9F]$ и охарактеризованы продукты реакций. С использованием методов теоретического моделирования рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона. Исследовано влияние сольватационных эффектов на нуклеофильность целевых объектов. Структура полученных соединений подтверждена методами 1H , ^{11}B , ^{19}F ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектроскопии.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-декабораты, фторпроизводные

DOI: 10.31857/S0044457X22600682

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения металлов занимают важное место в современной неорганической химии [1–5]. Химический элемент бор относится к классу металлоидов, однако кластерные соединения на его основе проявляют свойства, схожие с кластерами переходных металлов.

Уникальные свойства *клозо*-боратных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$), такие как повышенная термическая и гидrolитическая стабильность, низкая токсичность, обуславливают широкий интерес к данному классу соединений. Термическая и химическая стабильность является следствием пространственной ароматичности высших кластеров бора. Низкая токсичность позволяет рассматривать данные соединения в качестве медицинских препаратов, например, тераностиков [6–9] или препаратов для ^{10}B -нейтронозахватной терапии [6, 10, 11].

Пространственная ароматичность кластерных анионов бора позволяет замещать *экзо*-полиэдрические атомы водорода на различные гетероатомы, ионы и даже целые молекулы с сохранением целостности кластера [12–21]. Отрицатель-

ный заряд *клозо*-боратов объясняет легкость образования заряд-компенсирующих систем при присоединении положительно заряженных заместителей или комплексообразовании с электрофильными агентами. Производные кластерных анионов бора получают в результате электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения *экзо*-полиэдрических атомов водорода. Реакции электрофильного и радикального замещения приводят к образованию смеси продуктов с различным количеством заместителей, а первый введенный заместитель чаще всего связан с апикальным атомом бора. Реакции нуклеофильного присоединения при содействии электрофильного индуктора (например, кислот Льюиса или Бренстеда) селективны и приводят к получению производных с *экзо*-полиэдрическим заместителем, связанным с атомом бора в экваториальном поясе [12].

Особый интерес представляют галогенпроизводные кластерных анионов бора. В настоящее время только атомы галогенов (Cl, Br, I) способны заместить сразу все *экзо*-полиэдрические атомы водорода в кластерах бора с образованием

полностью галогенированных производных состава $[B_nX_n]^{2-}$ ($n = 7-12$) [22].

Фторсодержащие производные борных кластеров занимают особое место по сравнению с другими галогенпроизводными, так как обладают рядом уникальных свойств. Данные соединения могут быть использованы в качестве радиофармпрепаратов для позитронно-эмиссионной томографии, если для их синтеза применять ^{18}F -содержащий фторирующий агент [11, 23].

Более устойчивый *клозо*-додекаборат-анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ может быть фторирован с помощью безводной фтороводородной кислоты HF с образованием смеси продуктов $[B_{12}H_{12-n}F_n]^{2-}$ ($n = 1-12$) [22]. Однако такая стратегия неприменима для *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, поскольку воздействие плавиковой кислоты приводит к разрушению кластера с образованием низших боратов и BF_4^- . Впервые фторпроизводные *клозо*-декаборатного аниона состава $[1-B_{10}H_9F]$, $[2-B_{10}H_9F]$, $[1,10-B_{10}H_8F_2]$ удалось получить с использованием N-F фторирующего агента F-TEDA (дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-дiazониабицикло[2.2.2]октана), в продуктах реакции также наблюдалась смесь изомеров [24].

Большое внимание уделяется теоретическому моделированию фторпроизводных *клозо*-боратных анионов. Использование методов теоретического моделирования, в первую очередь квантовой химии, позволяет получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [25–27]. С помощью теоретических расчетов были получены данные о термодинамической стабильности, природе связей B–F и межмолекулярных взаимодействиях фторированных *клозо*-боратных кластеров [28–31].

В отличие от предыдущих работ, в которых для получения фторпроизводных использовали либо плавиковую кислоту HF, либо F-TEDA, в настоящей работе нами был осуществлен синтез монофторпроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ с помощью только широкодоступных в лабораторной практике реагентов. В качестве исходного соединения использовали тетра-*n*-бутиламмониевую соль *клозо*-декаборатного аниона $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$. Были исследованы различные системы для получения связи B–F в *клозо*-декаборатном анионе и изучено влияние химической природы растворителя и фторирующего агента, а также температурных условий на ход реакции и образование продукта.

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 ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области $4000-600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток в безводном бромиде калия.

Спектры ЯМР (1H , ^{11}B , ^{19}F) растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 282.404 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Методология проведения квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета программ ORCA 4.2.1 [32]. Полная оптимизация геометрии всех модельных структур была выполнена в рамках теории функционала плотности на уровне $\omega B97X-D3/6-311++G(d,p)$ [33, 34]. В расчетах применяли критерии сходимости решения метода самосогласованного поля, кодируемые ключевым словом TightSCF, в качестве параметров для пространственной сетки интегрирования использовали ключевые слова Grid5, FinalGrid6. Ранее нами [35–37] и другими исследователями [38–40] показано, что функционал $\omega B97X-D3$ и базисный набор 6-311++G(d,p) позволяют получать хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты для анализа QTAIM, распределения плотности заряда и дескрипторов реакционной способности на основе теории Conceptual DFT. Рассматриваемые фторированные производные *клозо*-декаборатных кластеров не имеют неспаренных электронов, поэтому использовали приближение RKS (restricted Kohn-Sham). Операции симметрии не применяли в ходе процедур оптимизации геометрии ни для одной из модельных структур. Матрицы Гессияна были рассчитаны численно для всех модельных структур с целью доказательства корректности полученных минимумов на поверхности потенциальной энергии. Все полученные равновесные структуры характеризовались отсутствием мнимых частот. Учет сольватационных эффектов проводили с помощью метода SMD [10].

$(Bu_4N)F$. BaF_2 (2.38 г) растворяли в 10 мл 40%-ного водного раствора $(Bu_4N)OH$ и добавляли по каплям 2.7 мл H_2SO_4 . Выпавший белый осадок отфильтровывали. Далее фильтрат отгоняли на ротаторном испарителе, а затем сушили на лиофильной сушке до образования гигроскопического порошка с желтоватым оттенком.

^{19}F ЯМР (CH_2Cl_2 , δ , ppm): 137 (s). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 0.99 (т, CH_3), 1.43 (кв, CH_2), 1.64 (кв, CH_2), 3.25 (т, CH_2).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]$.

Метод А: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + (\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (100 мг) растворяли в 10 мл безводного ТГФ/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Добавляли $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$ (0.073 г) и добавляли по каплям CF_3COOH (3 мл). Реакционную смесь продували аргоном и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Для очистки и выделения продукта в реакционную смесь добавляли 15 мл дихлорметана (ДХМ) и экстрагировали водой, пока рН воды не становился нейтральным. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Получали сухой порошок. Выход 45 мг (46%). ^{19}F ЯМР (CH_2Cl_2 , δ , ppm): 194.5 (B–F). ^{11}B ЯМР: 2.8 (bd s, B2), –3.1 (d, B10), –5.2 (d, B1), –23.1 (d, B7, B8), –29.4 (d, B6, B9), –35.0 (d, B4). MS(ESI) m/z : найдено 137.1788 (для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ рассчитано 137.1546). Найдено, %: Н 13.12; В 17.5; С 61.72; N 4.39; F 3. Вычислено, %: Н 13.11; В 17.7; С 61.66; N 4.50; F 3.0; ИК-спектр (KBr): $\nu(\text{BH})$: 2487 cm^{-1} , $\nu(\text{BF})$: 1126 cm^{-1} .

Метод Б: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + \text{NH}_4\text{HF}_2$.

В раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (0.1 г) в ТГФ/ацетонитриле (5 мл) добавляли NH_4HF_2 (0.01 г), а затем по каплям CF_3COOH (2 мл) и перемешивали в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 2 ч. Далее к смеси добавляли дихлорметан (10 мл) и экстрагировали водой (4 × 15 мл). Упаривали на роторном испарителе. Выход 22 мг (22%).

Метод В: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] + \text{KF}/18\text{-краун-6}$.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (100 мг) переносили в колбу на 50 мл. Отдельно готовили раствор KF (0.093 г) и 18-краун-6 (0.468 г) в 10 мл ТГФ или диметоксиэтана (ДМЭ) при перемешивании в течение 20 мин. После полного растворения раствор переносили в колбу. Реакционную смесь барботировали аргоном, добавляли по каплям CF_3COOH (2 мл) и оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. Для очистки и выделения продукта в реакционную смесь добавляли 15 мл дихлорметана и экстрагировали водой до нейтрального значения рН. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выход 24 мг (25%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из первоначальных задач данной работы являлось получение фторирующего агента HF *in situ*, чтобы упростить аппаратное оформление и избежать побочных реакций (полизамещения и окисления кластера).

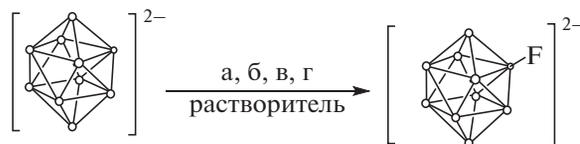


Рис. 1. Схема получения монофторпроизводных *клозо*-декаборатного аниона. Условия: а = $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$, CF_3COOH ; б = NH_4HF_2 ; в = KF, 18-краун-6, CF_3COOH ; г = Me_4NF , CF_3COOH ; растворитель – ТГФ, ДМЭ, ДХМ или CH_3CN ; t от 25°C до температуры кипения растворителя.

Монофторированное производное *клозо*-декаборатного аниона может существовать в виде двух изомеров: $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$, в котором атом фтора связан с апикальным атомом бора, и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$, в котором атом фтора связан с экваториальным атомом бора. В ходе работы нам удалось подобрать такие методы синтеза, которые позволили региоселективно получить изомер $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$. Схема и условия проведения реакции представлены на рис. 1.

Первый подход к получению монофторзамещенного производного был основан на взаимодействии солей аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с фторидом цезия CsF и трифторуксусной кислотой CF_3COOH в безводных органических растворителях. В качестве растворителей использовали дихлорметан CH_2Cl_2 , тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ацетонитрил CH_3CN , и ни в одной системе не удалось обнаружить следов целевого продукта. Добавление воды в реакционную массу с целью повышения растворимости фторида цезия также не привело к образованию целевого продукта, очевидно, из-за снижения нуклеофильности фторид-аниона в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{F}^-$.

При поиске фторирующего агента, пригодного для реакций в органических средах, был выбран фторид тетрабутиламмония $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$. Взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$, BaF_2 и H_2SO_4 после отделения осадка и лиофильной сушки маточного раствора практически количественно был получен гигроскопический порошок целевого соединения. Полученный Bu_4NF затем использовали в ряде экспериментов, направленных на установление оптимальных условий реакции фторирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

Первый ряд экспериментов заключался в исследовании влияния растворителя на продукт реакции между $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$ в присутствии CF_3COOH . $(\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$ растворялся во всех системах. Основные результаты приведены в табл. 1.

Контроль процесса осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. По данным ^{11}B ЯМР-

Таблица 1. Условия и продукты реакции фторирования TBAF аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Растворитель	$(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$, мг/ммоль	$(Bu_4N)F$, мг/ммоль	CF_3COOH , мл	Продукт
ТГФ	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9F]$
CH_3CN	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]/(Bu_4N)$ $[B_{10}H_9NCCH_3]$
CH_2Cl_2	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$

спектров, при проведении процесса при комнатной температуре в дихлорметане наблюдалось образование протонированной формы *κ*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, а в ацетонитриле наряду с исходным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ — образование нитрильного производного. При повышении температуры до температуры кипения смеси

в дихлорметане наблюдалось образование аниона $[BF_4]^-$, а в ацетонитриле — замещенного продукта $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$.

При использовании в качестве растворителя ТГФ, по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии (рис. 2), происходило образование аниона $2-B_{10}H_9F$.

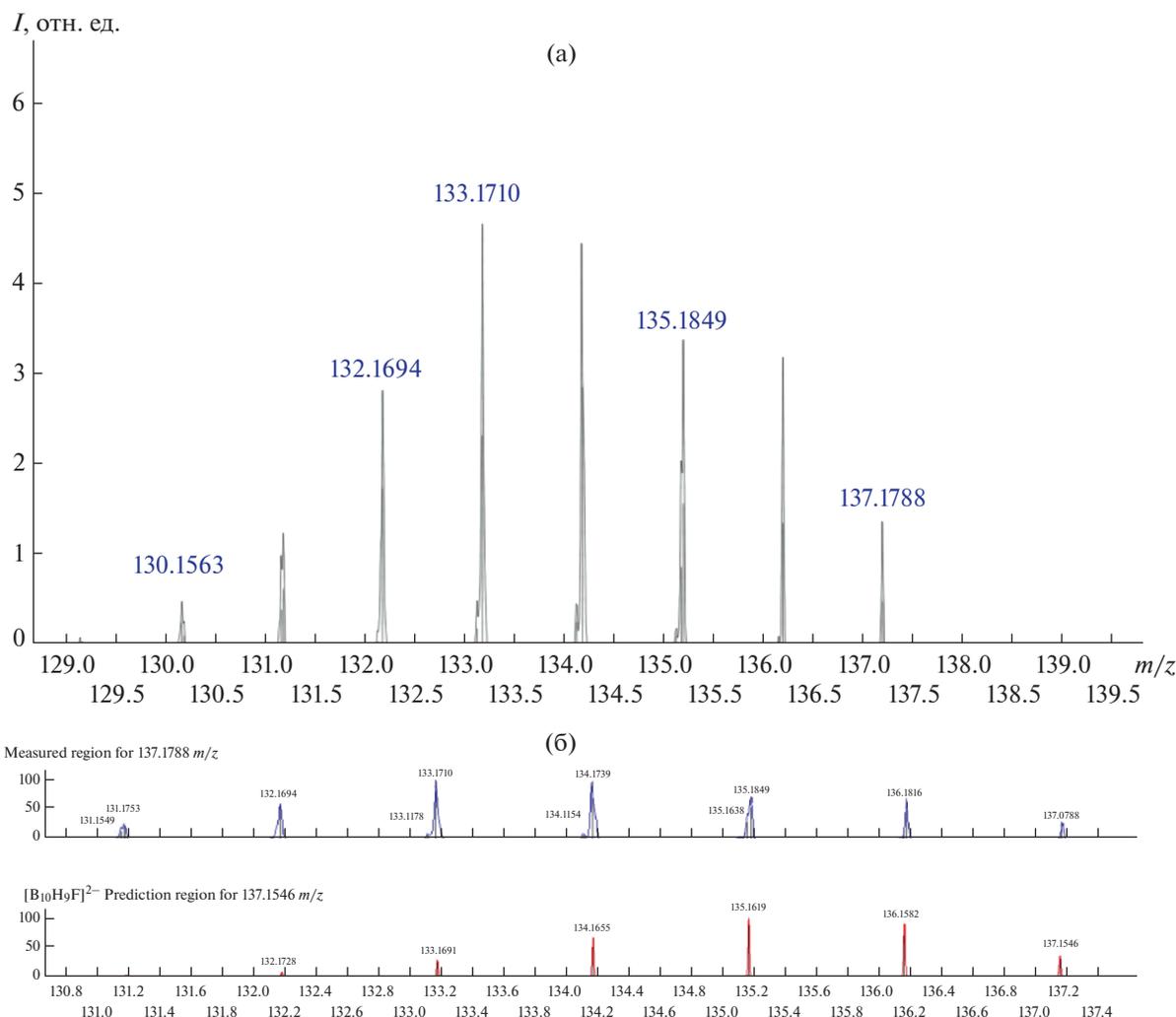


Рис. 2. Участок ESI-масс-спектра монофторпроизводного аниона $[B_{10}H_9F]^{2-}$ (а) и соотнесение экспериментально полученного и расчетного спектров (б).

Кроме того, удобным способом контроля введения фторного заместителя в кластер является ^{19}F ЯМР-спектроскопия. Установлено, что в ^{19}F ЯМР-спектре аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ сигнал обнаруживается в виде синглета при -194.5 м.д. Данный метод позволяет обнаруживать введение фторного заместителя в *клозо*-бораты даже при незначительных степенях конверсии. Полученные значения несколько отличаются от известных в литературе, в которых сигнал B–F обнаруживается при более низких значениях химического сдвига.

Использование системы KF/18-краун-6 в ТГФ или диметоксиэтаноле приводит к образованию фторзамещенного *клозо*-декабората, однако реакция протекает с выходом порядка 20–25% (по фторзамещенному производному).

Бифлюорид аммония NH_4HF_2 приводит к образованию фторзамещенного соединения уже через 2 ч реакции без добавления CF_3COOH в реакционную среду.

Теоретический расчет индексов реакционной способности анионов $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$. Большой интерес вызывает оценка реакционной способности фторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$. Ранее в работе [41] с использованием теории Conceptual DFT нами были рассчитаны основные дескрипторы реакционной способности для моно- и перфторсодержащих производных кластерных анионов бора. Данные дескрипторы позволяют оценить реакционную способность интересующих объектов в очень простой форме, используя лишь данные об энергиях ВЗМО и НСМО. Электронный химический потенциал μ , химическая жесткость η и мягкость S , а также глобальная электрофильность по Парру (ω) [42] и методу, предложенному в работе [43] (ϵ), были рассчитаны с помощью уравнений (1)–(5):

$$\mu = \frac{E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НСМО}}}{2}, \quad (1)$$

$$\eta = E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}, \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{\eta}, \quad (3)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (4)$$

$$\epsilon = \frac{\mu}{2\eta}. \quad (5)$$

В работе [41] оценка основных дескрипторов Conceptual DFT была выполнена в газовой фазе. На практике основные работы по исследованию физико-химических особенностей кластерных анионов бора проводят в конденсированных фазах. В данной работе изучено влияние сольватационных

эффектов на основные дескрипторы реакционной способности. В качестве растворителей использовали воду H_2O , ацетонитрил CH_3CN , дихлорметан CH_2Cl_2 , тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Значение энергетической щели между ВЗМО и НСМО указывает на стабильность исследуемого молекулярного объекта. Графическое представление ВЗМО для анионов $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ в газовой фазе изображено на рис. 3. Следует отметить, что общий вид данных орбиталей не меняется при учете сольватационных эффектов. Используя некоторое упрощение, можно утверждать, что чем больше энергетическая разница между энергиями ВЗМО и НСМО, тем стабильнее молекула. Как видно из полученных данных, при переходе от газовой фазы к конденсированной происходит значительный сдвиг значений ВЗМО и НСМО в область отрицательных значений, при этом значение энергетической щели возрастает более чем на 2 эВ. При увеличении полярности растворителя значение энергетической щели увеличивается, это позволяет утверждать, что с увеличением полярности растворителя увеличивается стабильность фторированных производных *клозо*-декаборатного аниона в растворе.

Электронный химический потенциал μ указывает на возможность молекулярной системы обмениваться электронной плотностью с окружением [44, 45]. Чем более положительный этот параметр, тем меньше проявляются у системы свойства электронного акцептора и больше выражены свойства электронного донора. Как видно из табл. 2, в газовой фазе анионы $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ обладают положительными значениями химического потенциала μ и являются сильными донорами электронной плотности, тогда как в случае учета сольватационных эффектов наблюдается значительное смещение значений химического потенциала μ в отрицательную область, это указывает на то, что в конденсированной фазе анионы $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ не являются такими сильными донорами электронной плотности, как в газовой фазой. При этом чем больше полярность растворителя, тем слабее проявляются свойства донирования электронной плотности. Данный феномен можно объяснить тем, что при увеличении полярности растворителя кластерные анионы бора сильнее взаимодействуют с молекулами растворителей. При этом происходит частичное оттягивание электронного облака с кластерного остова, что уменьшает их способность донировать электронную плотность.

Химическая жесткость η указывает на устойчивость молекулы к обмену электронной плотностью [44]. Чем больше положительное значение химической жесткости η , тем меньше способность молекулы отдавать электронную плотность. Данные, полученные в результате расчета

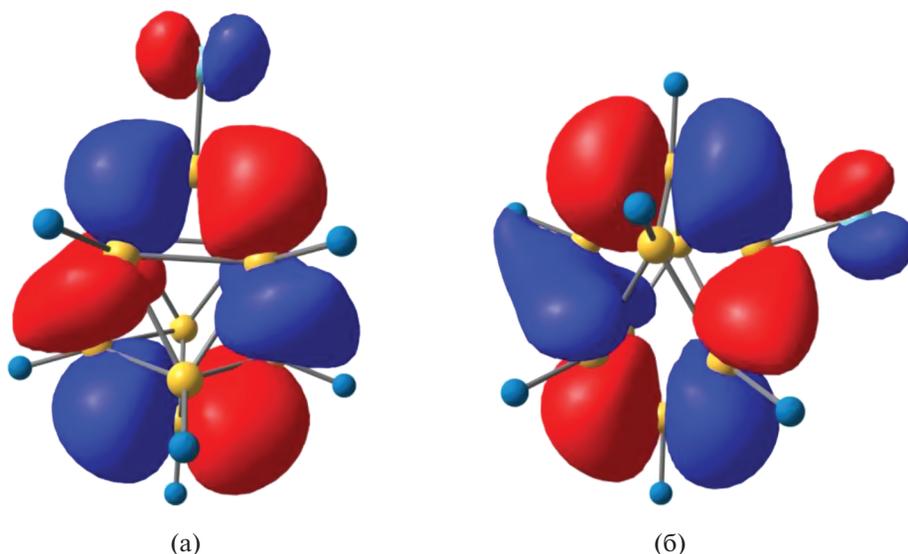


Рис. 3. ВЗМО монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ (а) и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ (б) в газовой фазе.

химической жесткости, также указывают на то, что при переходе из газовой фазы в раствор происходит существенное уменьшение донирующей способности анионов $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$.

Как и в работе [41], индексы электрофильности фторированных производных *клозо*-боратных анионов были рассчитаны с использованием двух подходов: классического индекса электрофильности Парра [42] и метода, разработанного Кийока с коллегами [43]. Как было показано ранее, классический подход Парра плохо подходит для описания электрофильности/нуклеофильности

кластерных анионов бора, тогда как метод, предложенный Кийокой с коллегами, хорошо описывает реакционную способность целевых систем. Чем более нуклеофильной является молекулярная система, тем более положительным является значение ϵ . При переходе от газовой фазы к конденсированной происходит значительное снижение нуклеофильности рассматриваемых систем. При этом в случае малополярных растворителей (дихлорметана и тетрагидрофурана) значения индекса ϵ были менее положительными, чем при использовании в качестве растворителей воды и ацетонитрила. Данное обстоятельство указывает

Таблица 2. Энергии ВЗМО и НСМО, энергетическая щель между ВЗМО и НСМО, электронный химический потенциал μ , электроотрицательность χ , химическая жесткость η , мягкость S , индекс электрофильности по Парру ω , индекс электрофильности ϵ монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ (1) и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{F}]^{2-}$ (2) согласно [43]

Анион, растворитель	ВЗМО	НСМО	Энергетическая щель	эВ						ϵ
				μ	χ	η	S	ω		
1, газ. фаза	-0.17	6.50	6.66	3.16	-3.16	6.66	0.15	0.75	0.24	
1, H ₂ O	-7.83	1.54	9.37	-3.15	3.15	9.37	0.11	0.53	-0.17	
1, CH ₃ CN	-7.72	1.62	9.34	-3.05	3.05	9.34	0.11	0.50	-0.16	
1, CH ₂ Cl ₂	-7.05	2.09	9.14	-2.48	2.48	9.14	0.11	0.34	-0.14	
1, C ₄ H ₈ O	-6.87	2.21	9.08	-2.33	2.33	9.08	0.11	0.30	-0.13	
2, газ. фаза	-0.17	6.48	6.65	3.15	-3.15	6.65	0.15	0.75	0.24	
2, H ₂ O	-7.86	1.54	9.39	-3.16	3.16	9.39	0.11	0.53	-0.17	
2, CH ₃ CN	-7.74	1.62	9.36	-3.06	3.06	9.36	0.11	0.50	-0.16	
2, CH ₂ Cl ₂	-7.07	2.08	9.15	-2.50	2.50	9.15	0.11	0.34	-0.14	
2, C ₄ H ₈ O	-6.89	2.20	9.09	-2.35	2.35	9.09	0.11	0.30	-0.13	

на то, что в случае малополярных растворителей нуклеофильные свойства анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ проявляются сильнее, чем в случае высокополярных растворителей. Как и в случае с изменением химического потенциала μ , подобный феномен можно объяснить тем, что кластерные анионы бора сильнее взаимодействуют с молекулами растворителей при увеличении полярности растворителя. Это, в свою очередь, снижает способность кластерных анионов бора донировать свою электронную плотность и, как следствие, уменьшает нуклеофильность данных химических систем.

Таким образом, были рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Показано, что при переходе от газовой фазы к растворам в органических растворителях нуклеофильность исследуемых систем снижается. При этом в случае малополярных растворителей нуклеофильные свойства анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ проявляются сильнее, чем в случае высокополярных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы новые методы синтеза фторсодержащего производного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Было показано, что системы на основе $(Bu_4N)F$, $(Me_4N)F$, $KF/18$ -краун-6 и NH_4HF_2 в инертной атмосфере в среде апротонных растворителей приводят к образованию фторсодержащего производного. Установлено, что при температурах $>80^\circ C$ и длительном времени проведения реакции подобные системы способны приводить к деструкции кластера с образованием аниона $[BF_4]^-$. Также показано, что из указанного выше списка растворителей – ТГФ, ДХМ и ацетонитрил – наиболее предпочтительным для реакции является безводный ТГФ, поскольку в остальных растворителях наблюдается образование побочных продуктов.

На основе теоретического моделирования рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Показано, что при переходе от газовой фазы к растворам в органических растворителях нуклеофильность исследуемых систем снижается. При этом при уменьшении полярности растворителя нуклеофильные свойства анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ усиливаются.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена 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 (21-13-00450).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanova I.S., Tsebrikova G.S., Rogacheva Yu.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1846. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120068>
2. Voinova V.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 839. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060261>
3. James S.L. // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. № 5. P. 276. <https://doi.org/10.1039/b200393g>
4. Marinova P., Marinov M., Kazakova M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 1925. <https://doi.org/10.1134/S0036023621130052>
5. Usol'tsev A.N., Korobeinikov N.A., Sokolov M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1477. <https://doi.org/10.1134/S003602362110020X>
6. Sauerwein W.A.G., Sancey L., Hey-Hawkins E. et al. // Life. 2021. V. 11. № 4. P. 330. <https://doi.org/10.3390/life11040330>
7. Kalot G., Godard A., Busser B. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 9. P. 1953. <https://doi.org/10.3390/cells9091953>
8. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
9. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // JBIC J. Biol. Inorg. Chem. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
10. Evangelista L., Jori G., Martini D. et al. // Appl. Radiat. Isotopes. 2013. V. 74. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.01.001>
11. Nichols T.L., Kabalka G.W., Miller L.F. et al. // Medical Physics. 2002. V. 29. № 10. P. 2351. <https://doi.org/10.1118/1.1507780>
12. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
13. Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
14. Kaszyński P., Ringstrand B. // Angewandte Chemie Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>

15. *Zhu T.-C., Xing Y.-Y., Sun Y. et al.* // *Org. Chem. Frontiers*. 2020. V. 7. № 22. P. 3648.
<https://doi.org/10.1039/D0QO01019G>
16. *Matveev E.Yu., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
17. *Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 12. P. 1546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120112>
18. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
19. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Yu., Kluykin I.N. et al.* // *Macrocyclics*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
<https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
20. *Burdenkova A. v., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1616.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110036>
21. *Klyukin I.N., Kolbunova A. v., Selivanov N.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1798.
<https://doi.org/10.1134/S003602362112007X>
22. *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>
23. *Ranger C., Haubner R.* // *Pharmaceuticals*. 2020. V. 13. № 2. P. 22.
<https://doi.org/10.3390/ph13020022>
24. *Ivanov S. v., Ivanova S.M., Miller S.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. № 24. P. 6914.
<https://doi.org/10.1021/ic961043c>
25. *Chakraborty D., Chattaraj P.K.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 18. P. 6264.
<https://doi.org/10.1039/D0SC07017C>
26. *Zhang D., Yang X., Zheng X. et al.* // *Molecular Physics* 2018. V. 116. № 7–8. P. 927.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1382738>
27. *Morgante P., Peverati R.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2020. V. 120. № 18.
<https://doi.org/10.1002/qua.26332>
28. *Sharma M., Sethio D., D'Anna V. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 37. P. 12721.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.125>
29. *Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al.* // *Polyhedron*. 2022. V. 211. P. 115559.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115559>
30. *Malischewski M., Bukovsky E.V., Strauss S.H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 23. P. 11563.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02256>
31. *Malischewski M., Bukovsky E.V., Strauss S.H. et al.* // *J. Fluorine Chem.* 2018. V. 212. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.04.010>
32. *Neese F.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
33. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
34. *Hehre W.J., Ditchfield K., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 20101972. V. 56. № 5. P. 2257.
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>
35. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 1. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029>
36. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // *Polyhedron*. 2020. V. 187. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682>
37. *Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al.* // *Symmetry (Basel)*. 2021. V. 13. № 3. P. 464.
<https://doi.org/10.3390/sym13030464>
38. *Oller J., Pérez P., Ayers P.W. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2018. V. 118. № 20. P. E25706.
<https://doi.org/10.1002/qua.25706>
39. *Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P. et al.* // *J. Chem. Theory Computation*. 2013. V. 9. № 1. P. 263.
<https://doi.org/10.1021/ct300715s>
40. *Nikolova V., Cheshmedzhieva Di., Ilieva S. et al.* // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. № 4. P. 1908.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02908>
41. *Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al.* // *Polyhedron*. 2022. V. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115559>
42. *Parr R.G., Szentpály L. v., Liu S.* // *J Am Chem Soc.* 1999. V. 121. № 9. P. 1922.
<https://doi.org/10.1021/ja983494x>
43. *Kiyooka S., Kaneno D., Fujiyama R.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54. № 4. P. 339.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.039>
44. *Domingo L.R., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P.* // *Molecules*. 2016. V. 21. № 6. P. 748.
<https://doi.org/10.3390/molecules21060748>
45. *Chakraborty D., Chattaraj P.K.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 18. P. 6264.
<https://doi.org/10.1039/D0SC07017C>

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18,546.271

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЩЕПЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ОТ ТРИАММИАКАТА
БОРГИДРИДА МАГНИЯ© 2022 г. А. С. Зюбин^а, *, Т. С. Зюбина^а, О. В. Кравченко^а, М. В. Соловьев^а, В. П. Васильев^а,
А. А. Зайцев^а, А. В. Шиховцев^а, Ю. А. Добровольский^а^аИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка,
Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: zubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

В рамках кластерного подхода с использованием базиса 6-31G* и гибридного функционала плотности (B3LYP) выполнено моделирование последовательного отрыва H₂ от комплексов Mg(BH₄)₂ · nNH₃ (n = 2, 3, 4) и (Mg(BH₄)₂ · 3NH₃)₂. Установлено, что последовательное дегидрирование мономеров Mg(BH₄)₂ · nNH₃ приводит к значительному росту потенциальных барьеров уже на третьем шаге, тогда как в димере (Mg(BH₄)₂ · 3NH₃)₂ такое увеличение не наблюдается почти до полного извлечения водорода. Начальный этап дегидрирования (примерно до 70–75%) должен быть экзотермическим, но для более высокой степени конверсии необходимы дополнительные затраты энергии.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, аммиакаты боргидридов, отщепление водорода

DOI: 10.31857/S0044457X22100221

ВВЕДЕНИЕ

Задача создания автономных источников водорода является ключевой для многих отраслей техники, прежде всего для электротранспорта [1, 2]. Большой интерес представляют боргидриды легких металлов, в первую очередь магния и натрия, и их комплексные соединения с аммиаком или водой, содержащие значительное количество водорода. Использование водорода для питания топливных элементов обуславливает дополнительные требования к его чистоте из-за высокой чувствительности электрохимических генераторов к отравляющим мембраны примесям, в частности к аммиаку [3].

Известно, что при термическом разложении боргидрида магния выделяется чистый водород, однако в силу высокого теплообразования для его разложения необходимо преодоление высоких потенциальных барьеров и требуются значительные энергозатраты [4]. При использовании комплексов с аммиаком или водой можно ожидать их снижения, поскольку формирование молекул H₂ будет происходить с участием отрицательно заряженных атомов Н из анионов BH₄⁻ и протонов из молекул воды или аммиака. В работах [5–7] рассмотрено отщепление водорода от гидратирован-

ных комплексов боргидридов натрия и магния, дегидрирование которых проходит при умеренных температурах, но выход водорода на единицу массы не слишком велик.

В аммиакатах боргидридов легких металлов содержание водорода является более высоким, поэтому возможности его извлечения из данных соединений давно изучаются как экспериментально [8–22], так и с помощью компьютерного моделирования [23–27].

В системе боргидрид магния–аммиак образуются четыре устойчивые структуры Mg(BH₄)₂ · XNH₃, где X = 1, 2, 3 и 6 [18, 19, 21, 22]. Однако термолиз наиболее богатого водородом гексааммиаката при атмосферном давлении или в вакууме приводит к потере от трех до четырех молей аммиака и формированию три- или диаммиаката [9, 10, 19]. Триаммиакат имеет оптимальное соотношение противоположно заряженных атомов Н, входящих в анионы BH₄⁻ и молекулы NH₃, но при его термолизе при атмосферном давлении на первом этапе выделяется 1 моль аммиака, а затем 3 моля водорода [19]. При термолизе диаммиаката боргидрида магния аммиак в газообразных продуктах фиксируется в качестве примеси, а при разло-

жении моноаммиаката боргидрида магния вовсе не фиксируется [18].

Кроме того, как это следует из результатов ДТА, для всех комплексов в процессе термоллиза фиксируется экзотермический эффект, лежащий около 220°C , что снижает общие энергозатраты для их разложения. Можно предположить, что выделение аммиака при термоллизе гекса- и триаммиакатов боргидрида магния связано с высоким равновесным давлением пара аммиака при температурах начала термораспада $\sim 140\text{--}160^{\circ}\text{C}$ и его отводом из зоны реакции.

Состав твердых продуктов термоллиза элементарно примерно соответствует составу $\text{Mg} + 2\text{BN}$ и может образовываться в зависимости от скорости нагревания в аморфном состоянии или содержать кристаллическую фазу металлического магния. Можно ожидать, что при термоллизе триаммиаката магний как активный металл будет образовывать продукты, содержащие нитрид магния Mg_3N_2 и (или) смешанные борнитриды [16], и образовывать дополнительное количество водорода, однако это не было подтверждено.

В [24] с помощью квантово-химического моделирования рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса для шести реакций полного дегидрирования диаммиаката с формированием различных продуктов, находящихся в кристаллическом состоянии (BN , MgNB_9 , Mg_3N_2 , MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , B). В рамках такого подхода выявлено, что для всех рассмотренных реакций значения энтальпий лежат в узком диапазоне ($\sim 0.2\text{--}0.15$ эВ на H_2), а энергии Гиббса близки и отрицательны даже при комнатной температуре, т.е. реакции дегидрирования должны идти самопроизвольно. Однако такой подход является слишком формальным, поскольку каждый акт отрыва H_2 связан с существенным преобразованием структуры и требует преодоления значительных энергетических барьеров. Переход к наиболее стабильным конечным продуктам также связан с глубокой перестройкой строения, переключением системы связей и преодолением потенциальных барьеров. В большинстве работ, посвященных этой тематике, предполагается, что отщепление молекулы H_2 осуществляется при участии наиболее близко расположенных атомов H из фрагментов BH_4 и NH_3 без подробного изучения этого варианта. В [26] такая попытка была сделана для первого шага дегидрирования $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, и полученный барьер оказался достаточно высоким (~ 2.2 эВ). Однако наиболее простой вариант формирования H_2 — сближение атомов из BH_4 и NH_3 — не является оптимальным. Согласно [5, 6], в процессе формирования H_2 в гидратированных комплексах образуется отрицательно заряженный фрагмент, стабилизируемый либо молекулами H_2O ,

либо катионами металла, причем на каждом этапе реализуются разные варианты.

Очевидно, что процесс извлечения водорода из аммиакатов боргидрида магния является сложным и многоступенчатым, и для понимания его основных механизмов требуется детальное изучение отдельных этапов отрыва водорода от соответствующих комплексов. Одно из возможных направлений таких исследований — квантово-химическое моделирование, поэтому данная работа посвящена изучению с помощью такого моделирования путей отрыва молекулы водорода и величин соответствующих барьеров от аммиачных комплексов боргидрида магния, на первом этапе — триаммиаката.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для изучаемых систем моделирование выполнено в рамках того же подхода, что и в [5, 6], с использованием гибридного функционала плотности B3LYP и валентно-двухэкспонентного базиса 6-31G*, включающего поляризационные функции [28, 29], с помощью программного комплекса Gaussian [30]. Полученные в рамках самосогласованного поля энергии корректировали путем введения поправок на энергии нулевых колебаний (ЭНК, или ZPE) и энтропийных вкладов при нормальных условиях (1 атм., 20°C). Поиск переходных состояний (TS) между локальными минимумами проводили как с помощью процедуры QST3, так и путем сканирования перспективных участков потенциальной поверхности с дальнейшим уточнением структуры переходного состояния в рамках opt = TS. Соответствие найденного переходного состояния начальной и конечной конфигураций проверяли с помощью процедуры IRC. Согласно [5], использование более точных подходов B3LYP/6-311+G* и MP2/6-311++G** меняет величины рассчитанных барьеров в пределах $0.05\text{--}0.1$ эВ, а при использовании достаточно большого количества молекул воды, обеспечивающего выход результатов на насыщение, в тех же пределах они согласуются с экспериментальными данными по определению энергии активации отрыва H_2 от боргидрида натрия в растворе.

Для оценки адекватности кластерного приближения для изучаемых систем выполнено моделирование кристаллических структур $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ в рамках периодических граничных условий с помощью программы VASP [31, 32] с использованием функционала PBE и базиса проективных плоских волн (PAW) с пределом по энергии 600 эВ и с оптимизацией как координат атомов, так и параметров ячейки без ограничений по симметрии. Рассчитанные в рамках данного приближения параметры кристаллических решеток a , b , c составляют для диаммиаката 17.70, 9.40,

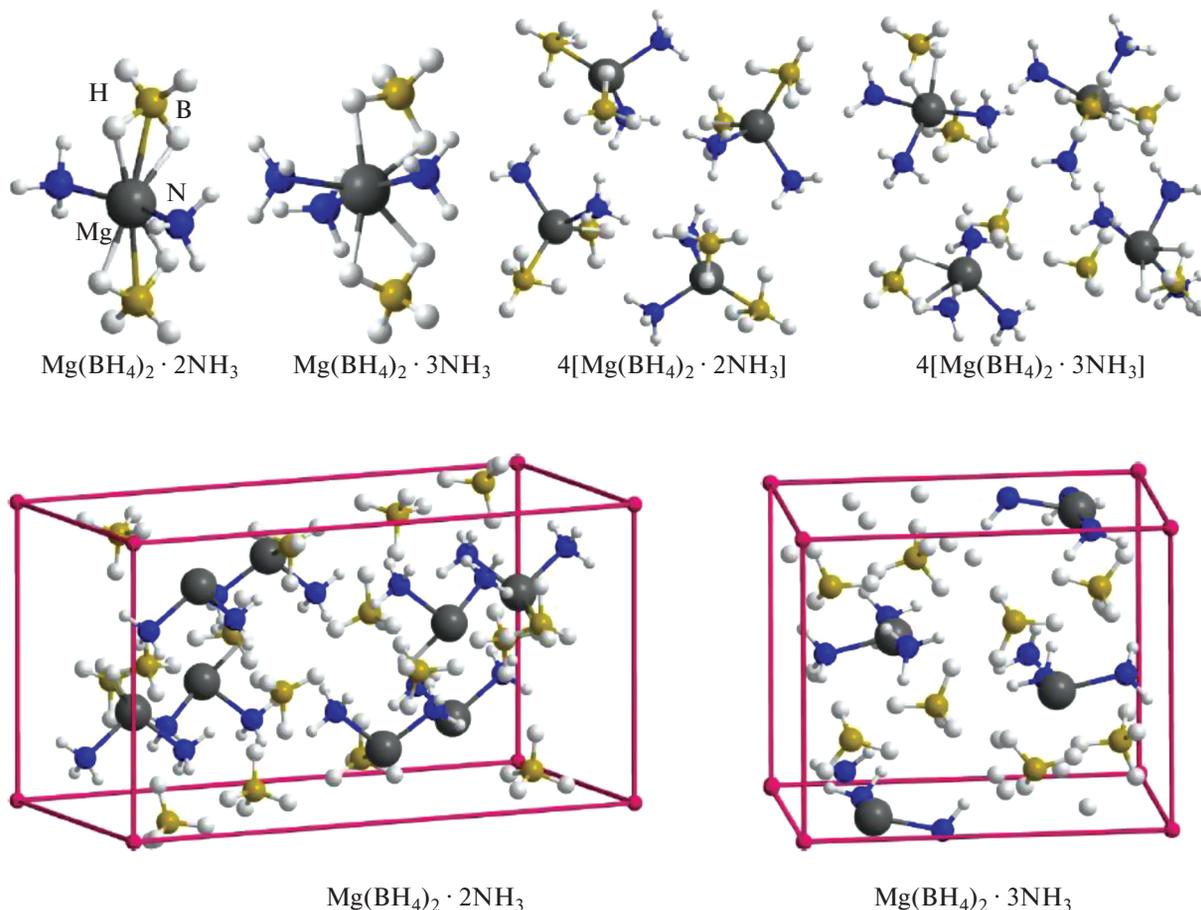


Рис. 1. Комплексы ди- и триаммиаката боргидрида магния и размножаемые ячейки кристаллов $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3$.

8.70 Å, а для триаммиаката 11.29, 9.40, 7.91 Å соответственно, что согласуется с экспериментальными данными [16, 22] в пределах 1%. При олигомеризации отдельных комплексов $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 2, 3$) и объединении их в кристаллы строение первой координационной сферы сохраняется и расположение отдельных комплексов в олигомерах и кристаллах оказывается сходным (рис. 1), достаточно близкими в рассмотренных системах оказываются межзатомные расстояния (табл. 1). Отсюда следует, что для данных систем взаимное влияние структурных блоков $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3$ не

приводит к их существенным изменениям, и кластерное приближение адекватно воспроизводит основные характеристики конденсированной фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании отрыва молекулы H_2 от комплекса $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3$ найдено, что на этапе отделения от одной до четырех молекул H_2 величины наиболее низких потенциальных барьеров составляют 1.6–1.9 эВ, а далее резко возрастают, т.е. отщепление более четырех молекул H_2 от мо-

Таблица 1. Равновесные расстояния (R , Å) в комплексах $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3$

Параметр	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$			$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3$		
	$R(\text{MgB})$	$R(\text{MgN})$	$R(\text{MgMg})$	$R(\text{MgB})$	$R(\text{MgN})$	$R(\text{MgMg})$
Мономер	2.24	2.19	—	2.46	2.20, 2.23	—
Тетрамер	2.21, 2.46	2.16	5.52	2.46, 2.56	2.18, 2.21	5.59, 6.12
Кристалл, расчет	2.26, 2.40	2.14	6.00, 6.19	2.51, 2.54	2.16, 2.18	6.08, 6.25

номера весьма затруднительно. Для систем с другим количеством молекул аммиака ($n = 2-6$) качественная картина оказывается такой же, изменения носят лишь количественный характер. В наших предыдущих работах по моделированию отщепления водорода от комплексов боргидридов натрия и магния с водой отмечено, что олигомеризация таких комплексов ведет к снижению барьеров отрыва H_2 вследствие стабилизации промежуточных структур парой катионов [5, 6]. Поэтому в данной работе рассмотрена такая возможность на примере димера $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$.

При объединении молекул триаммиаката боргидрида магния в олигомеры их строение меняется не слишком существенно: вокруг катиона магния сохраняется искаженная бипирамида, сформированная двумя анионами BH_4^- и тремя молекулами аммиака, образующими вместе с Mg искаженную букву T. При слипании в олигомер между катионами формируются цепочки $Mg-BH_4^- - 2H_3N-Mg$ (например, в D0, рис. 2). При отщеплении молекулы водорода наиболее низким барьерам соответствуют конфигурации, в одной из которых объединяются атомы H из BH_4^- и H_3N в такой цепочке (D0ts1 \geq D1b), а в другой (D0ts2) образуется группа из трех NH_3 , в которой молекула, максимально сближенная с катионами, формирует ослабленный мостик $Mg-NH_2-Mg$ и почти отщепляет протон, который отбирает H^- у BH_4^- , образуя H_2 , а BH_3 объединяется с NH_3 , формируя структуру D1a, которая через D1ts1 переходит в более стабильную D1b (рис. 2, 3). При дегидрировании этой конфигурации наиболее выгоден канал, в котором H_2 образуется через объединение атомов H из фрагмента H_3B-NH_2 и ближайшей молекулы аммиака (конфигурация D1ts2). У возникшей в результате структуры D2a есть возможность трансформироваться в D2b (через D2ts1) или отщепить водород через D2ts3 с образованием конфигурации D3a с анионом $B_2H_7^-$, которая способна трансформироваться в более выгодную D3c через умеренный барьер D3ts1. Отщепление H_2 от D2b возможно через D2ts2 и ведет к D3b. Эти результаты показывают, что при дегидрировании не всегда реализуется наиболее прямой вариант – объединение атомов H из NH_3 и BH_4^- , часто этот путь оказывается более сложным, с формированием промежуточных комплексов, объединенных в метастабильные структуры, которые в результате внутримолекулярных перегруппировок меняют свое строение.

При дальнейшем дегидрировании отрыв H_2 от D3b реализуется в связывающей катионы цепочке $NH_3-BH_4^-$ через конфигурацию D3ts3 и ведет к

образованию D4a, а в D3c объединяются атомы H из фрагмента H_3B-NH_2 и ближайшей к нему молекулы аммиака через D3ts2c формированием D4b. Для D4a отщепление H_2 реализуется через

D4ts1, где объединяются атомы H из NH_3 и BH_4^- с формированием второго мостика $Mg-NH_2-Mg$ и слабосвязанного комплекса $H_2 \cdot BH_3$. Молекула BH_3 объединяется с NH_2 , H_2 удаляется, а молекула H_2B-NH_2 включается во второй мостик $Mg-NH_2-Mg$ с формированием структуры D5a. У D4b H_2 отщепляется в мостике $Mg-NH_2-BH_3-NH_3-Mg$ (конфигурация D4ts2) с образованием D5b, при этом фрагмент H_2B-NH_2 отдает протон аниону

NH_2^- , восстанавливая NH_3 (рис. 3, 4). Отщепление H_2 от D5a и D5b требует преодоления высоких барьеров, но после их преобразования в менее выгодные структуры D5c и D5d (через D5ts1 и D5ts2) отрыв молекулы водорода требует преодоления сравнительно умеренных барьеров D5ts3 и D5ts4 и перехода в D6a и D6b. Следует отметить, что оба варианта реализуются с помощью не встречавшегося ранее переноса H в промежуточных структурах от атома бора к магнию. Рассмотрим этот механизм более подробно на примере дегидрирования кластера D5a (рис. 4). В конфигурации D5a расположенный между катионами фрагмент $H_2N-BH_3^-$ отдает H^- на атомы магния, формируя мостик $Mg-H-Mg$ ($D5a \geq D5ts1 \geq D5c$), при этом маллиkenовский заряд на H меняется от -0.09 до -0.2 e, что облегчает его объединение с положительно заряженным атомом H (0.39 e) из NH_3 -группы ($D5c \geq D5ts4 \geq D6b$). Для отрыва H_2 от D6b необходимо преобразовать ее в D6c через D6ts1 путем переноса H из группы $H_2B(NH_2)_2$ на Mg (рис. 5) с последующим объединением его с атомом H из NH_2 (конфигурация D6ts3) и переходом в D7b (рис. 5, 6).

Конфигурация D6a отщепляет H_2 при объединении атомов H из BH_4^- и аммиака после преодоления сравнительно высокого барьера (D6ts2) с формированием структуры D7a. Молекула водорода отщепляется от D7a при взаимодействии фрагментов BH_3 из H_3B-NH_2 и H_2N из $H_2N-B(NH_2)_2$ через D7ts1, формируя D8a, а от D7b – через D7ts2 из фрагментов BH_3 и NH_2 с участием атома Mg и образованием D8b (рис. 5, 6).

В структуре D8a молекула H_2 формируется через D8ts1 из атомов, входящих в группировки H_2B-NH и цепочку $H_2N-BNH_2-NH-BH_2-NH_2$, что ведет к образованию еще более длинной цепочки, обвивающей катион магния (конфигурация D9a, рис. 5). Для D8b имеются два варианта, один из которых реализуется через объединение атомов H из фрагментов H_2B-NH_2 и $NN-BH_2$ (через D8ts2) с формированием структуры D9b, а другой –

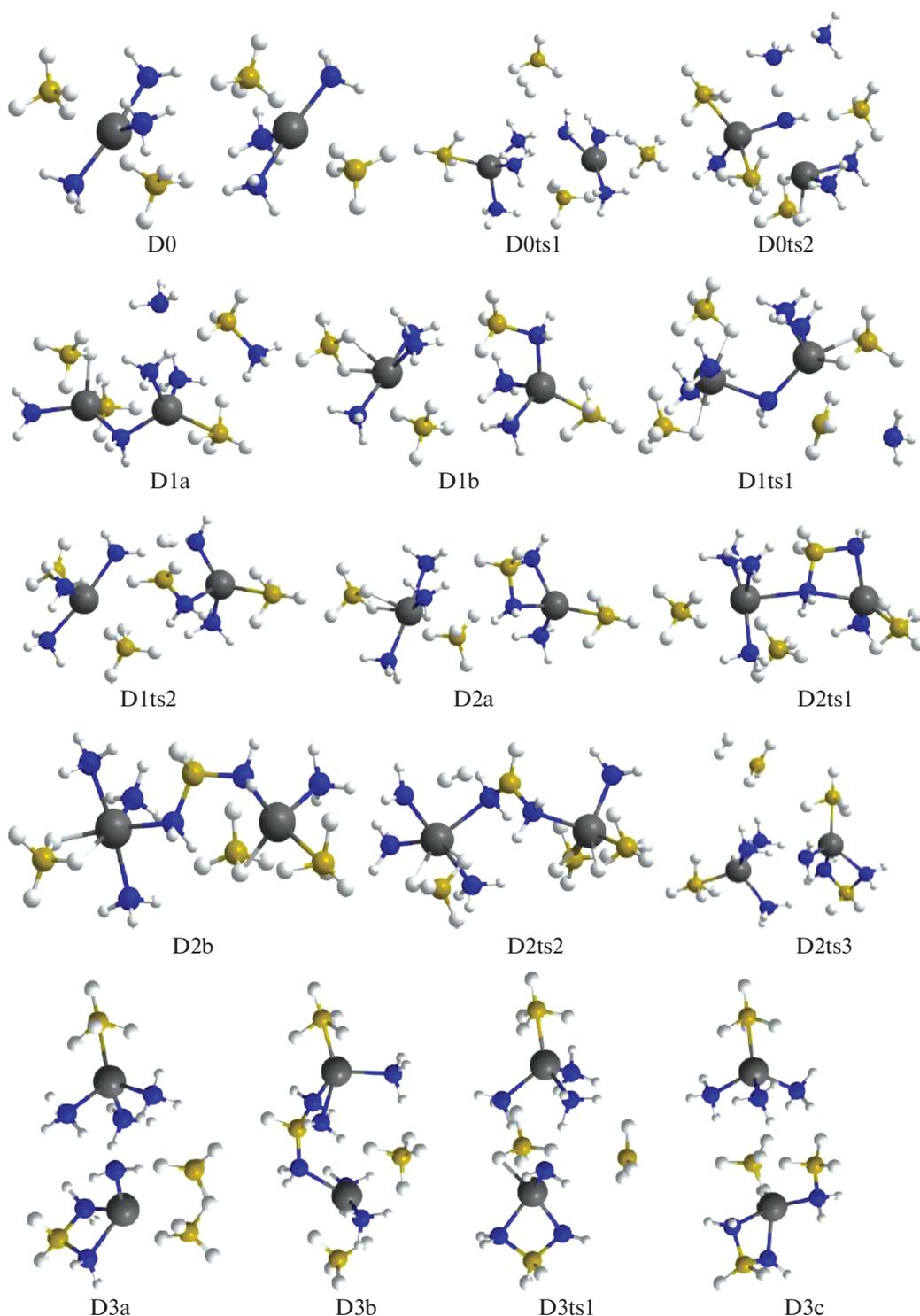


Рис. 2. Конфигурации системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$, возникающие при удалении до трех молекул H_2 .

при взаимодействии H_2B-NH_2 с BH_4^- (через D8ts3) с формированием структуры D9c (рис. 5, 6).

D9a отщепляет H_2 через переходное состояние D9ts1 путем объединения атомов Н из фрагмен-

тов BH_2 и NH_2 длинной цепочки и образует структуру D10a (рис. 6, 7). У D9b реализуется похожее взаимодействие, но между фрагментами H_2NH и $H_2N-BNH-NH-BH-NH_2$ через D9ts2 с

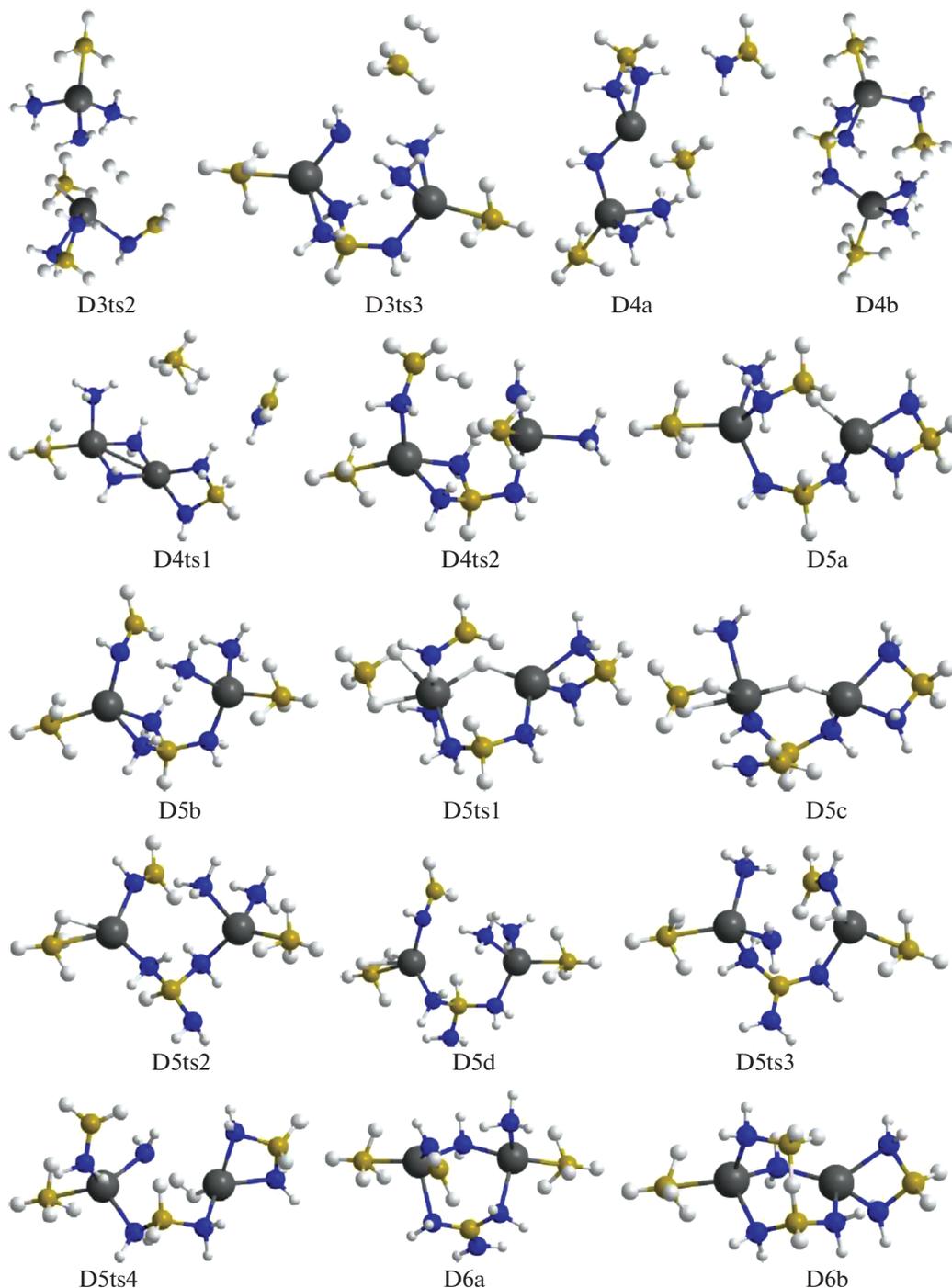


Рис. 4. Конфигурации системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$, возникающие при удалении от трех до шести молекул H_2 .

из фрагмента $HN-BH-NH_2$ на Mg и дальнейшим объединением его с атомом H из фрагмента H_2N-BNH (конфигурация D12ts3) с формированием D13a. Для D13b требуется дальнейшая трансформация в D13c (через D13ts1) путем перемещения H из фрагмента H_2B- на катион магния. Для отделения H_2 от D13a происходит сближение

атомов H из фрагмента $H-NBNH$ и цепочки $HN-BH-NBHNHBHNNH$ (конфигурация D13ts2) с формированием D14a, а от D13c – атомов H, связанных с магнием и азотом (конфигурация D13ts3), с переходом в D14b (рис. 8, 9).

Для следующего шага дегидрирования требуется преобразование структур D14a и D14b в бо-

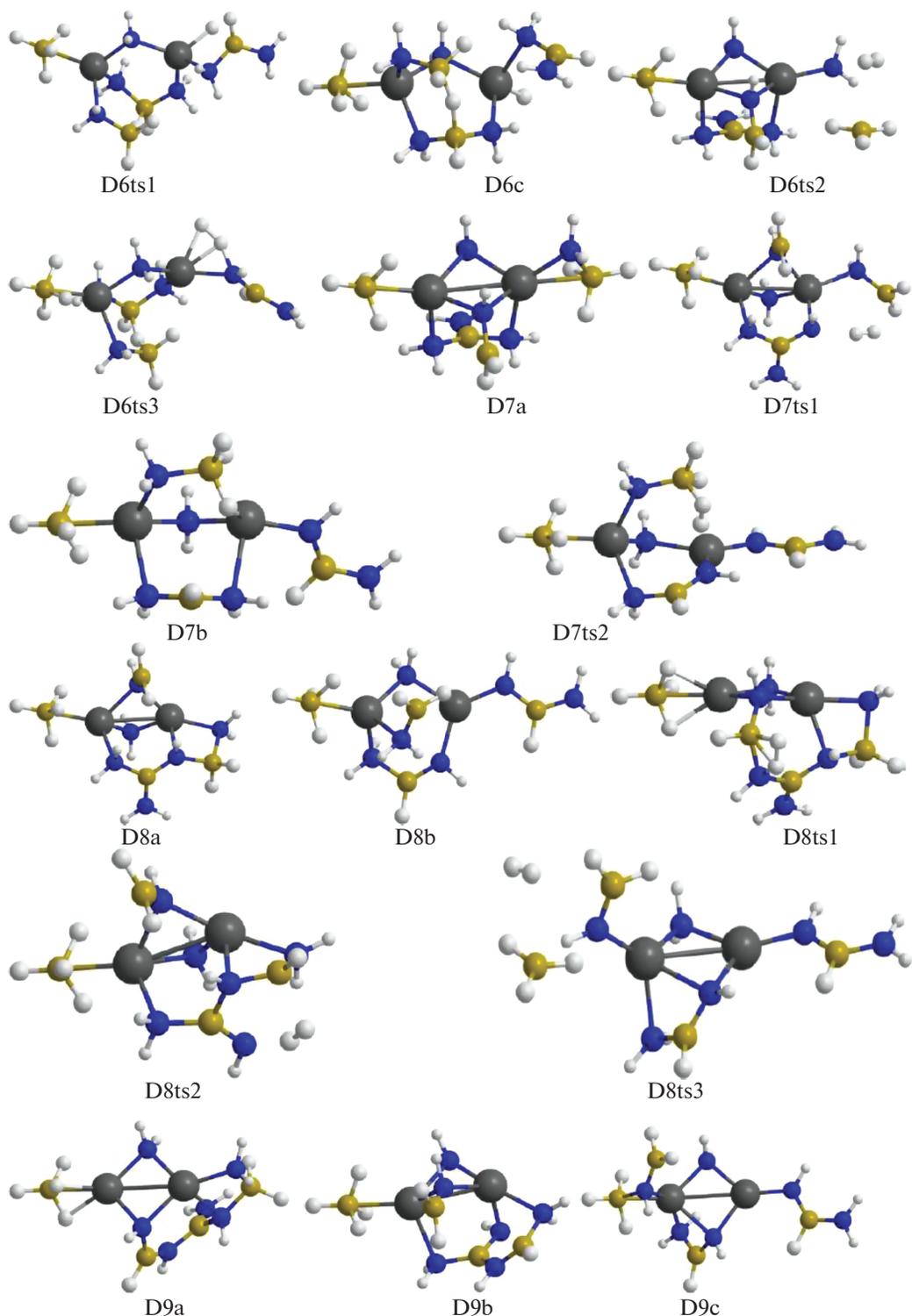


Рис. 5. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении от шести до девяти молекул H_2 .

лее активные D14c и D14d с помощью перемещения атома H от бора на магний через конфигурации D14ts1 и D14ts2 (рис. 8–10). В D14c при формировании H_2 объединяются атомы из фраг-

ментов Mg–H и ближайшего N–H (через D14ts3 с переходом в D15a), а в D14d – из более удаленного NH, входящего в цепочку $\text{N}_4\text{B}_3\text{H}_4$ (через D14ts4 в D15b, рис. 9, 10).

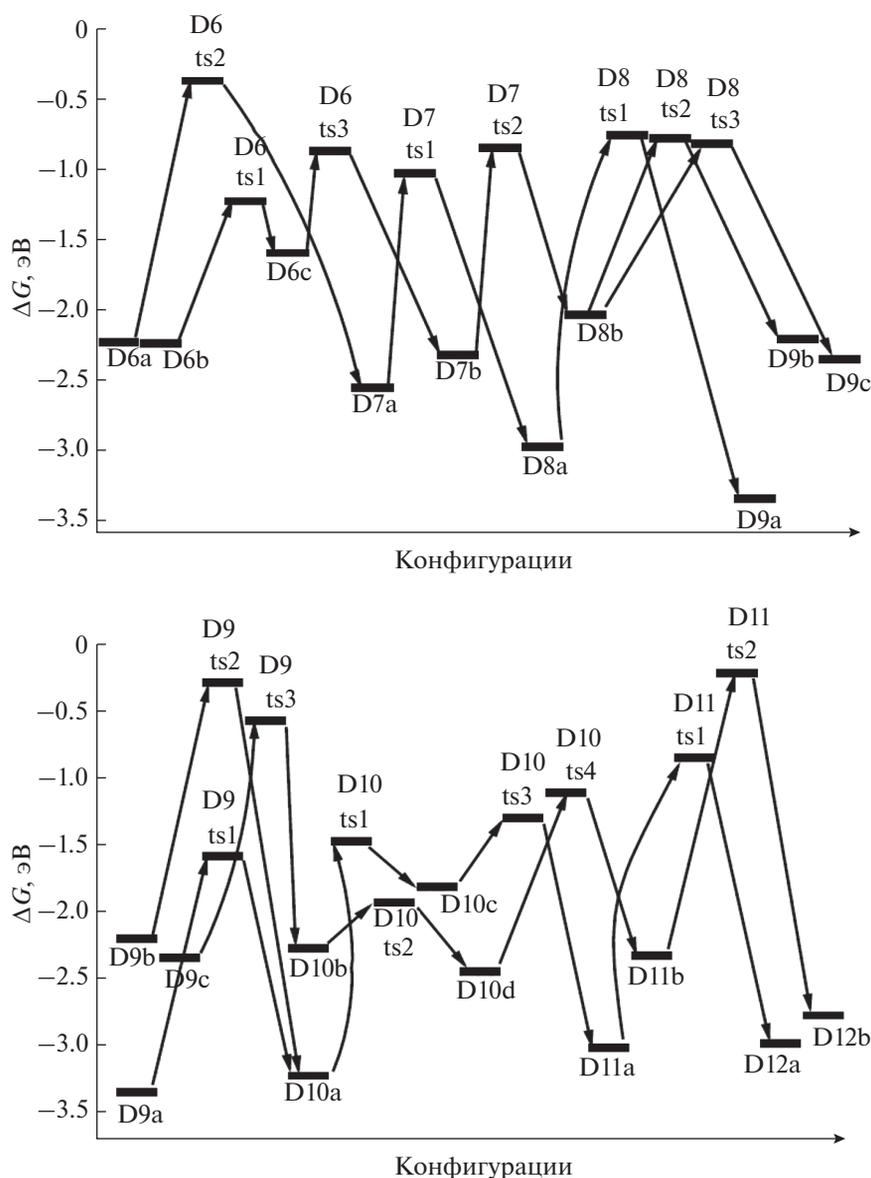


Рис. 6. Энергии Гиббса для конфигураций системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$, возникающих при удалении от шести до девяти (6D–D9) и от девяти до двенадцати (D9–D12) молекул H_2 .

Для отделения H_2 от D15a и D15b необходимо перевести последний связанный с бором атом H на магний (через D15ts1 и D15ts2), преобразовав их в D15c и D15d, но при этом расстояния от фрагмента H–Mg до ближайших H–N оказываются слишком большими, поэтому необходимо дальнейшее преобразование для сближения активных фрагментов. Рассмотрим отрыв H_2 от D15a более подробно. В исходной конфигурации связь H–B направлена почти перпендикулярно к поверхности, сформированной остальными атомами (D15a, рис. 10). Атом H из этого фрагмента переходит на ближайший катион магния (D15a \geq D15ts1 \geq D15c), затем на другой Mg^+ , контактиру-

ющий с фрагментом N–H (D15c \geq D15ts4 \geq D15f), и далее через D15ts6 в D16b (рис. 9, 10).

У D15d для отрыва H_2 требуется преобразование каркаса, в результате которого центральный фрагмент $HN-B <$ отделяется от Mg, на его место приходит атом N из соседней группировки, причем связь этого атома с бором разрушается (конфигурация D15ts3), а связь H–Mg разворачивается ко второму атому Mg, формируя мостик Mg–H–Mg (структура D15e). Через D15ts5 от этой структуры отщепляется H_2 и формируется D16a (рис. 9, 10).

Рассмотрим тенденции изменений энергий Гиббса для наиболее низких энергетических ба-

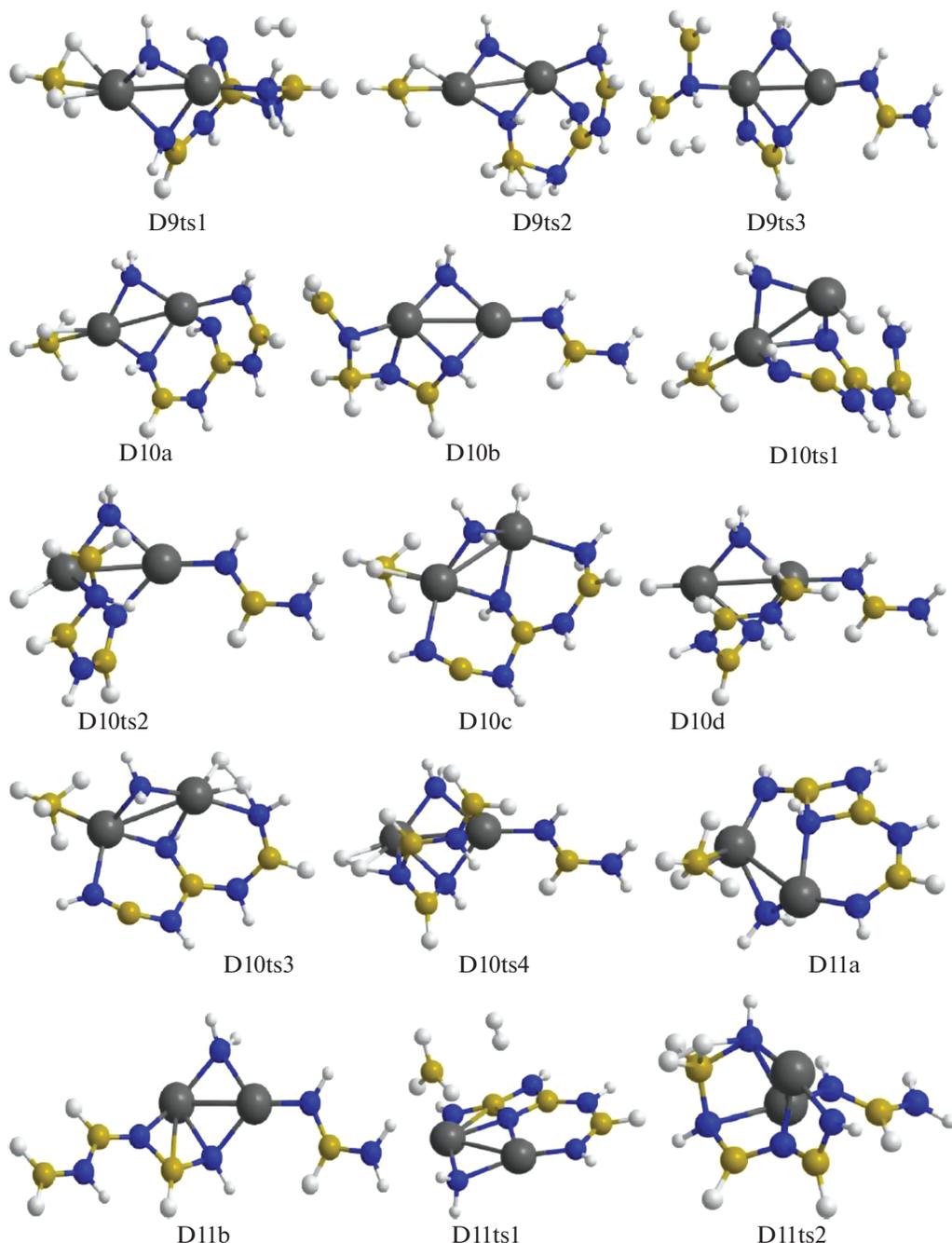


Рис. 7. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении от девяти до одиннадцати молекул H_2 .

рьеров при последовательном отщеплении молекул водорода и возникающих при этом конфигураций. Согласно полученным данным, при отделении до 50% водорода (от конфигураций D0 до D8, $i = 1-8$) соответствующие энергии последовательно снижаются (табл. 2), затем в интервале D8–D12 ($i = 9-13$, 50–75% водорода) наступает стабилизация, при дальнейшем извлечении водорода эти энергии начинают резко возрастать, причем почти одинаково растут энергии как пе-

реходных конфигураций (TS $_i$), так и промежуточных локальных минимумов (D $_i$). Для энтальпии соответствующая тенденция оказывается иной: в интервале $i = 1-6$ (~40% водорода) она слабо снижается, т.е. отщепление водорода ведет к небольшому выделению энергии, но дальнейшее извлечение H_2 требует энергетических затрат, наиболее существенных после удаления ~80% водорода ($i = 13-16$, табл. 2). Эти различия можно объяснить тем, что в энергию Гиббса су-

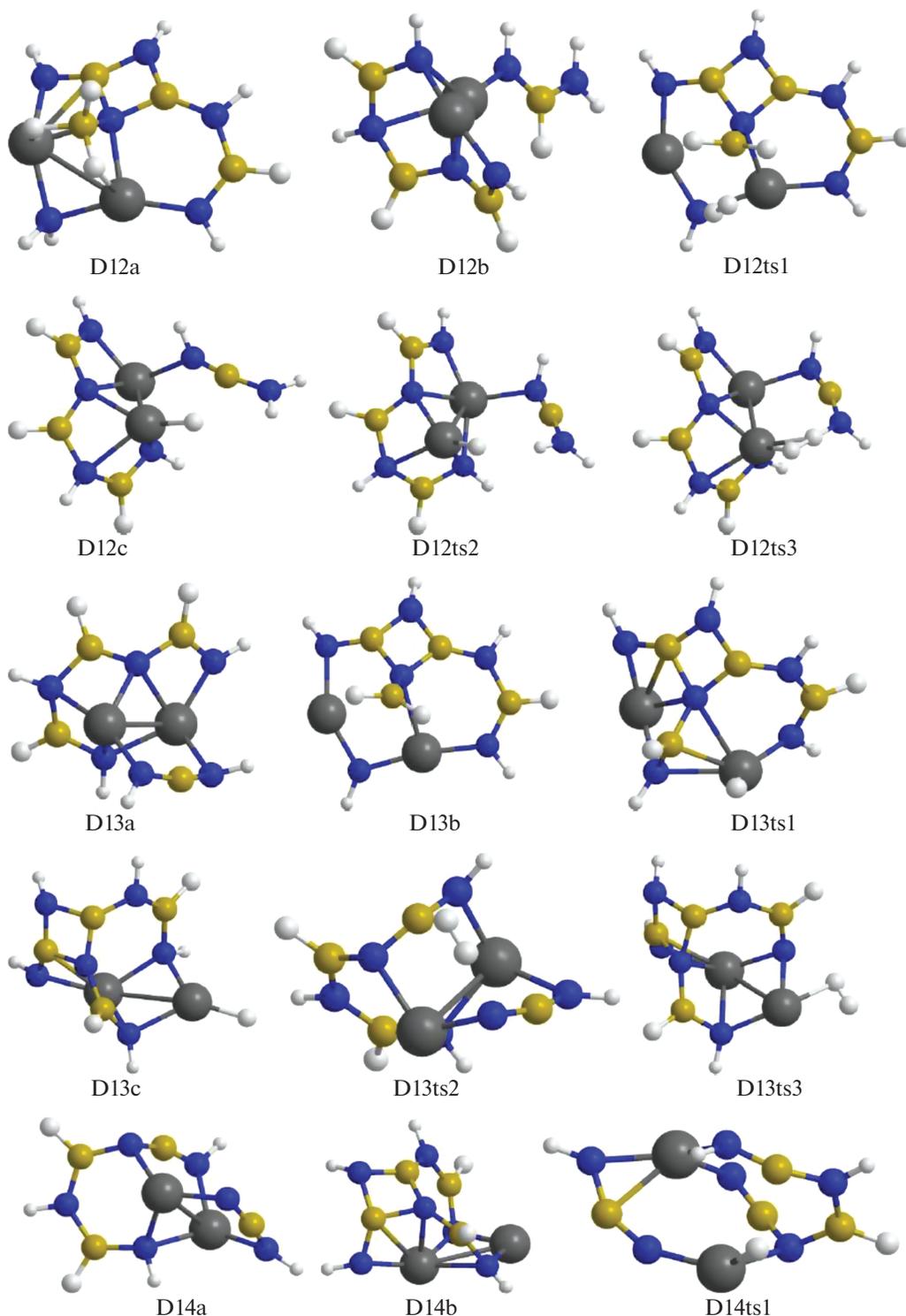


Рис. 8. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении от двенадцати до четырнадцати молекул H_2 .

шественный вклад дает энтропийный член ($T\Delta S$, где T – абсолютная температура, а ΔS – увеличение энтропии при отрыве водорода), т.е. базой такого поведения является изменение энтальпии (ΔH).

Попытаемся на основе полученных структурных данных понять причины таких изменений. В исходном комплексе D0 отрицательные заряды рассредоточены в анионах BH_4^- . После удаления

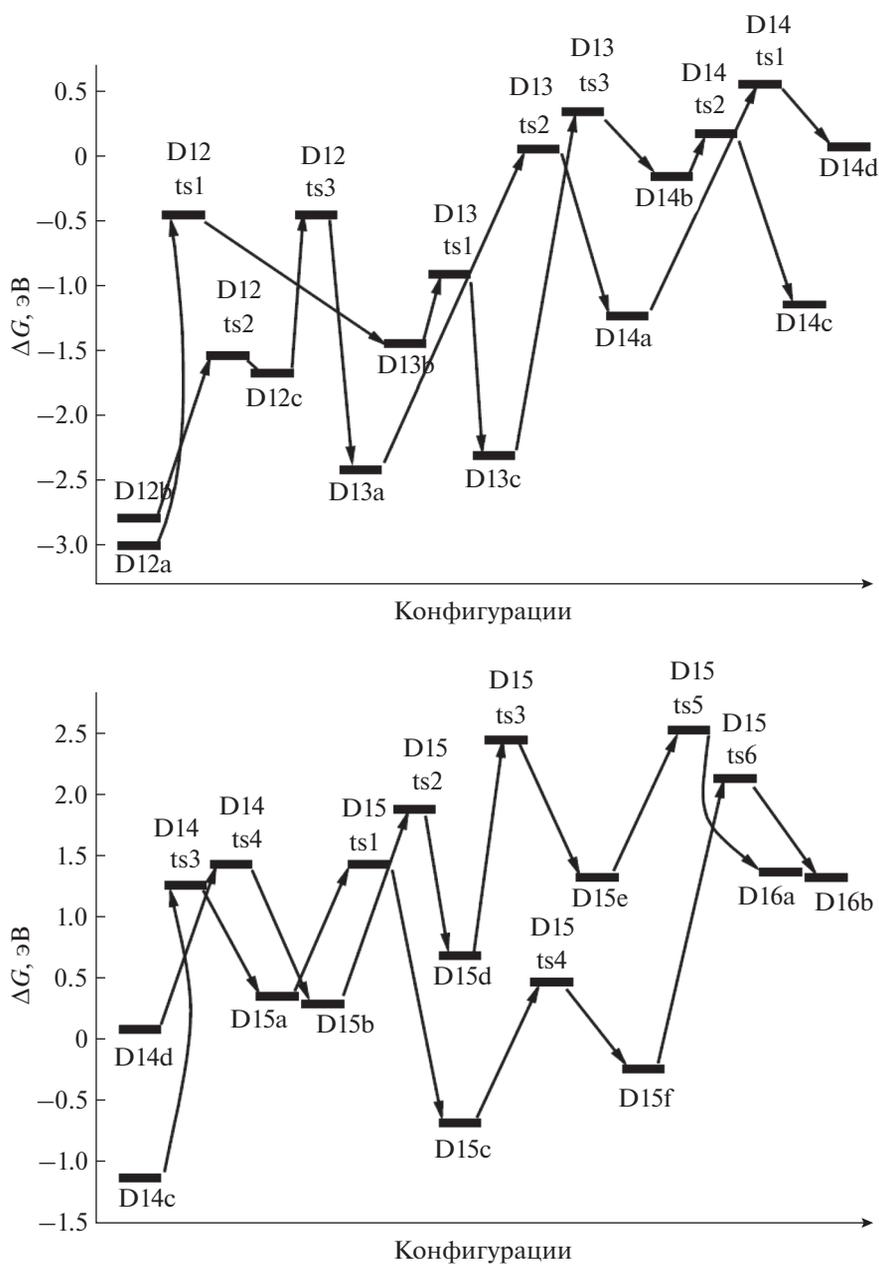


Рис. 9. Энергии Гиббса для конфигураций системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3]_2$, возникающих при удалении от двенадцати до четырнадцати (D12–D14) и от четырнадцати до шестнадцати (D14–D16) молекул H_2 .

от одной до семи молекул H_2 (комплексы D1–D8, рис. 2, 3, 5) формируются как объемные (H_3BNH^- , $\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2)_2^-\text{HB}(\text{NH}_2)_3^-$), так и более компактные анионы с более высокой локализацией заряда преимущественно на атоме азота с точки зрения формальной валентности (N^-H_2 , HN^--BH_2 , $\text{HN}^--\text{BH}-\text{NH}_2$). Конечно, такая картина является сугубо качественной, и при образовании комплекса заряды будут существенно перераспределяться. Увеличение локализации зарядов должно приводить к повышению энергии вследствие уве-

личения кулоновского отталкивания, но более компактные анионы могут подходить к катионам на более короткие расстояния, понижая энергию, так что в целом она меняется слабо. Основным следствием появления компактных анионов является то, что они занимают позиции между катионами, выталкивая более объемных конкурентов на периферию.

На следующих шагах удаления H_2 остающиеся фрагменты вынуждены объединяться для замыкания освобождающихся связей во все более сложные структуры, в некоторых случаях несущие

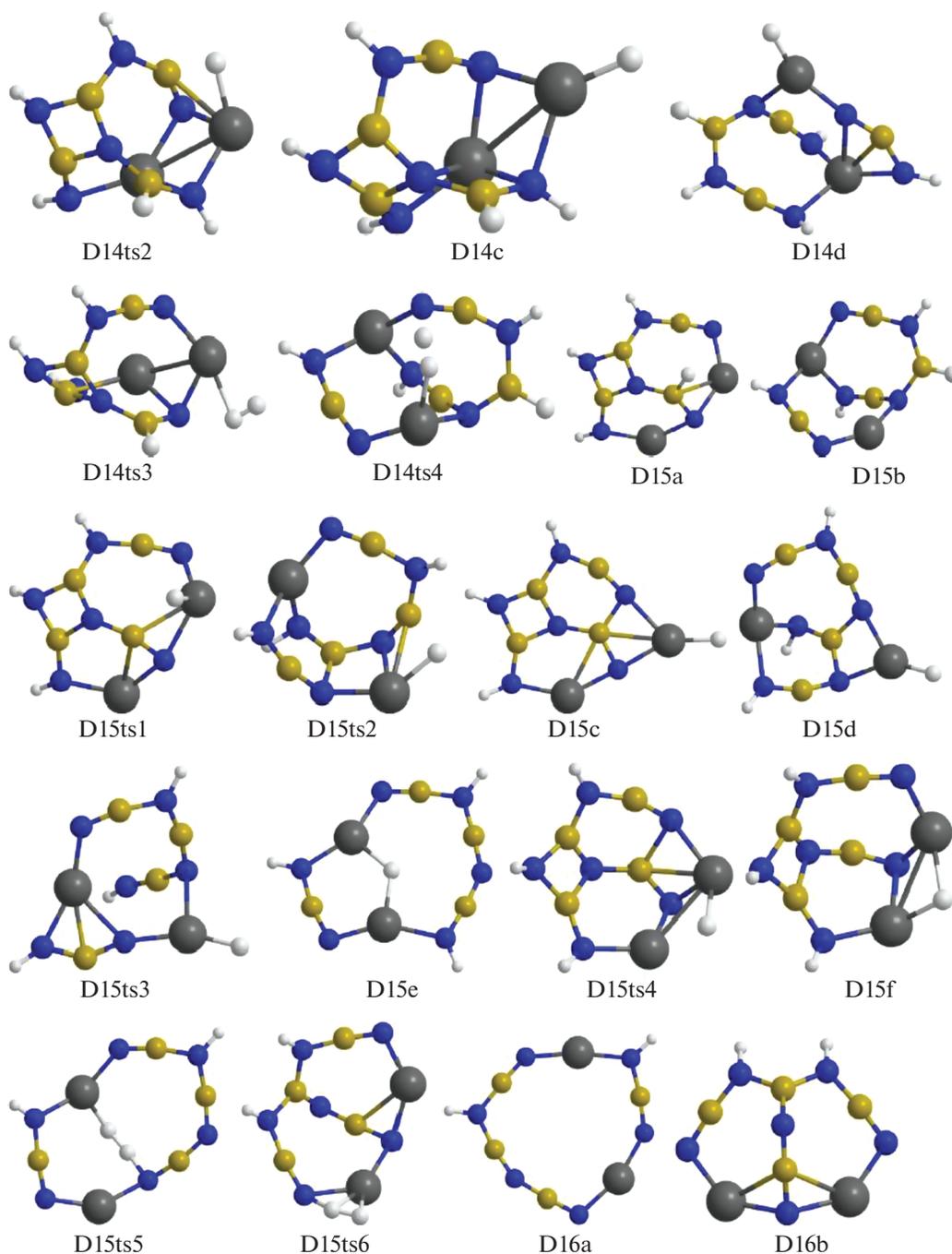


Рис. 10. Конфигурации системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$, возникающие при удалении от четырнадцати до шестнадцати молекул H_2 .

шие два и даже три формальных отрицательных заряда. Так, в D9a возникает разветвленная цепочка $HN^--BH-NH-BNH_2-NH-B-H_2-NH_2$ с зарядами на атомах азота и бора, а в D9b – $HN^--BNH_2-NH-BH-NH_2$ с зарядом на азоте, в D10a и D10b – цепочки $HN^--BH-NH-BN-H-NH-BH-NH_2$ и $HN^--BH-NH-B-H_2-NH-BH_2$, в D11a и D11b – $HN^--BH-NH-B(NH)_2B-N-H$ и HN^--

$BH-N^--BH-NH-BH_2$ (рис. 5, 7), в D12a и D12b, D13b и D13c, D14a и D14c, D15a и D15c – трехзарядные анионы $HN^--BH-NH-B(NH)(N^--BH_3)B-N-H$ и $HN^--BH-N^--BH-NH-BH-N-H$, $HN^--BH-N^--BH-NH-BH-N-H$ и $(B_4N_3H_4)(N^--H)_3$, $HN^--B-N^--BH-NH-BH-N-H$ и $N^--=B-NH-(B_3N_2H_2)(N-H)_2$, $N^--=B-NH-BH-N^--=B-N-H$ и

Таблица 2. Энергии Гиббса ΔG и теплоты образования ΔH (эВ) для двух наиболее низких переходных конфигураций ($TS_{-i'}$, $TS_{-i''}$) и локальных минимумов ($D_{-i'}$, $D_{-i''}$), возникающих при удалении от одной ($i = 1$) до шестнадцати ($i = 16$) молекул H_2 из системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$. В качестве начала отсчета принята энергия димера D0

i	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta G_{ts_{-i''}}$	1.82	1.50	1.12	0.47	-0.10	-0.32	-0.36	-0.84
$\Delta G_{ts_{-i'}}$	1.64	1.33	1.06	0.43	-0.14	-0.49	-0.86	-1.02
$\Delta G_{D_{-i''}}$	-0.07	-0.81	-1.12	-1.43	-1.59	-2.23	-2.32	-2.03
$\Delta G_{D_{-i'}}$	-0.43	-0.87	-1.33	-1.58	-2.02	-2.24	-2.55	-2.98
$\Delta H_{D_{-i''}}$		-0.19	-0.22	-0.11	-0.11	-0.44	-0.15	0.58
$\Delta H_{D_{-i'}}$	-0.12	-0.31	-0.50	-0.48	-0.58	-0.50	-0.45	-0.58
i	9	10	11	12	13	14	15	16
$\Delta G_{ts_{-i''}}$	-0.75	-0.58	-1.12	-0.23	-0.45	0.34	1.42	2.51
$\Delta G_{ts_{-i'}}$	-0.81	-1.59	-1.31	-0.86	-0.45	0.05	1.24	2.11
$\Delta G_{D_{-i''}}$	-2.35	-2.45	-2.33	-2.78	-2.30	-1.14	0.34	1.31
$\Delta G_{D_{-i'}}$	-3.35	-3.23	-3.02	-2.99	-2.41	-1.23	-0.69	1.35
$\Delta H_{D_{-i''}}$	0.52	0.82	1.32	1.12	1.77	3.31	5.12	6.82
$\Delta H_{D_{-i'}}$	-0.53	-0.11	0.38	0.72	1.70	3.30	4.19	6.57

Таблица 3. Энергии димеризации (эВ) промежуточных структур, возникающих при последовательном отщеплении H_2 от комплекса $[Mg(BH_4)_2 \cdot 3NH_3]_2$

Параметр	D8a	D9a	D10a	D11a	D12a	D13b	D14a	D15c	D16b
ΔH	0.50	0.95	2.25	1.99	2.11	2.69	4.10	5.09	5.33
ΔG	-0.07	0.15	1.77	1.60	1.61	1.97	3.53	4.41	4.74

$HN^--(B_4N_4H_2)-N^{2-}$ (рис. 8, 10). Вследствие слишком большого объема информации не приводим данные по распределению электронной плотности и геометрическому строению рассмотренных конфигураций. Эти данные могут быть предоставлены всем желающим с помощью электронной почты.

По мере удаления атомов водорода и замыкания освобождающихся связей структура анионного окружения становится все менее гибкой и хуже экранирует катионы, что приводит к повышению полной энергии системы. Однако у таких кластеров из-за менее полного экранирования заряженных участков должна увеличиваться энергия димеризации, и их агломерация будет снижать полную энергию системы. Чтобы проверить, насколько существенным может быть такой вклад в энергию, было выполнено моделирование формирования димеров из кластеров D8–D16. Согласно полученным результатам, для D8 энтальпия димеризации (ΔH) невелика, немного возрастает для D9, более существенно увеличивается

для D10–D13 и наиболее резко растет для D14–D16 (табл. 3). Если учесть влияние этого эффекта на величины, приведенные в табл. 2 (при этом приведенные в табл. 3 значения следует делить пополам, так как они приходятся на две частицы), то значительный рост энергетических затрат при дегидрировании можно ожидать лишь после D12 (75% H_2). Если ввести аналогичные поправки для энергий Гиббса (ΔG), то энергии переходных конфигураций и промежуточных структур, возникающих при отщеплении водорода, могут остаться на прежнем уровне и даже слегка понизиться почти до полного извлечения водорода.

Приведенные в настоящей работе результаты позволяют предположить, что проведение начальной стадии термического разложения триаммиаката боргидрида магния при повышенном давлении будет препятствовать отрыву аммиака с образованием диаммиаката. При достижении уровня конверсии D6–D7 (отщепление более трех молей H_2 на моль триаммиаката) весь аммиак преобразуется в более тяжелые фрагменты, по-

сле чего давление можно будет снизить. Не исключено, что такой вариант способен привести к увеличению выхода водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для извлечения водорода из триаммиаката боргидрида магния требуется существенный нагрев, связанный с необходимостью преодоления энергетических барьеров величиной до 1.5–2.0 эВ. Первый этап дегидрирования (примерно до 70–75%) должен идти с выделением энергии, но для более высокой степени конверсии потребуются значительные энергозатраты, поэтому полное извлечение H_2 из этого соединения может оказаться нецелесообразным и диаммиакат в плане извлечения водорода при умеренных энергозатратах может оказаться более перспективным. Моделирование этого процесса планируется в следующей работе.

Необходимо добавить, что в настоящей работе рассмотрен только мономолекулярный вариант дегидрирования, который не требует столкновения молекул при определенной ориентации и поэтому является наиболее быстрым, если накопленной энергии достаточно для преодоления очередного барьера. Однако при медленном нагреве система может находиться на очередном этапе достаточно долго для того, чтобы мог реализоваться вариант столкновения уже имеющихся фрагментов, приводящий к дегидрированию с такой величиной барьера, который может быть преодолен при достигнутом уровне энергии. Из этого следует, что в зависимости от скорости нагрева могут возникать разные каналы дегидрирования. К сожалению, поиск таких вариантов является трудоемкой задачей, поскольку связан с перебором большого количества разных вариантов столкновения, возникающих в процессе дегидрирования фрагментов, и выходит за рамки данной работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН по теме государственного задания АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graetz J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 73. <https://doi.org/10.1039/B718842K>
2. *Makaryan I.A., Sedov I.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. P. 1912. <https://doi.org/10.1134/S1070363221090371>
3. *Llerena F.I., Jiménez A.D.H., González E.L. et al.* // *Fuel Cells.* 2019. V. 19. P. 651. <https://doi.org/10.1002/fuce.201900031>
4. *Zavorotynska O., El-Kharbachi A., Deledda S. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 14387. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.015>
5. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Kravchenko O.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 731. [*Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. С. 767.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616060231>
6. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Kravchenko O.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 201. [*Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2018. Т. 63. С. 190.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618020237>
7. *Solovev M.V., Chashchikhin O.V., Dorovatovskii P.V. et al.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 377. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.090>
8. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Полякова В.Б.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1975. № 4. С. 735.
9. *Коноплев В.Н., Силина Т.А.* // *Журн. неорганической химии.* 1985. Т. 30. С. 1125.
10. *Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Семенов К.Н.* // *Журн. общ. химии.* 1990. Т. 60. С. 2641.
11. *Кравченко О.В., Хафизова Г.М., Бурдина К.П. и др.* // *Журн. общ. химии.* 1994. Т. 64. С. 6.
12. *Schlapbach L., Züttel A.* // *Nature.* 2001. V. 414. P. 353. <https://doi.org/10.1038/35104634>
13. *Züttel A.* // *Mater. Today.* 2003. V. 6. P. 24. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2)
14. *Orimo S.-I., Nakamori Y., Eliseo J.R. et al.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4111. <https://doi.org/10.1021/cr0501846>
15. *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. V. 32. P. 1121. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
16. *Soloveichik G., Her J.-H., Stephens P.W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 4290. <https://doi.org/10.1021/ic7023633>
17. *Guo Y., Wu H., Zhou W., Yu X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 4690. <https://doi.org/10.1021/ja1105893>
18. *Yang Y., Liu Y., Li Y. et al.* // *Chem. Asian J.* 2013. V. 8. P. 476. <https://doi.org/10.1002/asia.201200970>
19. *Yang Y., Liu Y., Li Y. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 16326. <https://doi.org/10.1021/jp404424m>
20. *Jepsen L.H., Ley M.B., Filinchuk Y. et al.* // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. P. 1452.
21. *Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 1565. <https://doi.org/10.1039/c6cs00705h>
22. *Yan Y., Dononelli W., Jorgensen M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 9204. <https://doi.org/10.1039/d0cp00158a>
23. *Chen X., Yu X.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 11900. <https://doi.org/10.1021/jp301986k>

24. *Yuan P.-F., Wang F., Sun Q. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 2836.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.075>
25. *Wang K., Zhang J.-G., Lang X.-Q.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 7015.
<https://doi.org/10.1039/C5CP06808H>
26. *Chen X., Li R., Xia G. et al.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 31027.
<https://doi.org/10.1039/c7ra05322c>
27. *Chen X., Zou W., Li R. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. P. 4241.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00455>
28. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
29. *Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5612.
<https://doi.org/10.1063/1.464906>
30. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
31. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
32. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ НА СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2022 г. П. Н. Дьячков*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия***e-mail: p_dyachkov@rambler.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Релятивистским методом симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн исследовано расщепление спиновых уровней с образованием минищелей под действием скручивания нехиральной (7, 7) кремниевой нанотрубки вокруг ее оси. В отсутствие механического скручивания нанотрубка обладает инверсионной симметрией и металлическим типом зонной структуры с вырожденными по спину состояниями в области Ферми. Торсионные кручения нарушают инверсионную симметрию, превращая нанотрубку в хиральную систему. За счет совместного действия спин-орбитальной связи и деформационного возмущения вырождение уровней полностью снимается и формируются состояния со спинами вверх и вниз. Противоположные направления кручения приводят к обращению порядка спиновых уровней и могут индуцировать противоположно направленные спиновые токи, что актуально для дизайна элементов наноэлектроники и спинтроники.

Ключевые слова: кремний, механическая деформация, спин-орбитальное взаимодействие, электронные свойства, спинтоника

DOI: 10.31857/S0044457X22100385

ВВЕДЕНИЕ

Хиральная спинтоника – быстро развивающаяся область, имеющая большое фундаментальное и прикладное значение [1–5]. Как известно, молекула хиральна, если она отличается от своего зеркального изображения. В хиральных молекулах можно создавать хиральные спиновые токи, которые взаимодействуют с хиральными молекулами, за счет чего токи с разной хиральностью могут по-разному проходить через молекулы с различной хиральностью, что можно использовать для фильтрации спинов, в спиновой селективности, спин-зависимом переносе и туннелировании носителей заряда.

Цель работы – обратить внимание на кремниевые нанотрубки с металлической проводимостью как потенциальные материалы для хиральной спинтроники. Рассмотрим (*n*, *n*) нанотрубки типа “кресло”, которые представляют собой ленты из силитена (однослойного листа из атомов Si), свернутые в виде цилиндра. Пример такой трубки приведен на рис. 1. Это нехиральные нанотрубки, но при их скручивании возникает хиральность, причем противоположные направления скручивания приводят к противоположной

хиральности. Релятивистским методом симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) будет рассчитано влияние торсионных деформаций на электронные и спиновые свойства нанотрубок. Будет показано, что спин-орбитальное взаимодействие вместе с механическим скручиванием нехиральных нанотрубок может быть использовано для образования спин-орбитальных щелей в области уровня Ферми и управления энергиями и спиновыми токами в трубках. Как показано ниже, торсионная деформация может работать как переключатель, противоположные направления скручивания открывают каналы для спиновых токов противоположного направления, что дает возможность их применять в наноэлектромеханических системах [6–10].

МЕТОД РАСЧЕТА

Общая информация о зонной структуре кремниевых нанотрубок хорошо известна из качественных моделей сильной связи и неэмпирических расчетов, выполненных, однако, без учета спин-орбитального взаимодействия [11–16], ко-

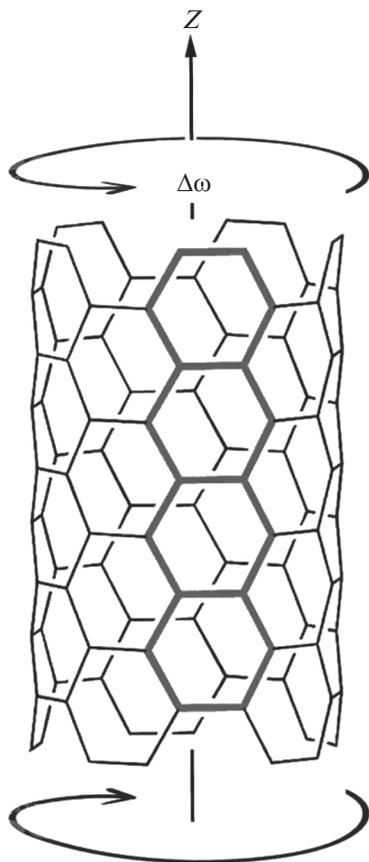


Рис. 1. Строение (n, n) нанотрубки типа “кресло” и изменение ее геометрии под действием торсионной деформации.

торое определяет рассматриваемые ниже явления. В релятивистском методе ЛПЦВ для учета спин-орбитального взаимодействия используется гамильтониан вида:

$$H = H_0 + H_{S-O}. \quad (1)$$

Слагаемое H_0 соответствует нерелятивистскому оператору Гамильтона, а H_{S-O} – спин-орбитальному вкладу. Сначала рассчитаем собственные функции $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})$ и собственные значения $E_n^0(k)$ нерелятивистского гамильтониана. Затем базис удваивается за счет включения спиновых функций: $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r}, \chi) = \psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\chi$, где $\chi = \alpha$ или β – чисто спиновые функции. Остается вычислить в спинорном базисе $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\alpha$, $\psi_{n,k}^0(\mathbf{r})\beta$ матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r})\chi_2 | H | \psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r})\chi_1 \rangle &= E_{n_1}^0(k)\delta_{n_1 n_2}\delta_{\chi_1 \chi_2} + \\ &+ \langle \psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r})\chi_2 | H_{S-O} | \psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r})\chi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Энергии и волновые функции находятся диагонализацией этой матрицы.

Для одноэлектронного потенциала $V(r)$ используется приближение функционала локальной плотности и маффин-тин приближение, согласно которому потенциал $V(r)$ сферически симметричен в области атомов и постоянен в пространстве между ними. Поскольку движение электронов в нанотрубках ограничено цилиндрическим слоем атомной толщины, атомы Si располагаются внутри непроницаемого для электронов цилиндрического потенциального барьера, который отделяет область трубки от внутренней и внешней вакуумных областей. Толщину этого слоя (3.4 Å) брали равной полусумме ковалентного и ван-дер-ваальсового диаметров кремния, а длины связей Si–Si ($d = 2.22$ Å) – как в силицене. Области пространства, где потенциал сферически симметричен, называются маффин-тин сферами.

В пространстве между сферами, где потенциал постоянен, $H_{S-O} = 0$, а в областях МТ-сфер он записывается с использованием оператора углового момента L следующим образом:

$$H_{S-O} = \frac{1}{c^2} \frac{1}{\rho} \frac{dV_{MT}}{d\rho} \left(\frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right). \quad (3)$$

Здесь использованы атомные единицы, c – скорость света, а σ – матрицы Паули, действие которых на функции α и β описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \sigma_+ \alpha &= 0, \quad \sigma_- \alpha = 2\beta, \quad \sigma_z \alpha = \alpha, \\ \sigma_+ \beta &= 2\alpha, \quad \sigma_- \beta = 0, \quad \sigma_z \beta = -\beta. \end{aligned} \quad (4)$$

Действие оператора углового момента на сферические гармоники:

$$\begin{aligned} L_z Y_{lm}(\theta\varphi) &= m Y_{lm}(\theta\varphi), \\ L_{\pm} Y_{lm}(\theta\varphi) &= [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} Y_{l, m \pm 1}(\theta\varphi) \end{aligned} \quad (5)$$

не затрагивает радиальной части волновой функции. В результате интеграл $\langle \psi_{n_2,k}^0(\mathbf{r})\chi_2 | H_{S-O} | \psi_{n_1,k}^0(\mathbf{r})\chi_1 \rangle$ представляется как произведение интегралов по радиальной и угловым переменным. Окончательные формулы для базисных функций и секулярных уравнений в релятивистской версии метода ЛПЦВ приведены в статьях, и в недавней монографии [17–21].

Для выполнения расчетов остается задать пространственное расположение атомов нанотрубки. В настоящей работе в качестве примера взята нанотрубка $(7, 7)$. С учетом вращательной и винтовой симметрии трубок (n, n) их геометрия определяется положением двух соседних атомов Si на цилиндрической поверхности радиуса $R = 3nd/2\pi$, n поворотами этих атомов вокруг оси вращения C_n на угол $2\pi/n$ и винтовыми трансляциями $S(h, \omega)$, которые представляют собой сдвиги двух атомов вдоль оси z на $h = 3^{1/2}d/2$ в сочетании с поворотами на угол $\omega = \pi/n$. При скручивании на-

нотрубок на угол $\Delta\omega$ значения R и h не меняются, а величина ω должна быть заменена суммой $\omega + \Delta\omega$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При учете винтовой и вращательной симметрии элементарная ячейка любой нанотрубки сводится к двум атомам, а энергия электронов зависит от волнового вектора $0 \leq k \leq \pi/h$ и вращательного квантового числа $0 \leq L \leq n - 1$. В зонной структуре нанотрубки (7, 7) уровень Ферми E_F расположен в точке пересечения дисперсионных кривых валентной зоны и зоны проводимости при $L = 0$ и $k = 2\pi/3h$ (рис. 2), поэтому изменения ее электрических свойств при деформации определяются варьированием электронных состояний в окрестности этой точки. Обсудим их более подробно, следуя рис. 3, на котором показаны энергетические уровни области Ферми, рассчитанные без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия для идеальной и скрученной трубок.

При отсутствии спин-орбитальной связи зоны симметричного связывающего (π) и антисимметричного разрыхляющего (π^*) состояний пересекаются на уровне Ферми, что определяет металлический тип проводимости соединения (рис. 3а). Этот результат имеет простое объяснение. В нехиральной металлической нанотрубке электронные состояния на уровне Ферми соответствуют вращению электронов вокруг оси z по часовой стрелке и в противоположном направлении. Орбитальные магнитные моменты этих вращений ориентированы вдоль оси системы в противоположных направлениях, а по абсолютной величине они не зависят от направления вращения электронов, что приводит к двукратному орбитальному вырождению на уровне Ферми [22, 23]. В нерелятивистском приближении вместе с двойным спиновым вырождением это приводит к четырехкратному вырожденному уровню Ферми с нулевой запрещенной зоной.

Спин-орбитальная связь заметно меняет дисперсионные кривые на уровне Ферми (рис. 3б). Две пересекающиеся линии превращаются в две параболы, обращенные вниз для валентной зоны и вверх для зоны проводимости. Орбитальное, но не спиновое вырождение снимается в области Ферми из-за спин-орбитальной связи в высоко-симметричной нескрученной нанотрубке, но спиновое вырождение сохраняется благодаря инверсионной симметрии. Соединение оказывается узкозонным полупроводником с $E_g = 1.3$ мэВ и дважды вырожденными спин-независимыми дисперсионными кривыми, соответствующими состояниям с параллельными и антипараллельными орбитальными и спиновыми моментами. Таким образом, идеальная нескрученная металлическая кремниевая нанотрубка непригодна для переноса спина.

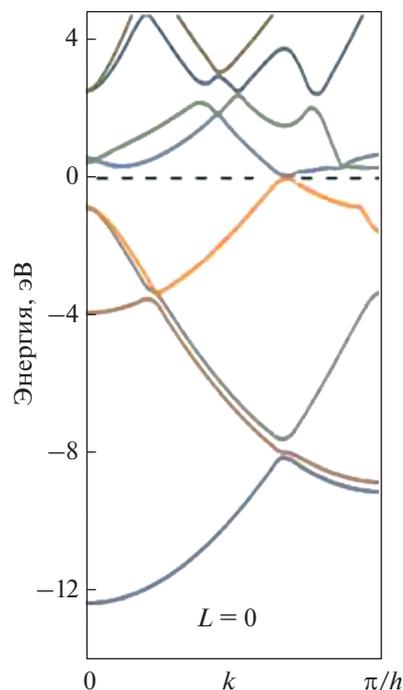


Рис. 2. Электронные дисперсионные кривые для кремниевой нанотрубки (7, 7) при $L = 0$, где наблюдается пересечение валентной зоны и зоны проводимости при $k = 2\pi/3h$.

Эффект чистого скручивания, рассчитанный в нерелятивистском приближении, показан на рис. 3в; он также проявляется в образовании запрещенной зоны между занятыми и вакантными состояниями, но двукратное спиновое вырождение электронных уровней сохраняется.

Более сложная структура электронных уровней возникает в релятивистских расчетах (7, 7) нанотрубки, скрученной вокруг оси z на угол $\Delta\omega$ от ± 0.1 до $2^\circ/\text{\AA}$ (рис. 3г–3и). Здесь полностью снимается вырождение уровней и формируются полосы типа α и β , соответствующие параллельной и антипараллельной ориентации спинового и волнового k -векторов. Например, при $\Delta\omega = 0.1^\circ/\text{\AA}$ минимальная щель $E_{g, \alpha\alpha} = 3.8$ мэВ между зоной проводимости и валентной зоной соответствует прямому переходу между двумя состояниями с α -спинами, а большая щель $E_{g, \beta\beta} = 8.4$ мэВ — переходу между состояниями со спином β . Спиновые расщепления валентной зоны и зоны проводимости равны: $E_{v, \alpha\beta} = 2.4$ и $E_{c, \alpha\beta} = 2.6$ мэВ. Если изменить направление, но не величину угла скручивания трубки ($\Delta\omega = 0.1^\circ/\text{\AA}$ на $\Delta\omega = -0.1^\circ/\text{\AA}$), то знак расщепления изменится на противоположный; тогда оптическая щель 3.8 мэВ будет соответствовать не $\alpha \rightarrow \alpha$ -, а $\beta \rightarrow \beta$ -переходу.

Щели $E_{v, \alpha\beta}$ и $E_{c, \alpha\beta}$ лежат в интервалах 2.6–3.5 и 2.4–2.8 при $0.1^\circ/\text{\AA} \leq \Delta\omega \leq 2^\circ/\text{\AA}$ (табл. 1). Ширина минимальной щели $E_{g, \min}$ между зоной проводимости

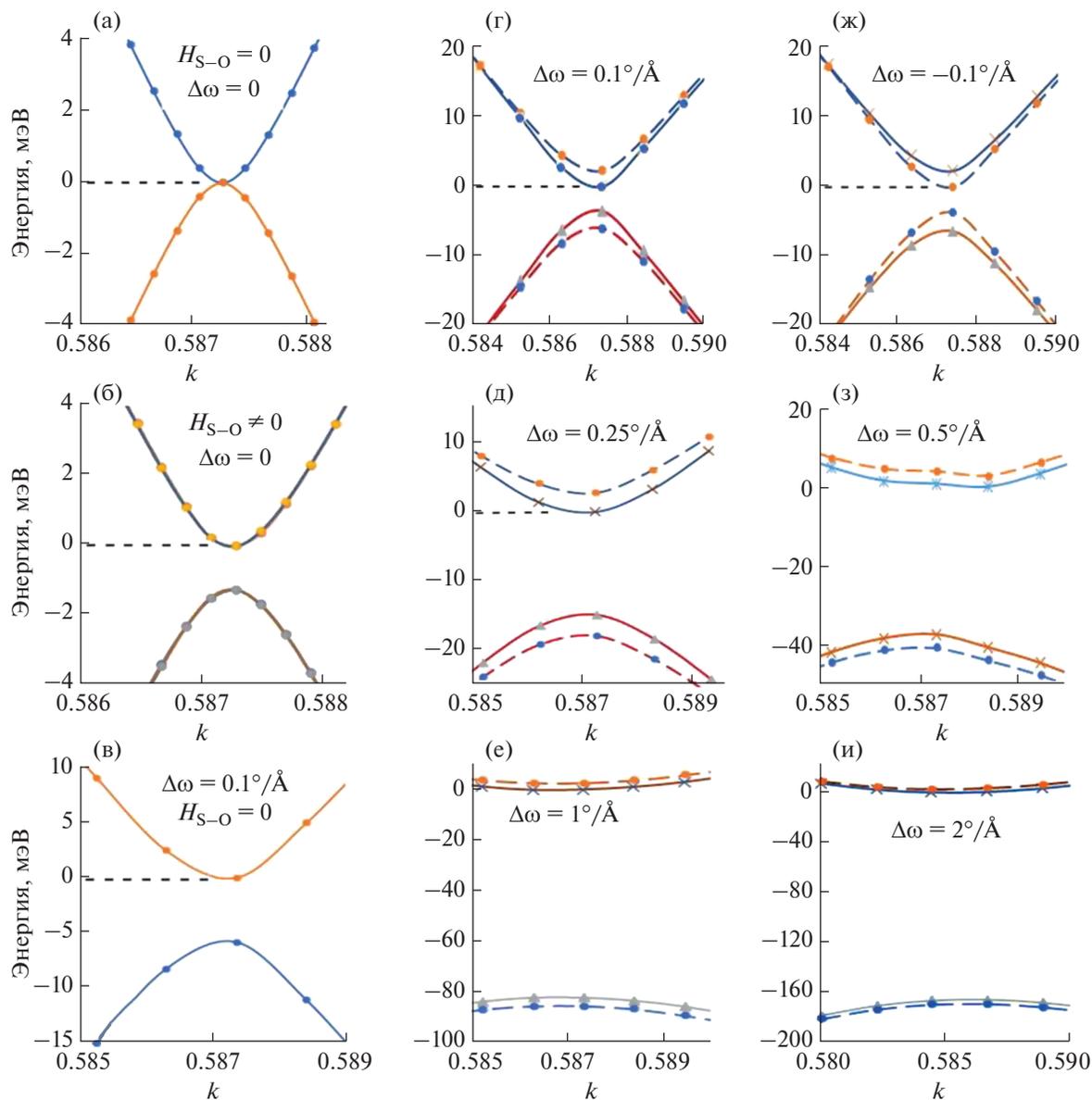


Рис. 3. Энергии электронов в области уровня Ферми, рассчитанные при различных условиях. Нескрученная нанотрубка (7, 7), рассчитанная без учета (а) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (б), а также эффект чистого скручивания, рассчитанный в нерелятивистском приближении (в). Электронные уровни нанотрубки, подвергнутой торсионной деформации с углами $\Delta\omega = 0.1$ (г) и $-0.1^\circ/\text{\AA}$ (ж) и для $\Delta\omega$ между 0.25 и $2^\circ/\text{\AA}$, рассчитанные с учетом спин-орбитального взаимодействия (д–и). Сплошные и штриховые линии соответствуют спинам α и β . Начало отсчета энергии расположено на дне зоны проводимости.

мости и валентной зоной увеличивается от 1.3 мэВ при $\Delta\omega = 0$ до 166 мэВ при $\Delta\omega = 2^\circ/\text{\AA}$. Увеличение угла $\Delta\omega$ оказывает более слабое влияние на энергии спинового расщепления $E_{v, \alpha\beta}$ и $E_{c, \alpha\beta}$.

Заметим, что обсуждаемое расщепление спиновых зон из-за комбинированного эффекта спин-орбитального взаимодействия и асимметрии потенциала в объемных кристаллах и слоистых системах называется эффектом Рашбы. С этим эффектом связывают различные физические явления, используемые в устройствах, осно-

ванных на управлении и избирательном транспорте электронов с различными спинами [24–28]. Здесь мы видим проявление эффекта Рашбы в кремниевой нанотрубке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное действие спин-орбитального взаимодействия и деформации кручения нехиральной кремниевой нанотрубки усложняет электронные дисперсионные кривые в области уровня Ферми. Деформация кручения снимает

Таблица 1. Энергии спиновых расщеплений валентной зоны и зоны проводимости, а также минимальной оптической щели в зависимости от угла скручивания трубки (7, 7)

$\Delta\omega$, $^{\circ}/\text{Å}$	E_v , эВ	E_c , эВ	E_g , мин
	мэВ		
0	0	0	1.3
0.05	1.5	1.5	2.3
0.1	2.6	2.4	3.4
0.25	3.0	2.7	15
0.5	3.2	2.8	37
1	3.3	2.85	82
2	3.6	2.2	166

спиновое вырождение и приводит к образованию спиновых щелей на краях зон. Она работает как переключатель. Противоположные направления скручивания приводят к противоположной хиральности нанотрубки и индуцируют противоположные спиновые расщепления и токи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00154, <https://rscf.ru/project/22-23-00154/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S.H. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502. <https://doi.org/10.1063/5.0039147>
2. Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al. // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
3. Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478. <https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
4. Naaman R., Waldeck D.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
5. Joselevich E. // ChemPhysChem. 2006. V. 7. P. 1405. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600206>
6. Chan C.K., Peng H., Liu G. et al. // Nature Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 31. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>
7. Craighead H.G. // Science. 2000. V. 290. P. 1532. <https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532>
8. Quitariano N.J., Belov M., Evoy S. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1511. <https://doi.org/10.1021/nl803565q>
9. Sazonova V., Yaish Y., Üstünel H. et al. // Nature. 2004. V. 431. P. 284. <https://doi.org/10.1038/nature02905>
10. Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al. // Nat. Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.57>
11. Fagan S.B., Baierle R.J., Mota R. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9994>
12. Durgun E., Tongay S., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 075420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075420>
13. Yang X., Ni J. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075420>
14. Seifert G., Koehler T., Urbassek H.M. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 193409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.193409>
15. Liu H.-Y., Lin M.-F., Wu J.-Y. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2475. <https://doi.org/10.3390/nano11102475>
16. Yu H.M., Banerjee A.S. // J. Comput. Phys. 2022. V. 456. P. 111023. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2022.111023>
17. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
18. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316. <https://doi.org/10.1002/qua.25030>
19. D'yachkov P.N., Bochkov I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 114. [Дьячков П.Н., Бочков И.А. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 82.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619010066>
20. D'yachkov P.N., D'yachkov E.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1130. [Дьячков П.Н., Дьячков Е.П. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 1320.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616100089>
21. D'yachkov P.N. Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves; CRC Press. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
22. Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V. et al. // Nature. 2004. V. 428. P. 536. <https://doi.org/10.1038/ncomms2584>
23. Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D.C. et al. // Nature. 2008. V. 452. P. 448. <https://doi.org/10.1038/nature06822>
24. Рауба Э.И., Шека В.И. // Физ. тверд. тела. 1959. Т. 2. С. 162.
25. Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al. // Nature Materials. 2015. V. 14. P. 871. <https://doi.org/10.1038/nmat4360>
26. Koo H.C., Kim S.B., Kim H. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 51. P. 2002117. <https://doi.org/10.1002/adma.202002117>
27. Bercioux D., Lucignano P. // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
28. Bihlmayer G., Rader O., Winkler R. // New J. Phys. 2015. V. 17. P. 050202. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/050202>

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 544.016.2

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ
LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ
СИСТЕМЫ Li, K||F, Cl, CrO₄**

© 2022 г. М. А. Демина^а, Е. М. Егорова^{а, *}, И. К. Гаркушин^а, Е. О. Игнатъева^а^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 27.03.2022 г.

Четырехкомпонентные системы на основе галогенидов и хроматов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, сред для синтеза различных соединений и др. Проанализирована четырехкомпонентная взаимная система Li, K||F, Cl, CrO₄. Проведено ее разбиение на симплексы с использованием теории графов. Построено древо фаз системы, на основании которого осуществлен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в стабильных элементах. В стабильном треугольнике LiF–KCl–K₂CrO₄ с помощью рентгенофазового анализа подтверждены кристаллизующиеся фазы. Методом дифференциального термического анализа исследованы фазовые равновесия в стабильном тетраэдре LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl, установлены характеристики четырехкомпонентной эвтектики (экв. %): LiF – 1.0, LiCl – 29.8, Li₂CrO₄ – 45.5, KCl – 23.7, температура плавления 305°C.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, эвтектика, ликвидус, электролит, теплоаккумулирующий материал

DOI: 10.31857/S0044457X22100154

ВВЕДЕНИЕ

В современной науке и технике увеличивается практическое использование расплавленных солевых смесей, представляющих собой в большинстве случаев многокомпонентные системы. Исследование солевых конденсированных систем проводится в России и за рубежом, при этом результаты экспериментального изучения четырех-, пятикомпонентных и более систем в основном встречаются в российских источниках [1–4]. Композиции на основе солей применяются для получения расплавляемых электролитов химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, сред для синтеза различных соединений, электролитных сред для электроосаждения редкоземельных элементов [5–11]. Расплавленные галогенидные соли с высокой ионной проводимостью и термической стабильностью являются основными электролитами для стационарных жидкометаллических батарей [12].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

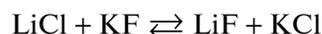
Объектом исследования являлась четырехкомпонентная взаимная система Li, K||F, Cl, CrO₄, треугольная призма и развертка граневых элемен-

тов, которой представлены на рис. 1. На первом этапе изучения системы разбивали на симплексы с применением теории графов [13]. Объект Li, K||F, Cl, CrO₄ состоит из девяти двухкомпонентных, двух трехкомпонентных и трех трехкомпонентных взаимных систем, данные о характере ликвидусов которых взяты из источников [14–20].

В трехкомпонентных взаимных системах в точках конверсии (на рис. 1 обозначены K₁, K₂, K₃) протекают реакции ионного обмена, для которых

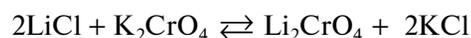
рассчитаны $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$:

точка K₁ (система Li, K||F, Cl)



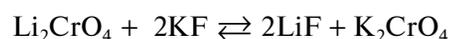
$$(\Delta_r H_{298}^\circ = -153.5 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -148.9 \text{ кДж}),$$

точка K₂ (система Li, K||Cl, CrO₄)



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = -40.4 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -27.6 \text{ кДж}),$$

точка K₃ (система Li, K||F, CrO₄)



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = -113.1 \text{ кДж}; \Delta_r G_{298}^\circ = -121.2 \text{ кДж}).$$

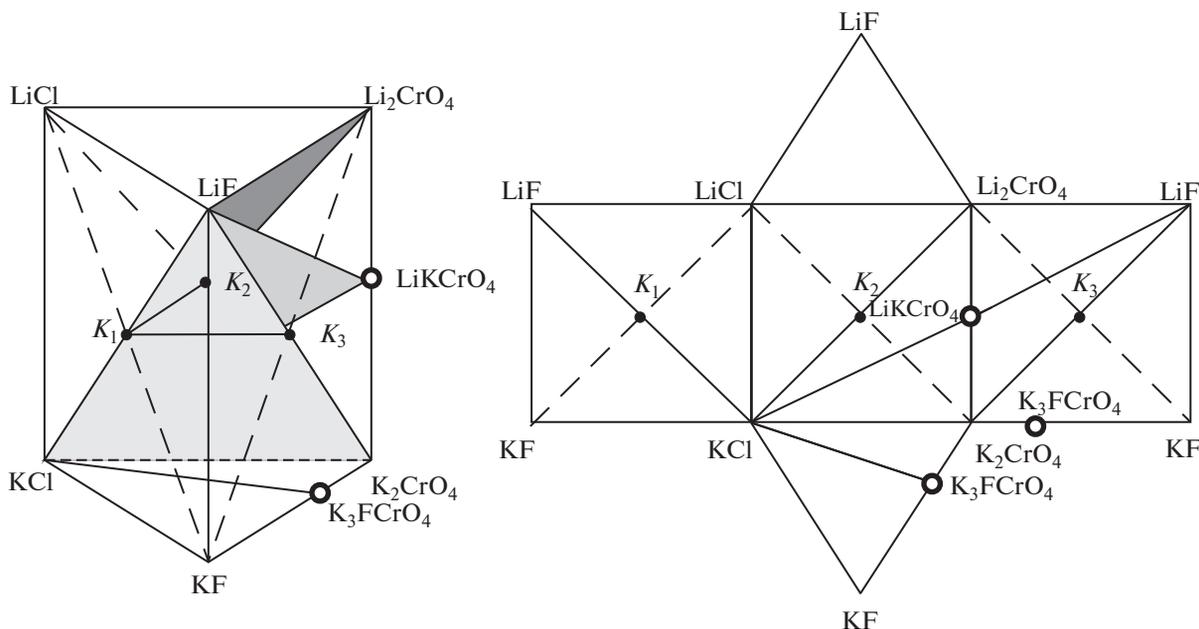


Рис. 1. Призма составов и развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Li, K|F, Cl, CrO₄.

Продукты реакций являются стабильными диагоналями в трехкомпонентных взаимных системах (на рис. 1 секущие LiF–KCl, KCl–Li₂CrO₄, LiF–K₂CrO₄). В двухкомпонентных системах Li₂CrO₄–K₂CrO₄ и KF–K₂CrO₄ образуются соединения конгруэнтного плавления LiKCrO₄ и K₃FCrO₄. В трехкомпонентной взаимной системе Li, K|F, CrO₄ соединение K₃FCrO₄ выклинивается, следовательно, секущая LiF–K₃FCrO₄ отсутствует [20]. Информация об элементах ограничения и стабильных диагоналях служит основой для составления матрицы смежности системы Li, K|F, Cl, CrO₄ (табл. 1).

На основании табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_4X_6X_7)(X_2 + X_4X_7)(X_4 + X_6).$$

Таблица 1. Матрица смежности системы Li, K|F, Cl, CrO₄

Вещество	Индекс	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
LiCl	X ₁	1	1	1	0	1	0	0
Li ₂ CrO ₄	X ₂		1	1	0	1	1	0
LiF	X ₃			1	1	1	1	1
KF	X ₄				1	1	0	1
KCl	X ₅					1	1	1
LiKCrO ₄	X ₆						1	1
K ₂ CrO ₄	X ₇							1

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов:

$$X_1X_2X_4 + X_1X_2X_6 + X_1X_4X_7 + X_4X_6X_7.$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получен набор стабильных ячеек и отвечающие им соли:

- I. X₃X₅X₆X₇ (LiF–KCl–LiKCrO₄–K₂CrO₄).
- II. X₁X₂X₆ (LiF–KF–KCl–K₂CrO₄).
- III. X₁X₄X₇ (Li₂CrO₄–LiF–KCl–LiKCrO₄).
- IV. X₄X₆X₇ (LiCl–Li₂CrO₄–LiF–KCl).

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабильные треугольники): LiF–KCl–LiKCrO₄, LiF–Li₂CrO₄–KCl и LiF–KCl–K₂CrO₄. Четырехкомпонентная взаимная система Li, K|F, Cl, CrO₄ разбивается тремя секущими треугольниками на четыре стабильных тетраэдра: LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl, LiF–Li₂CrO₄–KCl–LiKCrO₄, LiF–KCl–K₂CrO₄–LiKCrO₄, LiF–KF–KCl–K₂CrO₄.

Исходя из проведенного разбиения системы Li, K|F, Cl, CrO₄, построено древо фаз (рис. 2), на основании которого можно осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы. Поскольку в ограничивающих системах присутствует эвтектический тип взаимодействия и твердых растворов замещения не образуется, можно прогнозировать, что количество кристаллизующихся фаз будет

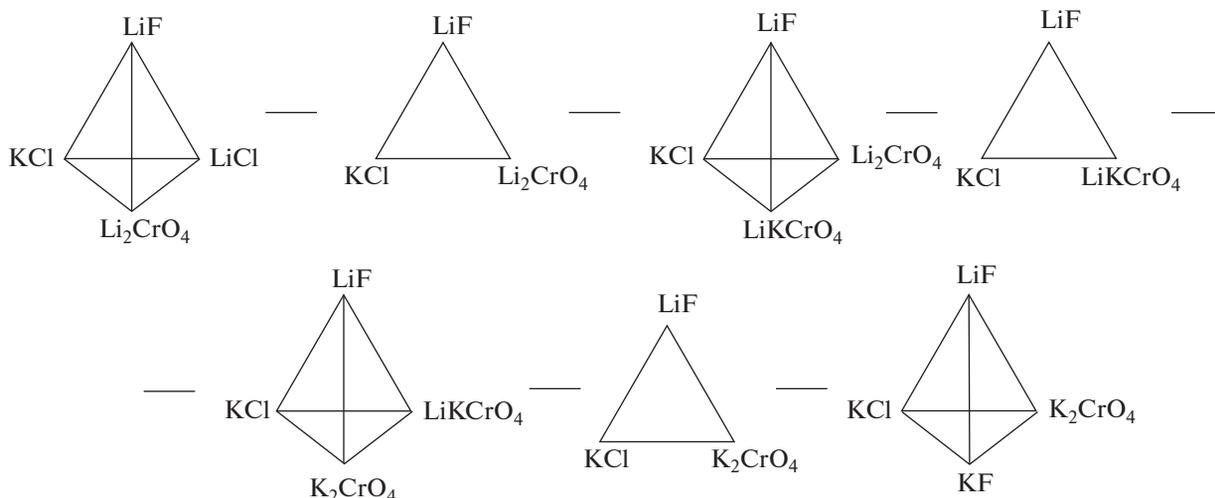


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO₄.

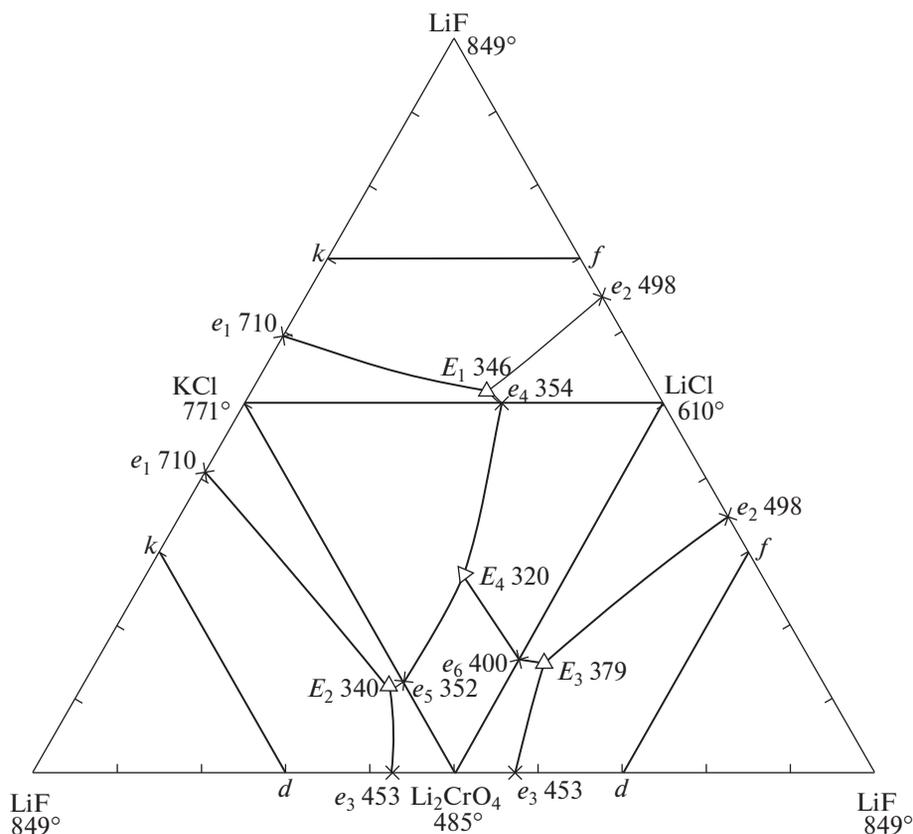


Рис. 3. Развертка граневых элементов тетраэдра LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, CrO₄.

равно мерности симплекса: в стабильных треугольниках три фазы, а в тетраэдрах – четыре. Вершины фигур – это кристаллизующиеся фазы, например, в треугольнике LiF–KCl–LiKCrO₄ будут кристаллизоваться три фазы: фторид лития, хлорид калия и соединение LiKCrO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt–Pt/Rh-термопары в интервале температур 300–900°C. Холодные

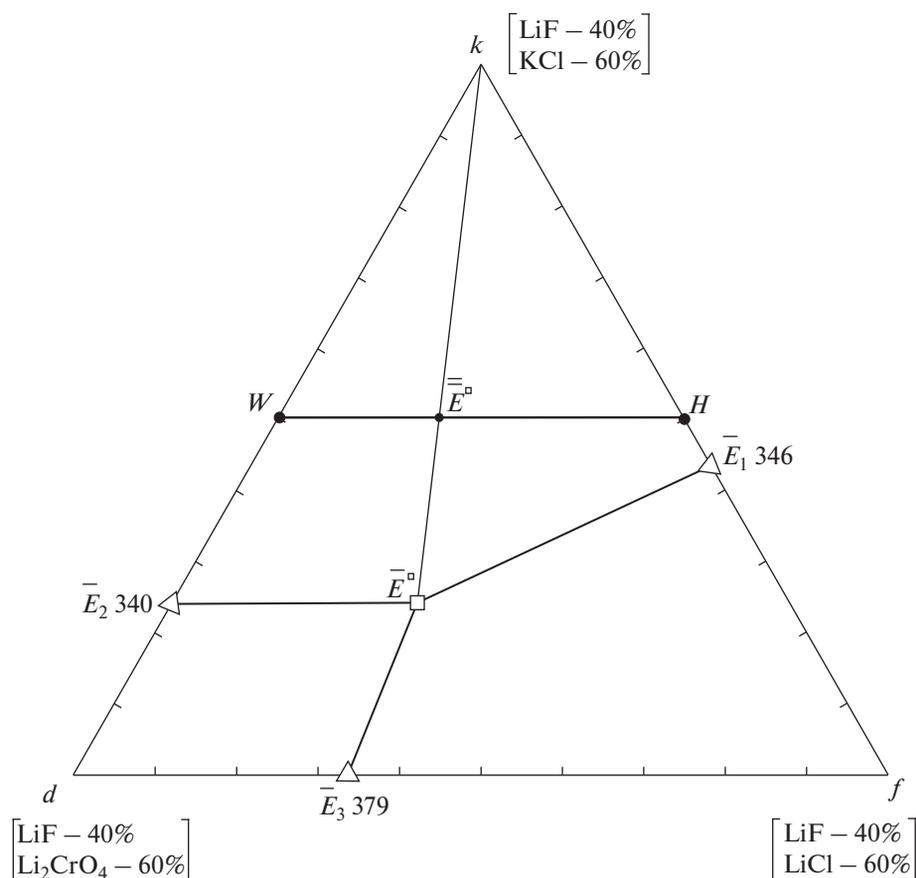


Рис. 4. Политермическое сечение *kdf* тетраэдра LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl.

спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Масса навесок составляла 0.3 г. Все составы – эквивалентные доли, выраженные в процентах [21–24]. Исходные реактивы имели квалификацию “х. ч.” (LiCl), “ч. д. а.” (LiF, KCl), “ч.” (Li₂CrO₄, K₂CrO₄), индифферентное вещество – свежeproкаленный оксид алюминия. Температуры плавления веществ и полиморфных переходов ($\alpha \rightleftharpoons \beta(\text{Li}_2\text{CrO}_4) = 430^\circ\text{C}$, $\alpha \rightleftharpoons \beta(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 666^\circ\text{C}$) соответствовали справочным данным [25, 26]. Рентгенофазовый анализ (РФА) составов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку дифрактограмм осуществляли при $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым β -фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучен стабильный тетраэдр LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl, развертка граневых элементов которого приведена на рис. 3. Все двухкомпонентные и трехкомпонентные системы характеризуются эвтектическим типом плавления: LiCl–KCl [14], LiF–LiCl [15], LiCl–Li₂CrO₄ [16], Li₂CrO₄–KCl [20],

LiF–LiCl–Li₂CrO₄ [16], LiCl–Li₂CrO₄–KCl [20], LiF–LiCl–KCl [19]. Стабильный треугольник LiF–Li₂CrO₄–KCl исследован ранее, в нем определена трехкомпонентная эвтектика [27]. Планирование эксперимента в системе LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода. Исходя из расположения точек невариантного равновесия в системах низшей мерности, для определения температуры плавления и состава четырехкомпонентной эвтектики выбрано политермическое сечение *kdf*, треугольник которого представлен на рис. 4: *k*[LiF – 40%; KCl – 60%]–*d*[LiF – 40%; Li₂CrO₄ – 60%]–*f*[LiF – 40%; LiCl – 60%]. Сечение *kdf* расположено в объеме кристаллизации фторида лития. Точки \bar{E}_1 , \bar{E}_2 , \bar{E}_3 являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из вершины фторида лития на стороны сечения *kdf*.

В сечении *kdf* для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез *WH*: *W*[LiF – 40%; Li₂CrO₄ – 30%; KCl – 30%]–*H*[LiF – 40%; LiCl – 30%; KCl – 30%], *T*–*x*-диаграмма которого приведена на рис. 5. На основании *T*–*x*-диаграммы разреза *WH* установлено направле-

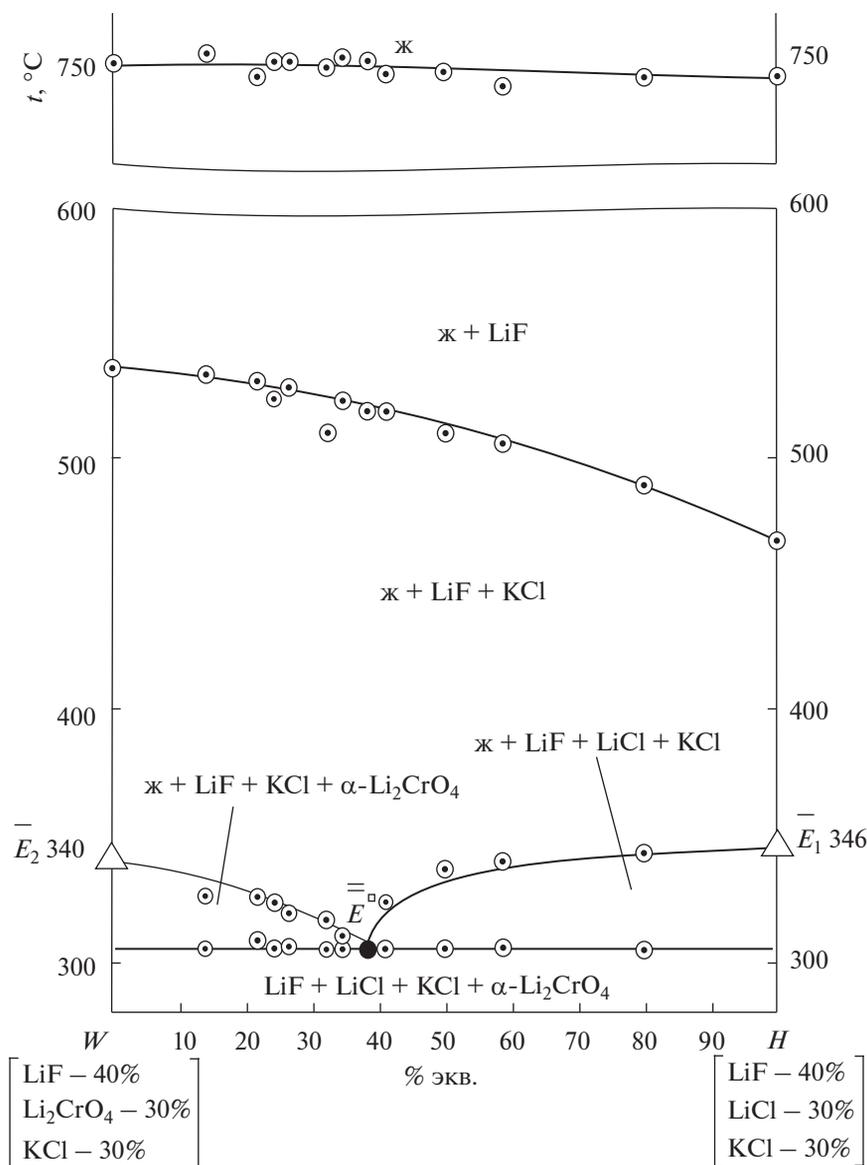


Рис. 5. T - x -диаграмма разреза WH тетраэдра $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$.

ние на проекцию четырехкомпонентной эвтектики \bar{E}^{\square} и соотношение концентраций хлорида и хромата лития в эвтектике.

В результате исследования политермического разреза $k \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow \bar{E}^{\square}$ (рис. S1) определен состав сплава, отвечающий точке \bar{E}^{\square} , которая является проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение kdf . Точка \bar{E}^{\square} характеризуется определенным соотношением компонентов – хлорида и хромата лития, хлорида калия.

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения

известных соотношений других компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития и проходящему через точку \bar{E}^{\square} (рис. S2). Состав эвтектики (экв. %): $\text{LiF} - 1.0$, $\text{LiCl} - 29.8$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - 45.5$, $\text{KCl} - 23.7$ с температурой плавления 305°C .

Кристаллизующиеся фазы в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K}||\text{F, Cl, CrO}_4$ подтверждены РФА для стабильного элемента древа фаз – треугольника $\text{LiF-KCl-K}_2\text{CrO}_4$ (рис. 6). Дифрактограмма показала наличие трех кристаллических фаз в сплаве: фторида лития, хлорида калия и низкотемпературной полиморфной модификации хромата калия.

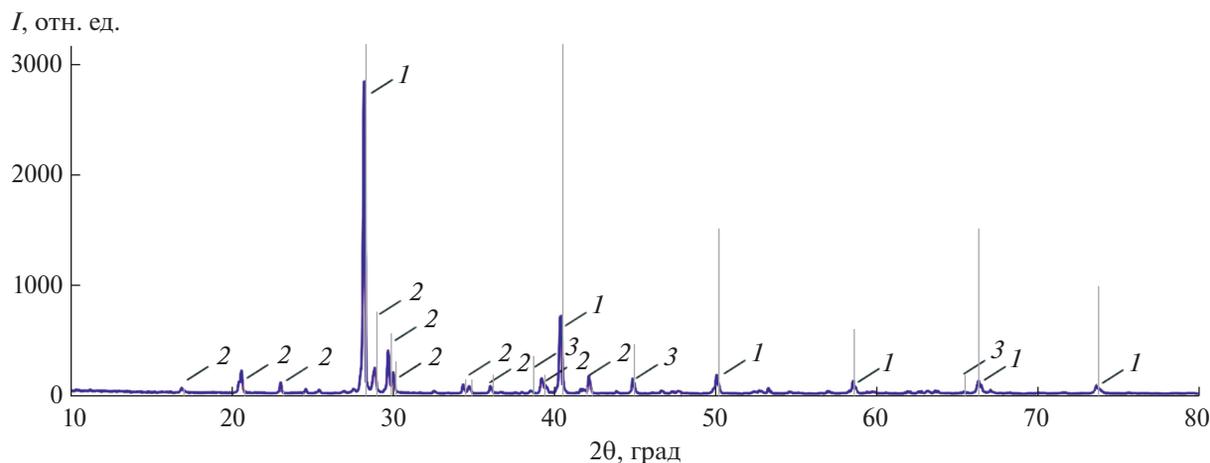
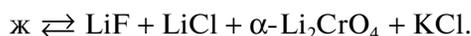


Рис. 6. Дифрактограмма сплава состава (экв. %) 12% LiF + 44% KCl + 44% K₂CrO₄: 1 – KCl (PDF 01-074-9685), 2 – α-K₂CrO₄ (PDF 00-015-0365), 3 – LiF (PDF 01-071-4663).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при фазовом переходе из жидкого в кристаллическое состояние число кристаллизующихся фаз в стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы Li, K|F, Cl, CrO₄ равно мерности симплексов (в треугольниках – три фазы, в тетраэдрах – четыре). Тетраэдр LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl состоит из четырех объемов кристаллизации: фторида, хлорида, хромата лития (низкотемпературная модификация) и хлорида калия. Фазовая реакция, отвечающая четырехкомпонентной эвтектике:



ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>

Рис. S1. T–x-диаграмма разреза $k \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow \bar{E}^{\square}$ тетраэдра LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl.

Рис. S2. T–x-диаграмма разреза LiF $\rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow \bar{E}^{\square}$ тетраэдра LiF–LiCl–Li₂CrO₄–KCl.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393. [Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X17100154>
2. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791. [Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806020X>
3. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403. [Aliyev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 3. P. 470.] <https://doi.org/10.7868/S0044453718030020>
4. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 61. № 1. С. 374. [Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 324.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030034>
5. Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [Proydkova V.Y., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060161>
6. Fujiwara S., Inaba M., Tasaka A. // J. Power Sources. 2010. P. 7691. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.032>
7. Mantha D., Wang T., Reddy R.G. // J. Phase Equilib. Diffus. 2012. V. 33. № 2. P. 110. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0005-4>
8. Jian L.-X., Wu X.-Y., Tan Y.-Q. // J. Hum. Un. Nat. Sciences. 2014. V. 41. № 12. P. 75.
9. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. P. 916. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0695-3>
10. Masset P., Poinso J.-Y., Schoeffert S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 2. P. A405. <https://doi.org/10.1149/1.1850861>

11. Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
12. Gong Q., Ding W., Bonk A. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 475. P. 228674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674>
13. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
14. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Metallurgia, 1977. Ч. II. 416 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Metallurgia, 1977. Ч. III. 204 с.
16. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С. и др. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
17. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
18. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.
19. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 392 с.
20. Бухалова Г.А., Топшиноева З.Н. Системы Li, K||Cl, CrO₄, Li, K||Br, CrO₄ // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 5. С. 1375.
21. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
22. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. P. 158.
23. Мощенский Ю.В. Приборы и техника эксперимента. М., 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
24. Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 23 с.
25. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
26. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
27. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. // Сб. тр. XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). СПб.: СПб. гос. политехн. ун-т, 2013. С. 133.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.814-31+546.057

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С НЕКОТОРЫМИ N-
И N,N'-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОМОЧЕВИНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2022 г. А. С. Самадов^{a, *}, И. В. Миронов^b, Г. З. Казиев^a, А. Г. Чередниченко^c,
Э. Ф. Файзуллозода^d, А. Ф. Степнова^{a, c}^aМосковский педагогический государственный университет, ул. Кибальчича, 6, корп. 3, Москва, 129164 Россия^bИнститут неорганической химии СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия^cРоссийский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия^dТаджикский национальный университет, пр-т Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан

*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 27.04.2022 г.

Потенциометрическим методом в водном растворе изучены реакции комплексообразования серебра(I) с тиомочевинной (Tu), N-фенилтиомочевинной (Phtu), N,N'-дифенилтиомочевинной (Vphtu), N-ацетилтиомочевинной (Actu) и тиосемикарбазидом (Tsc) в интервале температур 278.2–328.2 К при ионной силе $I = 0.11$ моль/л ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$). Показано, что процесс проходит с образованием комплексов различного состава согласно схеме $\text{Ag}^+ + i \text{L} = \text{AgL}_i^+$, где $i = 1-3$ и $C_{\text{Ag}^+}^0 = (1-5) \times 10^{-5}$ моль/л. Определены термодинамические характеристики ($\lg \beta_i$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$) этих реакций. Установлено, что максимальный рост экзотермичности ($\Delta_r H^0$) наблюдается для второй ступени комплексообразования: $\text{AgL}^+ + \text{L} = \text{AgL}_2^+$. Исключением является реакция с тиосемикарбазидом. Устойчивость монокоординированных комплексов изменяется в ряду: $\text{Actu} < \text{Tsc} < \text{Vphtu} < \text{Phtu} < \text{Tu}$, что хорошо коррелирует с константами протонирования органических лигандов. Для комплексов типа AgL_2^+ и AgL_3^+ с Phtu и Vphtu данная закономерность нарушается, что связано с влиянием фенильных заместителей на комплексообразующие свойства этих производных тиомочевины.

Ключевые слова: реакции комплексообразования, производные тиомочевины, комплексы серебра(I), термодинамика комплексообразования

DOI: 10.31857/S0044457X22100257

ВВЕДЕНИЕ

Изучение равновесий в водных растворах соединений серебра(I) с тиомочевинной и ее производными представляет научный и практический интерес. Эти результаты могут быть использованы в гидрометаллургии при извлечении благородных металлов и серебра из вторичного сырья (электронный лом, ювелирные изделия и др.) [1–5]. В этом случае производные тиомочевины представляют собой селективные комплексообразующие агенты, способствующие эффективному извлечению требуемого компонента [6]. Другой областью применения комплексов серебра с серосодержащими органическими лигандами является медицина. Эти соединения могут проявлять широкий спектр антибактериальной [7, 8], противовирусной [9] и противоопухолевой [10] активности. Таким образом, определение констант равновесий образующихся комплексов в

водном растворе и влияния температуры на их устойчивость является актуальной и практически важной задачей.

Известно, что при взаимодействии серебра(I) с тиомочевинной и ее производными могут образовываться моно- и биядерные комплексы. В некоторых случаях эти соединения синтезированы, выделены в виде индивидуальных веществ и охарактеризованы [11–15]. Установлено, что в моноядерных комплексах Ag^+ координируется с атомом серы лиганда, а в биядерных комплексах между атомами серы может образовываться мостиковая связь. Исследованы равновесия образования моно- и биядерных комплексов Ag(I) с тиомочевинной и некоторыми ее N-замещенными производными в водном растворе при 25°C с применением потенциометрических и спектрофотометрических методов анализа [16–20]. Установлено, что при низких концентрациях комплексо-

образователя ($C_{\text{Ag}^+} < 1 \times 10^{-4}$ моль/л) в растворе преимущественно присутствуют моноядерные комплексы [17], а при более высоких концентрациях – биядерные [16, 21]. Данные о константах устойчивости комплексов Ag(I) с N-фенилтиомочевинной (Phtu), N,N'-дифенилтиомочевинной (Bphtu), N-ацетилтиомочевинной (Actu) и тиосемикарбазидом (Tsc) при разных температурах и термодинамических характеристиках этих процессов в научной и технической литературе отсутствуют.

Цель работы – определение термодинамических характеристик равновесных реакций комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной (Tu), N-фенилтиомочевинной (Phtu), N,N'-дифенилтиомочевинной (Bphtu), N-ацетилтиомочевинной (Actu) и тиосемикарбазидом (Tsc) в водном растворе при 278.2–328.2 К и ионной силе 0.11 моль/л (0.1 NaNO₃ + 0.01 HNO₃).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

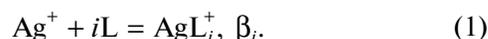
Для проведения исследований использовали нитрат серебра(I) “ч. д. а.”, нитрат натрия “х. ч.”, тиомочевину (Tu) “ос. ч.”, N-фенилтиомочевину (Phtu) “х. ч.”, N,N'-дифенилтиомочевину (Bphtu) “х. ч.”, N-ацетилтиомочевину (Actu) “х. ч.”, тиосемикарбазид (Tsc) “х. ч.”. Исследования выполняли с помощью потенциометрического метода анализа. Индикаторным электродом служила серебряная проволока (содержание серебра >99.99%), а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Солевой мост заполняли насыщенным раствором KNO₃ во избежание образования AgCl на границе с исследуемым раствором. ЭДС системы измеряли с помощью прибора Эксперт-001. Потенциометрическое титрование проводили в интервале температур 278.2–318.2 К с использованием жидкостного термостата U15. Отклонение температуры от заданных значений не превышало ±0.1°C. Предварительные проверки обратимости серебряного электрода при отсутствии лигандов и при разных температурах показали, что в этих условиях $C_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+]$. Наклон зависимости $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Ag}^+}$ в исследуемом интервале температур (θ) составлял от 55 до 63 мВ/рAg с возможным отклонением ±2 мВ, что соответствует теоретическому значению электродной функции. В ходе проведенных экспериментов применяли растворы AgNO₃ и лигандов с концентрациями $C_{\text{Ag}^+} = (1-5) \times 10^{-5}$ моль/л и $C_L = (0.1-10) \times 10^{-2}$ моль/л. Все растворы готовили непосредственно перед началом экспериментов с использованием прокипяченной дистиллированной воды. Ионную силу системы поддерживали постоянным раствором 0.1 моль/л NaNO₃ и 0.01 моль/л HNO₃. стакан с рабочим раствором (30 мл) был закрыт крышкой с че-

тырьмя отверстиями: для Ag-электрода, ввода титранта, термометра и трубки солевого мостика. Отверстия снабжены манжетами, обеспечивающими герметичность соединений. В ходе эксперимента раствор с заданной концентрацией $C_{\text{Ag}^+}^0$ титровали раствором лигандов и измеряли потенциал серебряного электрода.

Обработку экспериментальных данных для расчета констант устойчивости проводили с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [16, 22]. Для этого на основе известных аналитических концентраций компонентов (C_{Ag^+} и C_L) с использованием констант равновесия первого приближения рассчитывали концентрации образующихся комплексов (AgL_i^+ , $i = 1-3$). Равновесные концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ определяли с помощью уравнения Нернста: $\Delta E = E - E^0 = \theta \lg([\text{Ag}^+]/C_{\text{Ag}^+}^0) = -\theta \lg(1 + \sum \beta_i \cdot [L]^i)$, где E^0 – потенциал Ag-электрода при $C_L = 0$ в исходном растворе с $C_{\text{Ag}^+}^0$. Из рассчитанных $\Delta E_{\text{расч}}$ и экспериментальных $\Delta E_{\text{эксп}}$ значений потенциалов находили функцию $S^2 = \sum (\Delta E_{\text{расч}} - \Delta E_{\text{эксп}})$. Далее, варьируя величины констант, последовательно минимизировали среднее квадратичное отклонение S^2 , чтобы его значение по каждой экспериментальной точке составляло не более 1.5 мВ. Такие расчеты проводили для всех серий титрования при разных температурах. Стандартные отклонения $\lg \beta_i$ оценивали при доверительном интервале $P = 0.95$ [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциометрическое титрование проводили при $C_{\text{Ag}^+} = (1-5) \times 10^{-5}$ моль/л и $T = 278.2-318$ К. В случае низких концентраций комплексообразователя в изучаемых системах протекает моноядерное комплексообразование согласно схеме:



В качестве примера можно рассмотреть результаты потенциометрического титрования для тиосемикарбазидных комплексов серебра(I) при разных температурах (рис. 1). При титровании для всех лигандов максимальное изменение значения потенциала наблюдали при соотношении $C_L/C_{\text{Ag}^+} \sim 2.0$, что свидетельствует об образовании устойчивых комплексов AgL_2^+ . Кроме того, при $C_L < 0.01$ моль/л при разных исследуемых температурах и различных лигандах значение наклона зависимости $(\Delta E/\Delta \lg C_L)C_{\text{Ag}^+} = 126-138$ мВ (рис. 1а), а при $C_L \geq 0.01$ моль/л эта величина составляет $(\Delta E/\Delta \lg C_L)C_{\text{Ag}^+} = 180-196$ мВ (рис. 1б), что соответствует теоретическому значению (110–126

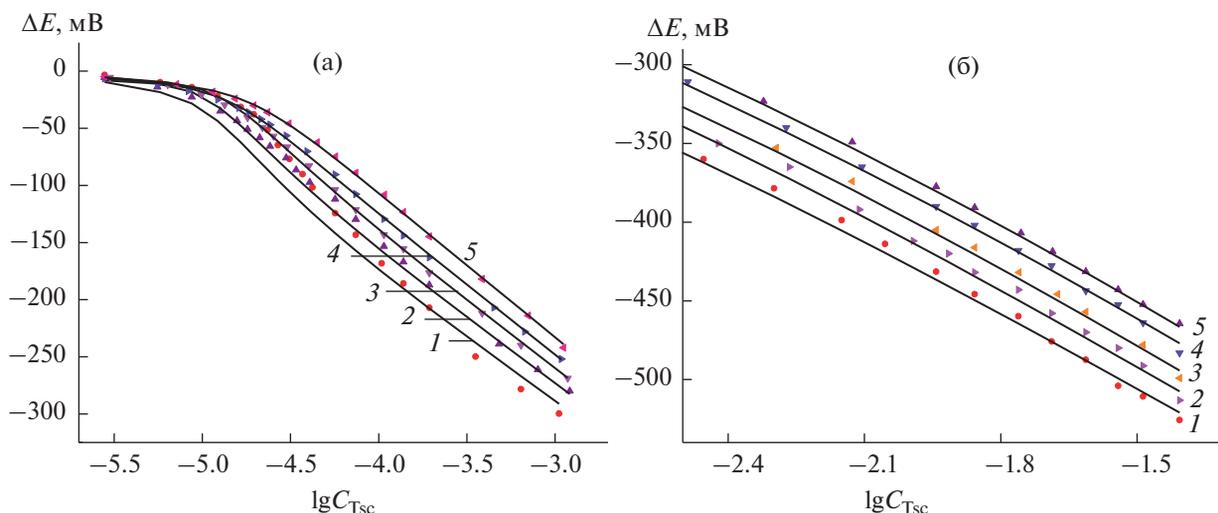


Рис. 1. Зависимости потенциала серебряного электрода от логарифма общей концентрации тиосемикарбазида и $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-5}$ (а); 5×10^{-5} моль/л (б). $T = 278.2$ (1); 288.2 (2); 298.2 (3); 308.2 (4); 318.2 К (5). Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – расчетным.

и 166–189 мВ/лог. ед. соответственно). Вышеуказанные рассуждения подтверждает рассмотрение частных производных $d \lg F / d \lg [L] = \bar{n}$, $F = 1 + \sum \beta_i [Tsc]^i$, где функция образования (\bar{n}) варьирует от 0 до 3. Такие концентрационные зависимости наблюдали для всех лигандов, кроме систем с N,N'-дифенилтиомочевинной, и при всех используемых температурах. Этот экспериментальный факт указывает на то, что в исследуемых системах образуются комплексы состава AgL_2^+ и AgL_3^+ . Значения констант устойчивости моно- и бис-координированных комплексов рассчитывали при $C_L < 0.01$ моль/л, а константы *трис*-координированных комплексов были определены при более высоких концентрациях лигандов ($C_L \geq 0.01$ моль/л). Величину константы устойчивости комплекса AgVphtu_3^+ не удалось определить из-за низкой растворимости N,N'-дифенилтиомочевинной ($C_{\text{Vphtu}} \sim (4-5) \times 10^{-5}$ моль/л). Значения логарифмов констант устойчивости комплексов Ag^+ с тиомочевинной и ее N- и N,N'-замещенными в интервале температур 278.2–318.2 К для реакции $\text{Ag}^+ + iL = \text{AgL}_i^+$ ($i = 1-3$) приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов при ступенчатом комплексообразовании показал, что значения констант для *трис*-координированного комплекса AgL_3^+ с использованными лигандами, кроме фенилтиомочевинных комплексов, заметно меньше, чем для моно- и бис-координированных комплексов. Это связано с необходимостью избыточного присоединения лигандов (более двух),

что нехарактерно для ионов серебра (координационное число (КЧ) = 2). Увеличение температуры закономерно приводит к уменьшению устойчивости комплексов для отдельных стадий комплексообразования. Значения констант монокоординированных N- и N,N'-замещенных комплексов ниже, чем монокоординированных тиомочевинных комплексов. В ряду $\text{Actu} < \text{Tsc} < \text{Vphtu} < \text{Phtu} < \text{Tu}$ устойчивость комплексов увеличивается. Данная закономерность прослеживается также с константами равновесия (K_{H} лигандов) реакции протонирования лигандов $L + \text{H}^+ = \text{HL}^+$ ($\text{p}K_{\text{Tsc}} = 1.85$ [23], $\text{p}K_{\text{Vphtu}} = 1.80$, $\text{p}K_{\text{Phtu}} = 1.59$, $\text{p}K_{\text{Tu}} = 1.15$ [24]). Поскольку в исследованных производных тиомочевинной атом водорода замещен на электроноакцепторные фрагменты ацетильных и фенильных групп, их влияние приводит к уменьшению основных свойств атома серы в лигандах и способствует уменьшению устойчивости комплексов. Установлено, что константа устойчивости N-ацетилтиомочевинных комплексов на 0.5–2.0 лог. ед. ниже, чем остальных комплексов, это связано с уменьшением донорных свойств атома серы лиганда за счет влияния ацетильной группы. Таким образом, полученные значения констант монокоординированных комплексов $\lg \beta_1$ (табл. 1) удовлетворительно коррелируют с константами протонирования соответствующих лигандов, что соответствует имеющимся литературным данным [25].

Характерно, что устойчивость бис- и трис-координированных комплексов изменяется следующим образом: $\text{Actu} < \text{Tsc} < \text{Tu} < \text{Phtu} < \text{Vphtu}$. Для второй и третьей ступени комплексообразования серебра с Phtu и Vphtu наблюдается исключение из общей закономерности, характерной

Таблица 1. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов Ag(I) с тиомочевинной и ее производными при 278.2–318.2 К, $I = 0.11$ моль/л ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$)

Лиганд	$\lg \beta_i$	278.2 К	288.2 К	298.2 К	308.2 К	318.2 К
Tu $pK_{\text{Tu}} = 1.15$ [24]	1	5.85 ± 0.10	5.70 ± 0.06	5.61 ± 0.10 [16]	5.33 ± 0.10	5.14 ± 0.09
	2	11.68 ± 0.08	11.07 ± 0.05	10.62 ± 0.03 [16]	10.24 ± 0.04	9.85 ± 0.03
	3	14.25 ± 0.15	13.69 ± 0.10	13.05 ± 0.11 [16]	12.53 ± 0.08	12.00 ± 0.08
Tsc $pK_{\text{Tsc}} = 1.85$ [23]	1	5.90 ± 0.11	5.68 ± 0.09	5.41 ± 0.10 [16]	5.23 ± 0.04	4.96 ± 0.04
	2	11.34 ± 0.10	10.86 ± 0.08	10.36 ± 0.03 [16]	10.06 ± 0.05	9.73 ± 0.06
	3	13.5 ± 0.15	12.95 ± 0.08	12.47 ± 0.10 [16]	11.84 ± 0.06	11.50 ± 0.03
Actu –	1	5.31 ± 0.10	5.15 ± 0.08	4.92 ± 0.04 [16]	4.86 ± 0.08	4.65 ± 0.06
	2	9.84 ± 0.06	9.42 ± 0.09	9.01 ± 0.07 [16]	8.63 ± 0.03	8.19 ± 0.05
	3	12.24 ± 0.10	11.73 ± 0.09	11.01 ± 0.10 [16]	10.61 ± 0.08	9.92 ± 0.07
Phtu $pK_{\text{Phtu}} = 1.59$ [24]	1	5.80 ± 0.10	5.69 ± 0.05	5.58 ± 0.08 [16, 17]	5.29 ± 0.10	5.13 ± 0.08
	2	11.86 ± 0.15	11.32 ± 0.10	10.77 ± 0.06 [16, 17]	10.32 ± 0.03	9.94 ± 0.06
	3	15.81 ± 0.20	15.12 ± 0.12	14.19 ± 0.09 [16, 17]	13.44 ± 0.10	12.79 ± 0.04
Vphtu $pK_{\text{Vphtu}} = 1.80$ [24]	1	$5.11 \pm 0.06^*$	–	5.56 ± 0.10 [16]	5.40 ± 0.08	5.27 ± 0.08
	2	$10.05 \pm 0.05^*$	–	11.32 ± 0.09 [16]	10.80 ± 0.15	10.44 ± 0.09

* Данные константы получены при 328.2 К.

для первой ступени. Действительно, влияние фенильных заместителей на константы устойчивости комплексов может быть различным. С одной стороны, происходит снижение донорных свойств атома серы, а с другой – на устойчивость влияют гидрофобные свойства фенильных заместителей. Вклад каждого из эффектов определяет наблюдаемый результат для конкретного случая. Если комплекс имеет низкую устойчивость, то влияние гидрофобных свойств арильных заместителей можно не учитывать. Для высокоустойчивых комплексов серебра(I) влияние гидрофобных свойств таких заместителей, например на устойчивость *bis*- и *tris*-координированных комплексов, превосходит эффект от снижения донорных свойств серы, связанных с константой протонирования.

В ходе проведенных исследований с использованием уравнения Вант–Гоффа $\Delta G^0 = -RT \ln \beta_i = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ были рассчитаны значения энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$), энтальпии ($\Delta_r H^0$) и энтропии ($\Delta_r S^0$) реакций образования комплексов $\text{Ag}^+ + i\text{L} = \text{AgL}_i^+$, $i = 1-3$ (рис. 2). Термодинамические характеристики ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$) реакций образования комплексов серебра(I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными приведены в табл. 2. Видно, что для всех лигандов величина энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$, кДж/моль) имеет отрицательные значения, что говорит о самопроизвольном протекании процессов в водных растворах. При ступенчатом комплексообразовании $\text{Ag}^+ + i\text{L} = \text{AgL}_i^+$ и увеличении КЧ сродство ионов металла к лиганду уменьшается (особенно для *tris*-координированных комплексов) в следующей последовательности: $\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0 < \Delta_r G_3^0$.

нированных комплексов) в следующей последовательности: $\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0 < \Delta_r G_3^0$.

В изученных системах протекают экзотермические реакции, и наблюдаемое изменение энтальпии $\Delta_r H^0$ благоприятствует образованию комплексов. Максимальное смещение величины $\Delta_r H_2^0$ при ступенчатом комплексообразовании в отрицательную область наблюдается при образовании комплексов AgL_2^+ . Например, для тиомочевинны $\Delta_r H_2^0 \sim -46.0$ кДж/моль, а значения энтальпий для других лигандов находятся в диапазоне ± 5.0 кДж/моль от этой величины. Исключение составляют тиосемикарбазидные комплексы, для которых наблюдается обратная тенденция. Изменение энтальпии при присоединении третьего лиганда имеет меньшую величину, как и его ступенчатая константа устойчивости для комплекса AgL_3^+ , что снижает вероятность протекания данного процесса.

Проведенные расчеты показали, что величина энтропии для монокоординированных комплексов Ag^+ с Vphtu, Phtu и Tu имеет положительные значения, а для комплексов с остальными лигандами – отрицательные. В ряду $\text{Tsc} < \text{Actu} < \text{Tu} < \text{Phtu} < \text{Vphtu}$ значения $\Delta_r S^0$ увеличиваются. Такое изменение величины энтропии объясняется тем, что на первой стадии комплексообразования для Vphtu, Phtu и Tu, вероятно, происходит вытеснение координированных молекул воды из сольватационной оболочки катионов серебра(I), что не наблюдается в случае тиосемикарбазида и

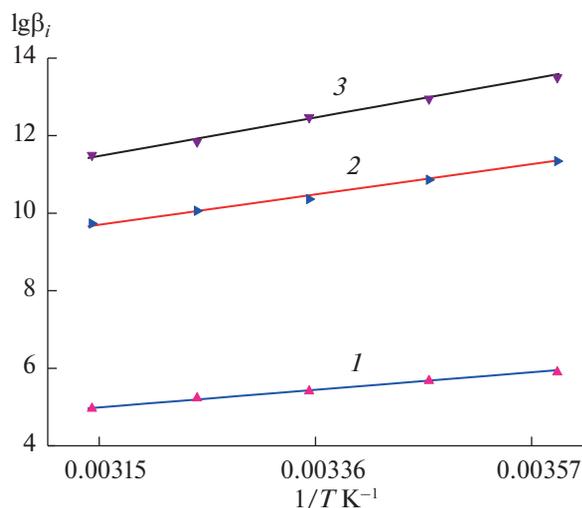


Рис. 2. Зависимости $\lg\beta_i$ от обратной температуры для комплексов серебра(I) с Tsc, AgTsc^+ (1); AgTsc_2^+ (2); AgTsc_3^+ (3).

ацетилтиомочевини. Бис- и трис-координированные комплексы энтальпийно стабилизированы. Таким образом, наличие разных заместителей в молекуле тиомочевини различным образом влияет на ступенчатые значения энтальпии и энтропии. Соответствующие зависимости для реакции комплексообразования $\text{Ag}^+ + i\text{L} = \text{AgL}_i^+$ ($i = 1-3$) приведены на рис. 3. Отмечено, что общая энтальпийно-энтропийная зависимость для всех лигандов, за исключением систем с Tsc, имеет монотонный характер.

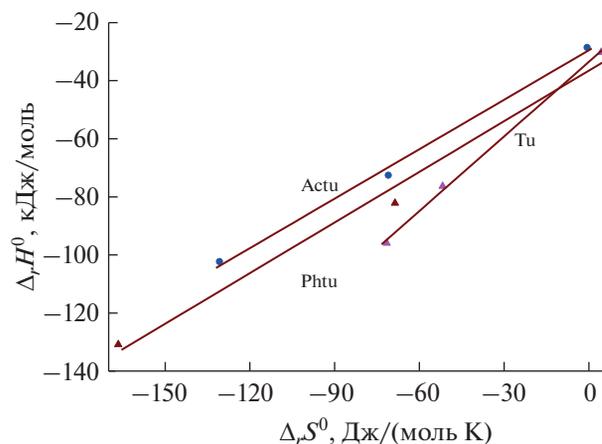


Рис. 3. Зависимости $\Delta_r H^0$ от $\Delta_r S^0$ для реакции $\text{Ag}^+ + i\text{L} = \text{AgL}_i^+$ ($i = 1-3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены равновесия комплексообразования серебра(I) с Tu, Actu, Tsc, Phtu, Vphtu при $T = 278.2-328.2$ К и ионной силе 0.11 моль/л ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$). Определены термодинамические характеристики $\lg\beta_i$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ образующихся комплексов. Для монокоординированных комплексов устойчивость изменяется в ряду: $\text{Actu} < \text{Tsc} < \text{Vphtu} < \text{Phtu} < \text{Tu}$, который совпадает с рядом изменения констант протонирования лигандов. Для комплексов типа AgL_2^+ и AgL_3^+ с Phtu и Vphtu данная закономерность нарушается. Вероятно, для этих высокоустойчивых

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования Ag(I) с Tu и ее производными при 298.2 К ($\text{Ag}^+ + i\text{L} = \text{AgL}_i^+$, $i = 1-3$)

Лиганд	AgL_i^+	$\lg\beta_i$	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль	$\Delta_r S^0$, Дж/(моль К)
Tu	1	5.51	-31.45 ± 0.31	-30.17 ± 0.64	4.31 ± 0.87
	2	10.66	-60.88 ± 0.18	-76.31 ± 0.32	-51.79 ± 0.25
	3	13.07	-74.59 ± 0.52	-95.92 ± 0.76	-71.54 ± 0.55
Tsc	1	5.43	-31.00 ± 0.37	-41.37 ± 0.65	-34.77 ± 2.37
	2	10.46	-59.72 ± 0.28	-71.40 ± 0.24	-39.18 ± 0.46
	3	12.44	-71.02 ± 0.62	-90.77 ± 1.52	-66.25 ± 2.15
Actu	1	4.97	-28.40 ± 0.24	-28.59 ± 0.15	-0.63 ± 0.05
	2	9.01	-51.43 ± 0.34	-72.59 ± 0.81	-70.97 ± 2.07
	3	11.09	-63.31 ± 0.87	-102.30 ± 0.35	-130.77 ± 2.42
Phtu	1	5.49	-31.32 ± 0.34	-29.30 ± 0.74	6.79 ± 1.08
	2	10.81	-61.71 ± 0.55	-82.18 ± 1.21	-68.64 ± 0.38
	3	14.22	-81.17 ± 0.83	-130.84 ± 2.71	-166.58 ± 1.44
Vphtu	1	5.56	-31.75 ± 0.35	-27.71 ± 0.82	13.55 ± 2.50
	2	11.29	-64.47 ± 0.46	-78.23 ± 0.25	-46.17 ± 0.64

систем влияние гидрофобных свойств арильных заместителей превосходит эффект от снижения донорных свойств серы, связанных с константой протонирования рассматриваемых лигандов. Максимальное изменение энтальпии ($\Delta_r H^0$) в отрицательную область значений наблюдается на второй ступени комплексообразования, когда ион металла координирует вторую молекулу органического лиганда: $AgL^+ + L = AgL_2^+$, $\Delta_r H_2^0 \sim -46 \pm \pm 5$ кДж/моль. Исключением является реакция с Tsc. Величина $\Delta_r S^0$ для монокоординированных комплексов Ag^+ с Bphtu, Phtu и Tu положительная, что, вероятно, связано с выходом координированных молекул воды из сольватационной оболочки иона Ag^+ . Энтальпийно-энтропийная зависимость для всех лигандов, кроме систем с Tsc, имеет монотонный характер. Проведенные исследования показали, что большинство использованных лигандов, по-видимому, не будут иметь заметных преимуществ при их практическом применении в гидрометаллургии по сравнению с тиомочевинной. Однако полученные результаты представляют интерес для формации, где играют роль не только процессы комплексообразования с соответствующим металлом, но и эффективность доставки и взаимодействия действующего вещества с биологической мишенью, а также его токсичность, которые в этом случае определяются особенностями строения органического лиганда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др. // Химическая технология. 2000. № 8. С. 5.
2. Белобелецкая М.В. Экстракция золота и серебра из тиокарбамидных, тиоцианатных и смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2004. 22 с.
3. Calla-Choque D., Lapidus G.T. // Hydrometallurgy. 2020. V. 192. P. 105289. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>
4. Fupeng Liu, Jinliang Wang, Chao Peng et al. // Hydrometallurgy. 2019. V. 185 P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.017>
5. Yang Tao, Zhang Liang, Zhong Lvling et al. // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 1796. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
6. Кальный Д.Б., Коковкин В.В., Миронов И.В. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 705.
7. Shuiping Chen, Guozhong Wu, Hongyan Zeng. // Carbohydrate Polymers. 2005. V. 60. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.020>
8. Ewelina N., Marta S. Magdalena M. et al. // Current Medicinal Chem. 2019. V. 26. № 4. P. 664. <https://doi.org/10.2174/0929867325666180228164656>
9. Finch R.A., Liu M.C., Cory A.H. et al. // Adv. Enzym Regul. 1999. V. 39. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S0065-2571\(98\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2571(98)00017-X)
10. Elwakeel K.Z., Al-Bogami A.S., Guibal Eric. // Chem. Eng. J. 2021. V. 403. P. 126265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126265>
11. Meena K., Muthu K., Rajasekar M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 112. P. 1077. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3062-y>
12. Saeed A., Ivelina G., Muhammad H. et al. // J. Mol. Model. 2019. V. 25. № 90. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-3970-2>
13. Saeed A.A., Isab A., Waqar A. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5 P. 816.
14. Graham A.B., Chaveng P., Saowanit S. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39 P. 4391. <https://doi.org/10.1039/c001398f>
15. Bowmaker G.A., Chaichit N., Pakawatchai C. et al. // Can. J. Chem. 2009. V. 87. P. 161.
16. Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 995. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2007017X>
17. Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1738. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20110141>
18. Domenico De Marco. // ISRN Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
19. Самадов А.С., Горичев И.Г., Кузьменко А.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, химия. 2021. Т. 62. № 2. С. 152.
20. De Marco D., Zona G. // Thermochim. Acta. 2002. V. 386. P. 173.
21. Lukinskas P., Savickaja I., Vita S. et al. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. P. 2528.
22. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 933. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18070176>
23. Самадов А.С., Горичев И.Г., Файзуллоев Э.Ф. и др. // Вестник Таджикского нац. ун-та. Сер. естественных наук. 2020. № 1. С. 200.
24. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Лешок А.А. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 374.
25. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.711.681.682.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{MnTe-Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ MnGaInTe_4 НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ© 2022 г. Ф. М. Мамедов^{a, *}, Н. Н. Нифтиев^b, Я. И. Джафаров^c, Д. М. Бабанлы^{d, e},
И. Б. Бахтиярлы^a, М. Б. Бабанлы^a^aИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан^bАзербайджанский государственный педагогический университет, ул. У. Гаджибекова, 68,
Баку, AZ-1000 Азербайджан^cБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан^dАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 20,
Баку, AZ-1010 Азербайджан^eАзербайджано-французский университет, ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010 Азербайджан

*e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe-Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ экспериментально исследованы методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов. Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 800 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации пяти фаз, типы и координаты нон- и мновариантных равновесий. Установлено, что непрерывный ряд твердых растворов, существующий в граничной системе $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$, значительно (до 30 мол. %) проникая вглубь концентрационного треугольника, образует широкую полосу гомогенности. Выявлены широкие области твердых растворов на основе тройных соединений MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 . Изучена электропроводность MnGaInTe_4 на переменном токе. Установлено, что при температурах 295–363 К в интервале частот $10^2\text{--}10^6$ Гц для электропроводности (σ) выполняется закономерность $\sigma \sim f^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$) и показано, что проводимость в этом кристалле характеризуется зонно-прыжковым механизмом. На основе температурных зависимостей $\lg \sigma \sim \frac{10^3}{T}$ определены энергии активации.

Ключевые слова: теллурид марганца-галлия, теллурид марганца-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X22100142

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных халькогенидов на основе переходных элементов важное место занимают тройные соединения типа MB_2X_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B} = \text{Ga, In, Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). Этим соединениям присущи явления электронно- или оптически управляемого магнетизма, их используют при создании лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–9].

В последние годы некоторые слоистые соединения (MnBi_2Te_4 , MnSb_2Te_4 и MnBi_2Se_4) стали предметом интенсивного исследования как новый уникальный класс функциональных материалов — магнитные топологические изоляторы,

которые сочетают в себе свойства антиферромагнетика и топологического изолятора [10–24]. Варьирование состава указанных соединений путем получения твердых растворов различного типа замещения может привести к разработке многофункциональных электронных и спинтронных компонентов с перспективой улучшения энергоэффективности и вычислительных возможностей [25–28].

Все это показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа MB_2X_4 . Разработка методик и оптимизация условий синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидных соединений и

Таблица 1. Кристаллографические данные бинарных и тройных соединений системы MnTe–Ga₂Te₃–In₂Te₃

Соединение	Сингония, пространственная группа, параметры решетки, нм	Источник
MnTe-rt	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.41498$, $c = 0.67176$	[15]
	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.41488(4)$, $c = 0.67166(6)$	Наст. работа
MnTe-ht	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.634$	[48]
MnTe-it	Гексагональная, $P6_3/mmc$, $a = 0.4148$, $c = 0.6721$ нм	[48]
Ga ₂ Te ₃	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58980$	[38]
	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58975(6)$	Наст. работа
In ₂ Te ₃	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.616$	[37]
	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61621(7)$	Наст. работа
MnGa ₂ Te ₄	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.847$, $c = 4.83$	[46]
	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.8486$, $c = 4.84$	[40]
	Псевдотетрагональная, $a = b = 0.84851(8)$, $c = 4.8402(4)$	Наст. работа
	Моноклинная, $C/2c$, $a = b = 1.1999$, $c = 2.4922$, $\beta = 104.01(2)^\circ$	[47]
MnIn ₂ Te ₄	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.619490(5)$, $c = 1.23956(2)$	[34]
MnGaInTe ₄	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.610293(7)$, $c = 1.21766(2)$	[34]

фаз переменного состава базируются на данных фазового равновесия и термодинамических свойствах соответствующих систем [29–31].

Настоящая работа является продолжением исследований сложных систем на основе халькогенидов переходных металлов [32–35] и посвящена изучению фазовых равновесий в системе MnTe–Ga₂Te₃–In₂Te₃ (А). Кроме того, с целью определения механизма электропроводности промежуточной фазы MnGaInTe₄ изучена ее электропроводность на переменном токе.

Характеристики исходных соединений и граничных квазибинарных систем. Исходные соединения исследуемой системы подробно изучены в работах [36–38]. Соединение MnTe плавится с разложением по перитектической реакции при 1425 К и претерпевает полиморфные переходы при 1270 и 1305 К [36]. Кристаллографические данные различных модификаций MnTe приведены в табл. 1. Соединения Ga₂Te₃ и In₂Te₃ плавятся конгруэнтно при 1065 и 940 К [36] соответственно и кристаллизуются в кубической структуре.

Граничная квазибинарная система MnTe–Ga₂Te₃ изучена в работах [39–41]. Учитывая несоответствие некоторых результатов более ранних исследований [40, 41], в [39] проведено повторное исследование и представлен новый уточненный вариант фазовой диаграммы этой системы (рис. 1а). В работе [43] по результатам исследования тщательно гомогенизированных сплавов построена новая версия T – x -диаграммы граничной системы MnTe–In₂Te₃ (рис. 1б), несколько отличающаяся от ранее представленной [42]. Характерной

особенностью обеих систем является образование широких областей гомогенности на основе тройных (MnGa₂Te₄, MnIn₂Te₄) и исходных бинарных соединений. В работах [39, 43] проведен подробный сравнительный анализ всех имеющихся данных по указанным системам и обоснована достоверность предложенных уточненных вариантов их фазовых диаграмм.

Система Ga₂Te₃–In₂Te₃. Известны два варианта T – x -диаграммы этой системы [44, 45]. Авторы указанных работ указывают на существование в системе непрерывного ряда твердых растворов с кубической структурой. Однако результаты этих работ значительно отличаются от температур ликвидуса и особенно солидуса. Кроме того, кривая солидуса проходит через точку минимума [44], или имеет странную зигзагообразную форму [45]. С учетом этого готовили выборочные сплавы с составами 25, 50, 75 мол. % In₂Te₃, которые подвергали гомогенизирующему отжигу при 800 К в течение 500 ч и исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА). Кривые ликвидуса и солидуса построены с учетом этих данных (рис. 1в). Согласно нашим данным, кривая солидуса, в отличие от таковой в работах [44, 45], не проходит через точку минимума.

В работе [34] представлен квазибинарный разрез MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ (рис. 1г) системы А, который характеризуется наличием дистектического и эвтектического равновесий, а также образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений.

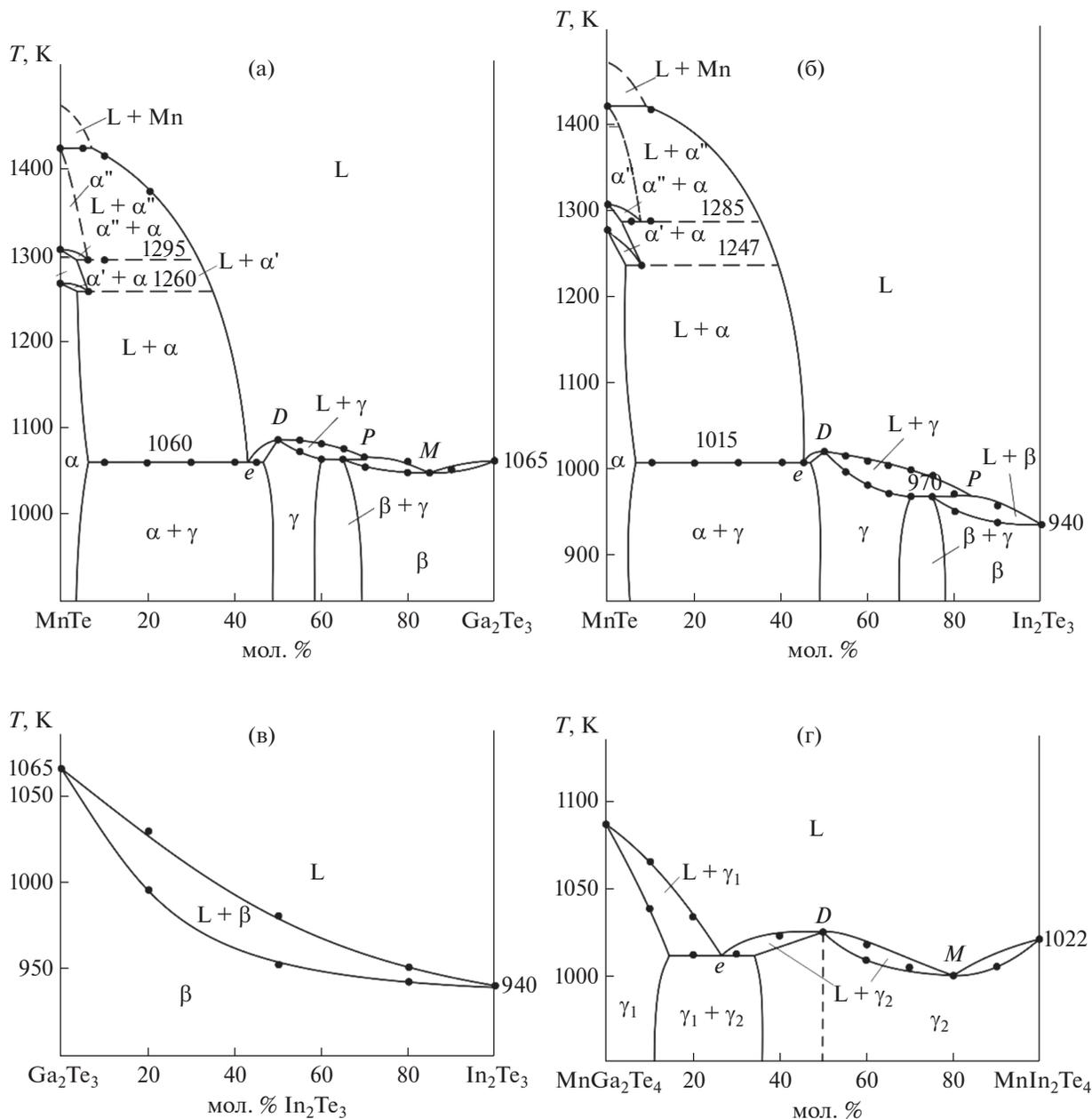


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем: а – MnTe–Ga₂Te₃ [39], б – MnTe–In₂Te₃ [43], в – Ga₂Te₃–In₂Te₃ [44, 45], г – MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ [34].

Фаза состава MnGaInTe₄ плавится с открытым максимумом при 1028 К. В [34] с использованием порошковой рентгеновской дифракции методом Ритвельда определена кристаллическая структура MnGaInTe₄ (рис. 2). Установлено, что эта фаза кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I\bar{4}2m$). Сравнение кристаллических решеток MnGaInTe₄ и изоструктурного с ним тройного соединения MnIn₂Te₄ показывает, что они существенно различаются по характеру заселения кристаллографических позиций и MnGaInTe₄ мо-

жет быть охарактеризован как индивидуальная упорядоченная фаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Для проведения исследований из элементарных компонентов (марганец – 99.995%, индий – 99.999%, галлий – 99.999% и теллур – 99.9999%) фирмы Alfa Aesar получали соединения MnTe, Ga₂Te₃, In₂Te₃, MnGa₂Te₄ и MnIn₂Te₄. Синтез осуществляли сплавлением элементарных компо-

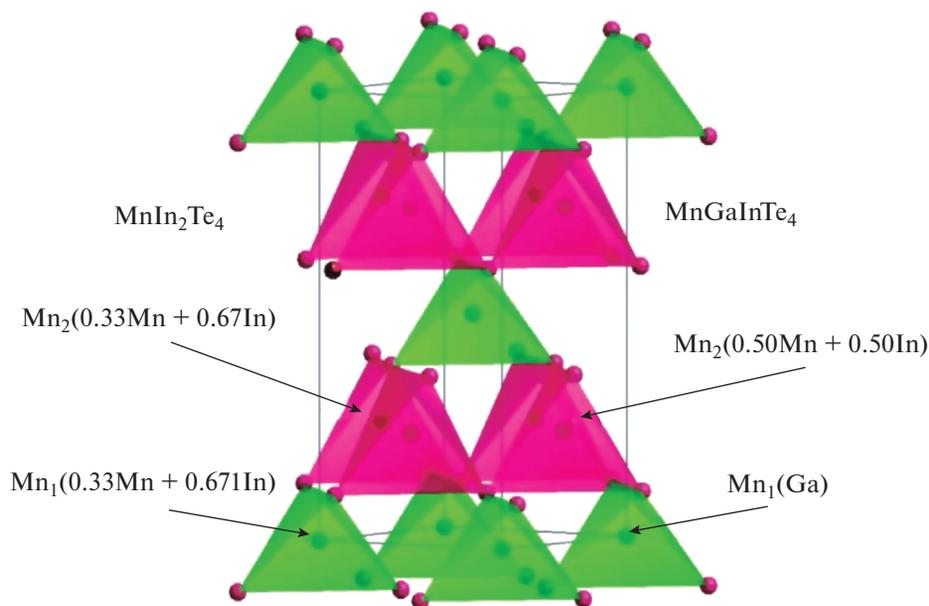


Рис. 2. Заселенность позиций металлов в кристаллической структуре MnIn_2Te_4 и MnGaInTe_4 [34].

нентов в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением в выключенной печи. Для MnTe температура сплавления составляла ~ 1400 К, а для других соединений — Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 — она была на $30\text{--}50^\circ\text{C}$ выше точки их плавления. Во избежание взаимодействия кварца с марганцем синтез Mn-содержащих соединений и сплавов проводили в графитизированных ампулах. Размеры ампул

выбирали с таким расчетом, чтобы их свободный объем не превышал 20% от общего объема. После синтеза образцы в ампулах имели вид плотного слитка.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и рентгенофазового анализа (РФА). Температуры плавления MnTe , Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 , определенные методом ДТА, были равны 1425 ± 3 , 1065 ± 3 , 940 ± 3 , 1083 ± 3 и 1025 ± 3 К соответственно, что совпадает с данными [36, 39, 43]. При расшифровке порошковых рентгенограмм получены кристаллографические данные, хорошо согласующиеся с литературными (табл. 1).

Сплавы исследуемой системы (рис. 3) готовили сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах. Все сплавы подвергали термическому отжигу при 800 К в течение 500 ч. С целью построения изотермического сечения фазовой диаграммы при 800 К сплавы, предназначенные для РФА, после выдерживания при 800 К закачивали в холодной воде.

Исследования проводили методами ДТА и РФА. ДТА-кривые снимали на установке Netzsch STA 449 F3 (платина-платинородиевые термопары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагрева 10 град/мин.

Порошковые дифрактограммы получали на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия; $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), данные обрабатывали с помощью программ EVA и TOPAS 4.2.

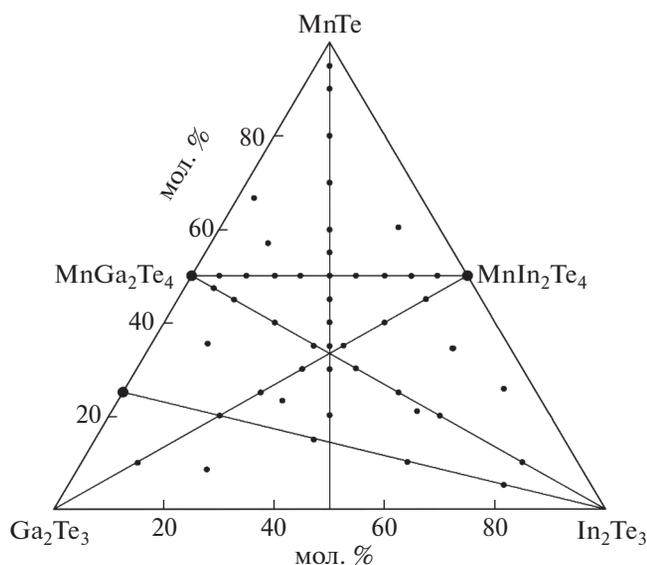


Рис. 3. Исследованные разрезы и составы образцов в системе А.

Для измерения электрических свойств из полученных кристаллов вырезали пластинки (крупноблочные) толщиной ~1 мм; конденсаторы готовили при помощи нанесения серебряной пасты на противоположные поверхности. Сопротивление измеряли с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 (частота 25 МГц). На образец подавали измерительное напряжение 1 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных результатов с использованием данных [34] по разрезу $MnGa_2Te_4$ – $MnIn_2Te_4$ и боковым квазибинарным системам [39, 43–45] позволила получить общую взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе А (рис. 4–11, табл. 3, 4).

В таблицах и на рисунках использованы следующие обозначения фаз: твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций $MnTe$ обозначены соответствующими формулами в скобках ($MnTe$ -ht), ($MnTe$ -it). Твердые растворы на основе низкотемпературной модификации $MnTe$ -rt обозначены буквой α , а на основе Ga_2Te_3 , $MnGa_2Te_4$ и $MnIn_2Te_4$ – β , γ_1 и γ_2 соответственно.

Твердофазные равновесия в системе А

На рис. 4 приведена диаграмма твердофазных равновесий системы А при 800 К. Видно, что характерной особенностью этой системы является образование широких полей гомогенности твер-

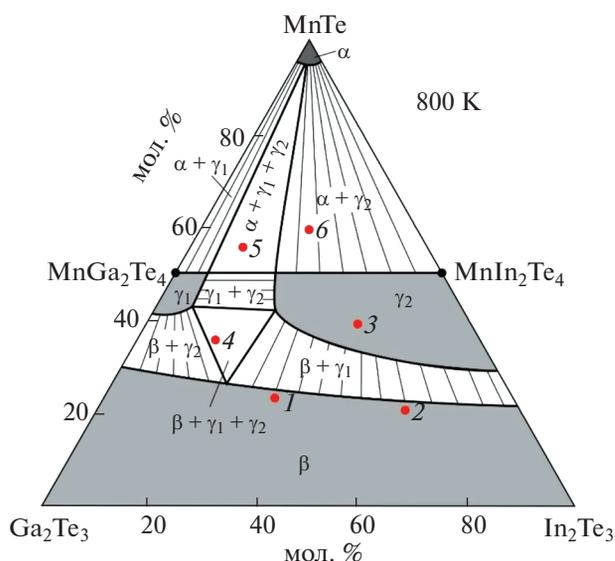


Рис. 4. Диаграмма твердофазных равновесий в системе А при 800 К. Красные точки – составы сплавов, для которых на рис. 5 приведены порошковые дифрактограммы.

дых растворов на основе бинарных и тройных соединений. Непрерывные твердые растворы, образующиеся в граничной квазибинарной системе Ga_2Te_3 – In_2Te_3 , значительно проникают в концентрационный треугольник, образуя широкую полосу гомогенности (β -фаза) шириной 20–30 мол. %. С другой стороны, области гомогенности твердых растворов, образующихся в квазибинарном сечении $MnGa_2Te_4$ – $MnIn_2Te_4$ (рис. 1г), сильно рас-

Таблица 2. Состав и кристаллографические параметры фаз по некоторым разрезам системы А

Состав	Фаза, тип и параметры кристаллической решетки, нм
$(MnTe)_{0.25}(Ga_2Te_3)_{0.75}-In_2Te_3$	
мол. % In_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58985(6)$
0	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59413(7)$
20	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59872(7)$
40	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.60829(7)$
60	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61569(8)$
80	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61569(8)$
100	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.61621(7)$
$Ga_2Te_3-MnIn_2Te_4$	
мол. % $MnIn_2Te_4$	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.58975(6)$
Ga_2Te_3	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59313(7)$
20	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 0.59472(8)$
40	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61407(6)$; $c = 1.22232(4)$
80	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61753(6)$; $c = 1.23026(4)$
90	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61753(6)$; $c = 1.23026(4)$
100	Тетрагональная, $I\bar{4}2m$, $a = 0.61949(5)$; $c = 1.23956(2)$

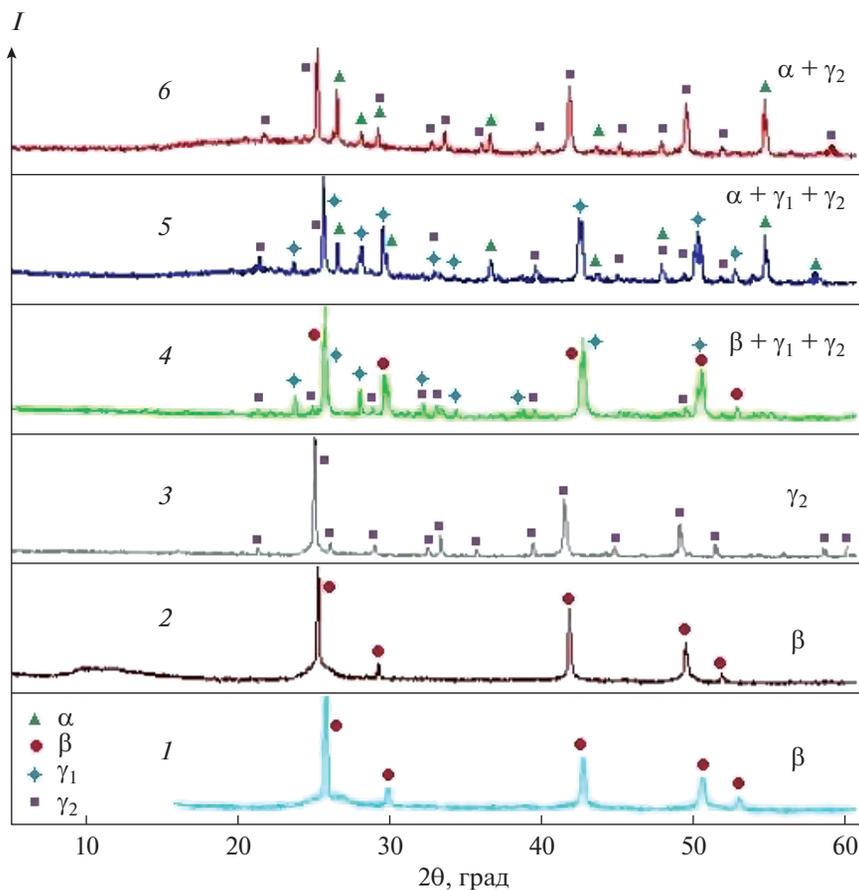


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–6 системы А, указанных на рис. 4.

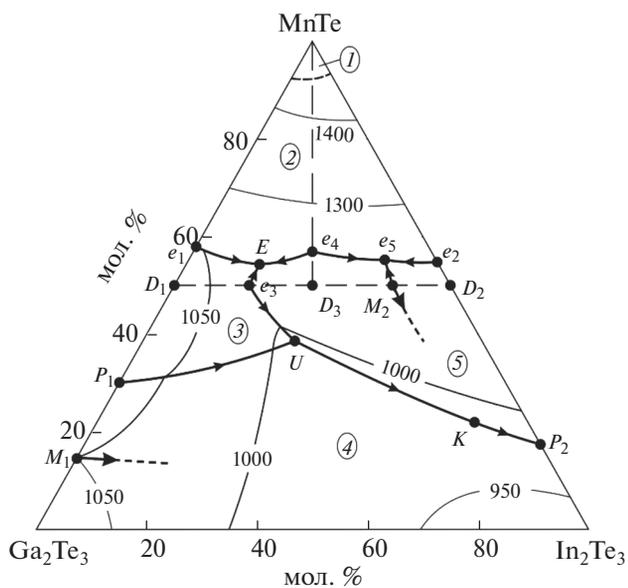


Рис. 6. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Пунктиры – квазибинарные разрезы. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – Mn-ht; 2 – фазы на основе различных модификаций MnTe; 3 – γ_1 ; 4 – β ; 5 – γ_2 .

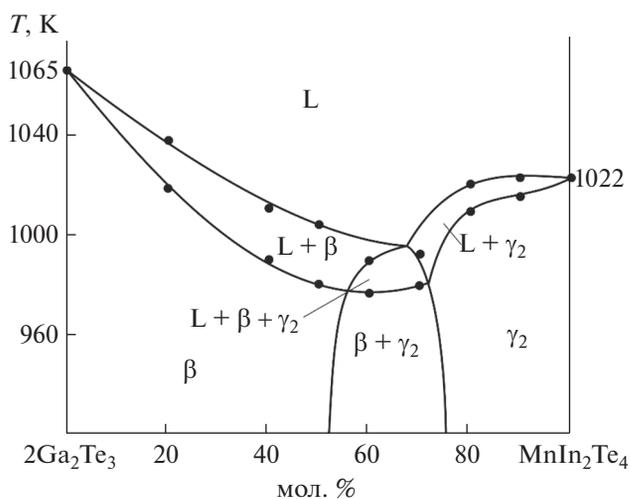


Рис. 7. Политермический разрез Ga_2Te_3 – MnIn_2Te_4 .

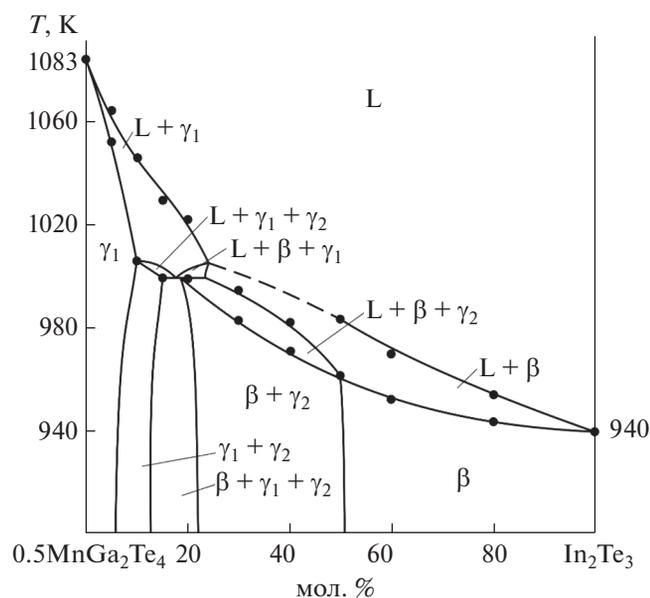


Рис. 8. Политермический разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{--In}_2\text{Te}_3$.

ширяются в нижней части концентрационного треугольника, образуя широкие однофазные поля γ_1 - и γ_2 -фаз (рис. 3). Область гомогенности α -фазы составляет 5–6 мол. %.

Указанные фазы переменного состава образуют между собой ряд двух- и трехфазных областей. Двухфазные поля $\alpha + \gamma_1$, $\alpha + \gamma_2$, $\gamma_1 + \gamma_2$, $\beta + \gamma_1$ и $\beta + \gamma_2$ разграничены элементарными треугольниками, соответствующими трехфазным состояниям $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$ и $\beta + \gamma_1 + \gamma_2$.

Все фазовые поля, показанные на рис. 4, подтверждены методом РФА. На рис. 5 в качестве примера приведены порошковые дифрактограммы нескольких сплавов из различных фазовых областей. Видно, что фазовые составы этих образцов соответствуют представленной на рис. 4 картине твердофазных равновесий.

На основе порошковых дифрактограмм образцов по разрезам $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{--MnIn}_2\text{Te}_4$ и $(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}\text{--In}_2\text{Te}_3$ рассчитаны параметры элементарных ячеек (табл. 2).

Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса системы А (рис. 6) состоит из пяти полей первичной кристаллизации. Поле 1 связано с инконгруэнтным плавлением соединения MnTe и соответствует первичной кристаллизации высокотемпературной модификации элементарного марганца, поле 2 соответствует первичной кристаллизации твердых растворов на основе различных модификаций MnTe . Остальные четыре поля принадлежат α -, β -, γ_1 - и γ_2 -фазам. Поля первичной кристаллизации фаз

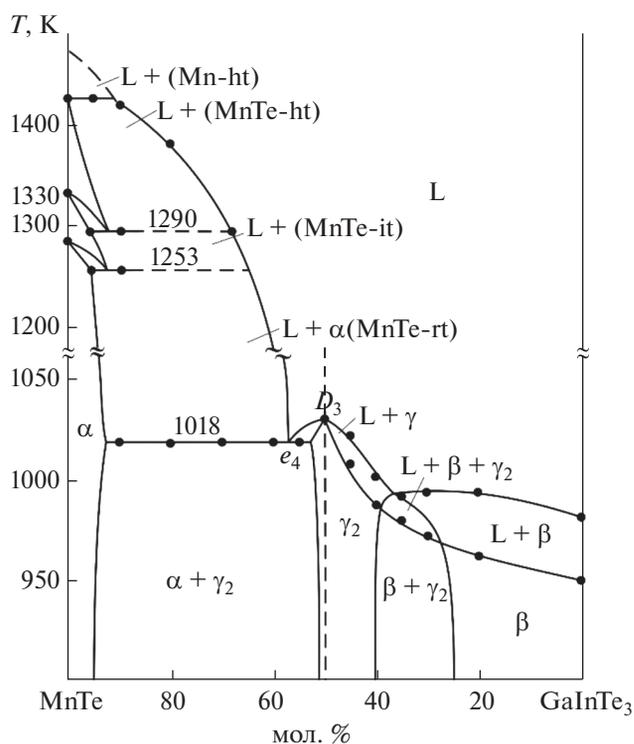


Рис. 9. Политермический разрез MnTe--GaInTe_3 .

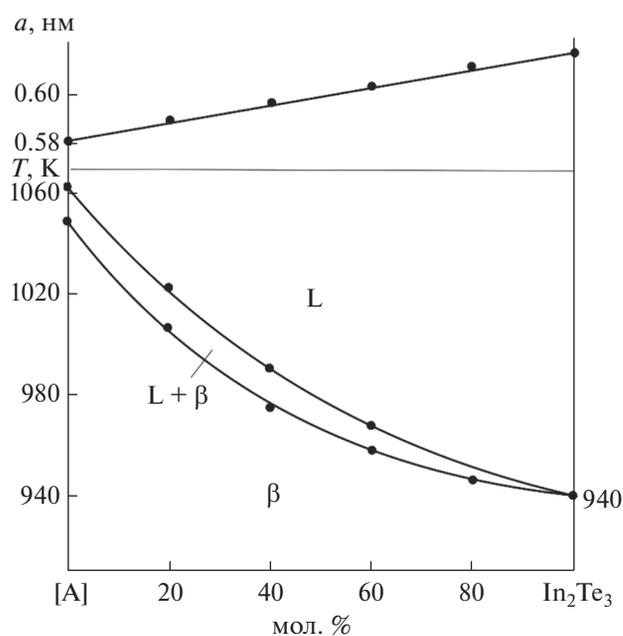


Рис. 10. Политермический разрез $(\text{MnTe})_{0.25}(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.75}\text{--In}_2\text{Te}_3$ и зависимость периода решетки твердых растворов от состава

разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты не- и моновариантных равновесий приведены в табл. 3 и 4.

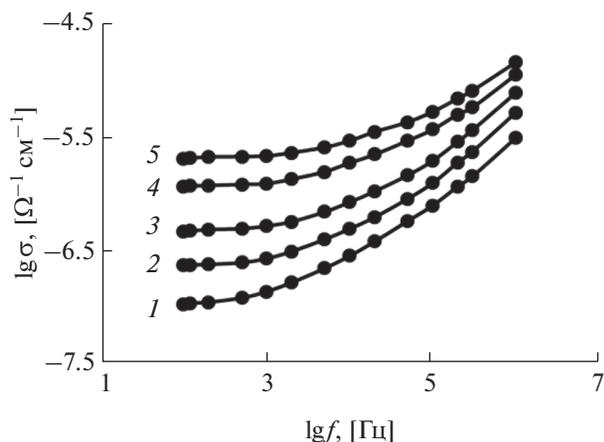


Рис. 11. Зависимости электропроводности от частоты измерений при различных температурах: 1 – 295.6, 2 – 313, 3 – 333, 4 – 353, 5 – 363 К.

Система А имеет один квазибинарный и один частично квазибинарный разрезы (рис. 6, пунктирные линии), делящие ее на три подсистемы. Первые две подсистемы характеризуются относительно несложным взаимодействием. Подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnGaInTe}_4$ относится к типу с тройной эвтектикой (e), а подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ – к моновариантному эвтектическому типу. Подсистема $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{In}_2\text{Te}_3-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ может быть рассмотрена как обратимо-взаимная система $\text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{MnIn}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{In}_2\text{Te}_3 + \text{MnGa}_2\text{Te}_4$. Нестабиль-

ность обеих диагоналей этой системы обусловлена наличием β -, γ_1 - и γ_2 -твердых растворов с широкими областями гомогенности. Как правило, в таких системах решающая роль в формировании гетерогенных фазовых полей принадлежит не стехиометрическим составам соединений, а твердым растворам.

Следует отметить, что, согласно [34], γ_2 -фаза состава MnGaInTe_4 плавится конгруэнтно при 1030 К. По характеру заселения атомами кристаллографических позиций она может быть рассмотрена как упорядоченная фаза, т.е. химическое соединение. Учитывая, что эта фаза находится в нонвариантном эвтектическом равновесии с α -фазой на основе $(\text{MnTe}-rt)$ (рис. 6, точка e_4), разрез $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ можно считать частично квазибинарным.

Политермические разрезы

Чтобы проследить за процессами кристаллизации в системе А, рассмотрим некоторые политермические разрезы в контексте с рис. 4 и 6.

Разрез $\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации β - и γ_2 -фаз и пересекает фазовые поля β , $\beta + \gamma_2$ и γ_2 в субсолидусе. Из рис. 6 видно, что в интервале 0–75 мол. % MnIn_2Te_4 из жидкости первично кристаллизуется β -фаза, а в области, более богатой MnIn_2Te_4 , – γ_2 -фаза. В интервалах ~0–55 и 73–100 мол. % MnIn_2Te_4 эти процессы завершаются образованием гомогенных β - и γ_2 -фаз соответственно. В точ-

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе А

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, К	Состав, мол. %	
			MnTe	In ₂ Te ₃
D_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 (\text{MnGa}_2\text{Te}_4)$	1083	50	–
D_2	$L \leftrightarrow \gamma_2 (\text{MnIn}_2\text{Te}_4)$	1022	50	50
D_3	$L \leftrightarrow \gamma_2 (\text{MnGaInTe}_4)$	1030	50	25
p_1	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \beta$	1070	28	–
p_2	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta$	970	18	82
M_1	$L \leftrightarrow \beta$	1050	15	–
M_2	$L \leftrightarrow \gamma_2$	1005	50	45
e_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \alpha$	1060	58	–
e_2	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1015	55	45
e_3	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012	50	13
e_4	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1018	64	18
e_5	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \alpha$	1310	68	16
U	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2 + \beta$	995	38	30
E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$	997	55	10

ке пересечения кривых ликвидуса происходит эвтектическая кристаллизация $L \leftrightarrow \beta + \gamma_2$, по завершении которой система переходит в двухфазное состояние $\beta + \gamma_2$.

Разрез $MnGa_2Te_4-In_2Te_3$ (рис. 8). По этому разрезу из расплава первично кристаллизуются γ_1 - (в интервале 0–25 мол. % In_2Te_3) и β -фазы. В интервалах 0–10 и 50–100 мол. % In_2Te_3 эти процессы завершаются образованием гомогенных γ_1 - и β -фаз соответственно. В интервале составов 10–50 мол. % In_2Te_3 ниже ликвидуса (слева направо) кристаллизация протекает по моновариантным перитектической (p_1U) и эвтектическим (e_3U, UK) реакциям. Эти процессы приводят к образованию трехфазных полей $L + \gamma_1 + \gamma_2, L + \beta + \gamma_1, L + \beta + \gamma_2$ соответственно. Короткая горизонтальная линия при 995 К отражает переходную (U) реакцию. Завершение кристаллизации по указанным моновариантным эвтектическим схемам приводит к образованию в субсолидусе двухфазных полей $\gamma_1 + \gamma_2$ и $\beta + \gamma_2$, а по переходной реакции – трехфазной области $\beta + \gamma_1 + \gamma_2$.

Разрез $MnTe-GaInTe_3$ (рис. 9). Ликвидус состоит из четырех кривых. В области, богатой $MnTe$ (>90 мол. %), из расплава кристаллизуется $Mn-ht$, а в интервале 57–90 мол. % $MnTe$ – твердые растворы на основе различных модификаций монотеллурида марганца. Образование этих твердых растворов сопровождается понижением температур полиморфных переходов $MnTe$ и установлением метатектических равновесий. Как отмечено выше, участок 50–100 мол. % $MnTe$ данного сечения ниже ~1400 К можно рассматривать как квазибинарную систему эвтектического типа. Эвтектика (e_4) кристаллизуется при 1018 К. Процессы кристаллизации в области составов 0–50 мол. % $MnTe$ качественно аналогичны таковым на рис. 7 и отражают образование в системе широких областей гомогенности β - и γ_2 -фаз.

Сечение $(MnTe)_{0.25}(Ga_2Te_3)_{0.75}-In_2Te_3$ (рис. 10) полностью находится в пределах области первичной кристаллизации и гомогенности β -фазы (рис. 6). По этому сечению из расплава кристаллизуется β -фаза, которая образует непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Период решетки β -фазы практически линейно меняется с составом.

Электропроводность $MnGaInTe_4$ на переменном токе

На рис. 11 приведены кривые зависимости проводимости $MnGaInTe_4$ от частоты при различных температурах. Видно, что в интервале частот $2 \times 10^2-10^6$ Гц с увеличением частоты электропроводность растет по закону

Таблица 4. Моновариантные равновесия в системе А

Кривая на рис. 5	Равновесие	Температурный интервал, К
e_1E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$	1060–997
e_3E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012–997
e_4E	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–997
e_2e_5	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1015–995
e_4e_5	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	1018–995
e_3U	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	1012–995
p_1U	$L \leftrightarrow \beta + \gamma_1$	1070–995
UK	$L \leftrightarrow \beta + \gamma_2$	995–980
Kp_2	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta$	980–970

$$\sigma \sim f^S \quad (0.1 \leq S \leq 1.0). \quad (1)$$

В указанном интервале частот при температуре 295.6 К показатель степени (S) принимает значения в интервале 0.10–0.79, а при 363 К изменяется в интервале 0.05–0.65. Согласно [49], в кристаллических и аморфных полупроводниках зависимость изменения электропроводности от частоты подчиняется закономерности $\sigma(\omega) \sim \omega^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$). Следовательно, можно предположить, что в кристаллах $MnGaInTe_4$ существует прыжковый механизм проводимости.

В работе [49] на основе дебаевского анализа теоретически исследованы частотная и температурная зависимости проводимости и получены следующие уравнения:

$$\sigma(\omega)_T \sim \omega \left\{ \ln \left(\frac{v_f}{\omega} \right) \right\}^4 \sim \omega^S, \quad S \leq 1, \quad (2)$$

$$(\sigma(T))_\omega \sim T^{-1} \exp \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (3)$$

где v_f – частота фонона, T_0 – характеристическая температура. Согласно (3), температурная зависимость электропроводности в масштабе $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ при $T > T_0$ должна изменяться линейно. На рис. 12 приведена экспериментальная зависимость $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ при 10^5 Гц, из которой видно, что зависимость прямолинейная и соответствует прыжковому механизму проводимости.

На рис. 13 приведены температурные зависимости электропроводности кристаллов $MnGaInTe_4$ на переменном токе при различных значениях частоты. Видно, что при высокой частоте

(10^6 Гц) (кривая 4) на зависимости $\lg \sigma$ от $\frac{10^3}{T}$ является один линейный участок. По склону этой зависимости определена энергия активации, равная 0.22 эВ.

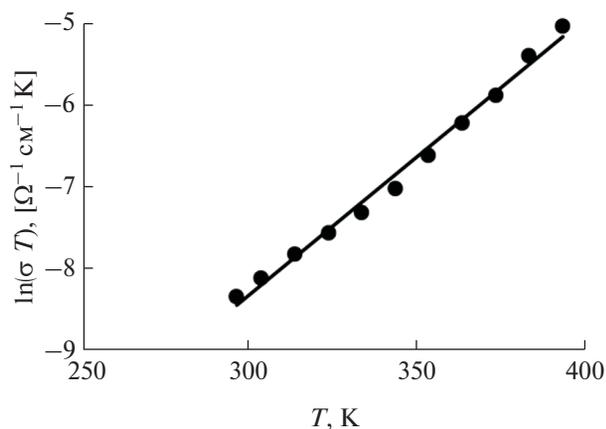


Рис. 12. Зависимость $\ln(\sigma T) \sim f(T)$ для кристаллов MnGaInTe_4 при 10^5 Гц.

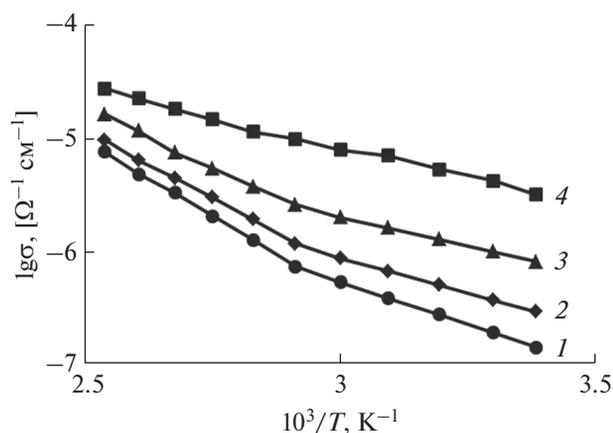


Рис. 13. Температурная зависимость электропроводности для кристаллов MnGaInTe_4 на переменном токе при различных значениях частоты f , Гц: 1 – 10^3 , 2 – 10^4 , 3 – 10^5 , 4 – 10^6 .

В интервале частот 10^3 – 10^5 Гц (кривые 1–3) зависимость $\lg\sigma \sim \frac{10^3}{T}$ состоит из двух частей с различными наклонами. На основе этих зависимостей определены энергии активации, значения которых в низкотемпературной области изменяются в интервале 0.31–0.22 эВ, а в высокотемпературной области – в интервале 0.55–0.43 эВ. Эти значения энергии активации являются функциями частоты. Зависимость энергии активации от частоты можно объяснить с помощью прыжкового механизма [49]. В работе [34] показано, что в кристаллах MnGaInTe_4 температурная зависимость электропроводности обладает активационным характером. Согласно структурным данным [34] (рис. 2), образование дефектов в MnGaInTe_4 происходит в результате взаимозамещения кати-

онов (Mn_{In} и In_{Mn}) и, возможно, из-за нарушения периодического расположения стехиометрических пустот. Таким образом, в соединении MnGaInTe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов ДТА и РФА впервые получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в квазитройной системе MnTe – Ga_2Te_3 – In_2Te_3 . Построены проекция поверхности ликвидуса, некоторые политермические сечения и изотермическое сечение при 800 К фазовой диаграммы. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из пяти полей первичной кристаллизации. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов по разрезу MnGa_2Te_4 – MnIn_2Te_4 (γ_1 , γ_2), а также вдоль боковой системы Ga_2Te_3 – In_2Te_3 (β), представляющих практический интерес как потенциальные магнитные материалы. Установлено, что в MnGaInTe_4 при исследуемых температурах (295–363 К) с увеличением частоты электропроводность растет по закону $\sigma \sim f^S$ ($0.1 \leq S \leq 1.0$). Определены энергии активации носителей тока. В соединении MnGaInTe_4 проводимость характеризуется зонно-прыжковым механизмом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyun Jung K., Anand P.T., Eunhee H. et al.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. P. N1800068. <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
2. *Gao M.R., Xu Y.F., Jiang J. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 2986. <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
3. *Chaki S., Chaudhary D., Deshpande M.P.* // *J. Semicond.* 2016. V. 37. P. 051001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/053001>
4. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 691. <https://doi.org/10.1021/ja5084255>

5. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. // Mater. Res. Innovations. 2018. V. 22. P. 278.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
6. Niftiyev N.N., Mamedov F.M., Quseynov V.I., Kurbanov S.Sh. // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 683. [Нифтиев Н.Н., Мамедов Ф.М., Гусейнов В.И., Гурбанов С.Ш. // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. С. 535.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782618060167>
7. Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 438. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
8. Yang J., Zhou Z., Fang J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. P. 222101.
<https://doi.org/10.1063/1.5126233>
9. Hwang Y., Choi J., Ha Y. et al. // Cur. Appl. Phys. 2020. V. 20. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
10. Eremeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V. // Nano Lett. 2018. V. 18. № 10. P. 6521.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03057>
11. Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al. // Nature. 2019. V. 576. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
12. Zhang D., Shi M., Zhu T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. P. 206401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.206401>
13. Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al. // npj Quantum Mater. 2020. V. 5. P. 54.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
14. Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 021105.
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
15. Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Nasonova D.I. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 789. P. 443.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.030>
16. Jahangirli Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 062910.
<https://doi.org/10.1116/1.5122702>
17. Yuan Y., Wang X., Li H. et al. // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 3271. <https://doi.org/>
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
18. Zhou L., Tan Z., Yan D. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 085114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
19. Garrity K.F., Chowdhury S., Tavazza F.M. // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. P. 024207.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207>
20. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. et al. // Nano Lett. 2021. V. 21. P. 2544.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>
21. Swatek P., Wu Y., Wang L.L. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 161109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>
22. Zhu T., Bishop A.J., Zhou T. et al. // Nano Lett. 2021. V. 21. P. 5083.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>
23. Huan S., Wang D., Su H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 192105.
<https://doi.org/10.1063/5.0047438>
24. Wimmer S., Sánchez-Barriga J., Küppers P. et al. // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2102935.
<https://doi.org/10.1002/adma.202102935>
25. Djieutedjeu H., Lopez J.S., Lu R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 9249.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>
26. Djieutedjeu H., Zhou X., Chi H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 6199.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
27. Moroz N.A., Lopez J.S., Djieutedjeu H. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 8570.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
28. Haeuseler H., Srivastava S.K. // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. P. 205.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
29. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
30. Kertman A.V., Ruseikina A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1756. [Кертман А.В., Русейкина А.В. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1544.]
<https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
31. Imamaliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Babanly D.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1762. [Имамалиева С.З., Мехдиева И.Ф., Бабанлы Д.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1550.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110066>
32. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. P. 787.
<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
33. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1747. [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1535.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
34. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. et al. // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 466.
<https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
35. Mammadov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1533. [Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1457.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>
36. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio, 1990. 3875 p.
37. Desai R.R., Lakshminarayana D., Patel P.B. et al. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.003>
38. Mukherjee A.K., Dhawan U., Kundra K.D. et al. // Bull. Mater. Sci. 1980. V. 2. P. 55.
<https://doi.org/10.1007/BF02748535>
39. Mammadov F.M. // New Mater. Compoun. Applicat. 2021. V. 5. P. 116.
40. Garbato L., Geddo-Lehmann A., Ledda F. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 389. <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAPS.32S3.389/pdf>

41. *Бабаева П.К., Рустамов П.Г., Аждарова Д.С.* // Азерб. хим. журн. 1979. С. 112.
42. *Бабаева П.К., Рустамов П.Г.* // Азерб. хим. журн. 1983. С. 124.
43. *Mammadov F.M.* // Azerb. Chem. J. 2021. № 2. P. 37. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-2-37-41>
44. *Woolley J.C., Lees D.G., Smith B.A.* // J. Less-Common Met. 1959. V. 1. P. 199. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(59\)90027-x](https://doi.org/10.1016/0022-5088(59)90027-x)
45. *Абрикосов Н.Г., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
46. *Range K.-J., Hubner H.-J.* // Z. Naturforsch B. 1976. V. 31. P. 886. <https://doi.org/10.1515/znb-1976-0632>
47. *Cannas M., Garbato A., Garbato L. et al.* // Prog. Cryst. Growth Charact. 1996. V. 32. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(95\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00020-8)
48. *Chevalier P.Y., Fischer E., Marbeuf A.* // Thermochem. Acta. 1993. V. 223. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80119-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U)
49. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 361 с.

**ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 552.3:666.19

МАГНЕТОХИМИЯ И ЭПР АНДЕЗИТА И ГАББРО© 2022 г. Е. Н. Печенкина^а, *, Н. Н. Ефимов^а, П. Н. Васильев^а,
Е. И. Бербекова^а, С. В. Фомичев^а, В. А. Крнев^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Приведены краткие петрохимические характеристики андезита (Уссурийский край) и габбро (Республика Карелия), подробно проанализированы магнитные свойства фракций различного размера методами ЭПР-спектроскопии и статической магнитной восприимчивости в интервале температур 4–300 К в магнитных полях до 5 Тл.

Ключевые слова: петрохимия, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22100403

ВВЕДЕНИЕ

Выбор объектов исследования определялся их генезисом, широким распространением (суммарное содержание андезита и габбро составляет примерно половину всех магматических пород), а также значительными различиями в химическом и минеральном составе. Андезит – вулканическая порода, которая сформировалась в результате быстрой кристаллизации магматического расплава на земной поверхности [1]. Габбро является plutonicкой породой, формирование которой происходило в условиях значительной или умеренной глубинности, обеспечивающей относительную длительность кристаллизации магмы в земной коре [2]. Магнитные свойства обеих пород определяются входящими в их состав оксидами железа (FeO и Fe₂O₃), титана (TiO₂) и отчасти марганца. Габбро содержит в 2.2 раза больше железа и в 2.5 раза меньше титана, чем андезит.

Подробная характеристика горных пород с точки зрения их магнитных свойств позволяет предложить наиболее перспективные методы их дальнейшего использования для каменного литья или вытягивания непрерывных волокон.

В настоящей работе в качестве способов исследования магнитных свойств выбран метод статической магнитной восприимчивости (измерения в постоянном магнитном поле) [3, 4] и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [5–7]. Метод статической магнитной восприимчивости позволяет напрямую определить магнитные характеристики исследуемых образцов [8] и высказать предположение о распределении магнитных компонент по объему [9, 10]. Однако в результате

таких измерений определяется брутто-эффект всех магнитных компонент, составляющих образец. Метод ЭПР-спектроскопии хорошо дополняет метод статической магнитной восприимчивости, он дает возможность непосредственно обнаружить сигналы поглощения СВЧ-излучения различными парамагнитными ионами: меди(II) [11], марганца(II) [12], железа(III) [13] и др.

Андезит представляет собой среднюю вулканическую породу подотряда нормально- и низкощелочных: $52 \leq \text{SiO}_2 \leq 63$, $1.5 \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 7$ [14]. Химический анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation) в сертифицированном аналитическом центре АО “Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”. Образец андезита содержал (%): SiO₂ 62.8; TiO₂ 1.8; Al₂O₃ 13.5; Fe₂O₃ 2.5; FeO 4.2; MgO 2.5; CaO 4.7; Na₂O 3.0; K₂O 3.9.

Модальный минеральный состав андезита, согласно Петрографическому кодексу РФ [14, 15], может состоять из плагиоклаза (Pl), клино- (Cpx) и орто- (Opx) пироксенов, роговой обманки (Hbl) и стекла. Кроме того, в породе могут присутствовать калиевый и калиево-натриевый полевые шпаты (Fsp) и кварц (Q). Клинопироксены (Cpx) являются вторым (после Pl) характерным минералом андезитов, которые могут быть представлены авгитом (Aug), диопсид-авгитом (di-Aug) и пиджонитом (Pg). Оpx – обычно гиперстен (Hyp). Редко встречаются энстатит (En) и бронзит (Brn). Обычные составляющие андезита – Hbl и биотит (Bt). Из второстепенных и аксессуарных минера-

лов могут присутствовать оливин (**Ol**), магнетит (**Mt**) и ильменит (**Ilm**). Кварц **Q** в андезитах является редким или случайным минералом. В пустотах более кислых андезитов иногда наблюдаются тридимит (**Trd**) и кристобалит (**Crb**). В различных количественных соотношениях с породообразующими минералами присутствует вулканическое стекло, содержание которого может достигать 95% [16].

Габбро – основная plutоническая порода подотряда нормально-щелочных $45 \leq \text{SiO}_2 \leq 52$, $0.5 \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 5$. Исследуемый образец габбро содержал (%): SiO_2 49.1, TiO_2 0.7, Al_2O_3 13.3, Fe_2O_3 6.5, FeO 8.4, MgO 9.6, CaO 9.7, Na_2O 2.0, K_2O 0.4. Модальный минеральный состав габбро, согласно Петрографическому кодексу РФ [14], может состоять только из Pl и Сrx. Состав Pl обычно меняется от An_{90} до An_{45} . Для оливинового габбро характерны более основные Pl (An_{65-90}) по сравнению с безоливиновыми разновидностями. В таких случаях состав Ol и других темноцветных минералов более магнезиален. Железистость Сrx может изменяться в значительных пределах и в субщелочных железистых титан-авгитах (ti-Aug) может присутствовать до 45–50% ферросилита (**Fs**). Кроме перечисленных минералов, в составе габбро могут присутствовать Орх, Ol и Hbl (до 5% каждого из перечисленных минералов). Из второстепенных и акцессорных минералов могут присутствовать Bt, ti-Mt и Ilm. Количественные соотношения минералов в отдельных разновидностях меняются иногда до полного исчезновения того или иного минерала [17].

Минеральный состав габбро, рассчитанный методом физико-химического моделирования [18, 19], составляет (об. %): Pl 55, Сrx 44, Mt 0.5, Bt 0.2, а андезита – Pl 55, Рх 11, Mt 5, Bt 5, Ilm 2, стекло 22.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭПР-спектры андезита и габбро регистрировали с помощью радиоспектрометра Elexsys-680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота (~9.87 ГГц) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 1 Гс, мощность СВЧ-излучения 2 мВт.

Исследования магнитного поведения андезита и габбро осуществляли с помощью многофункционального комплекса проведения физических измерений PPMS-9 (Quantum Design) с приставкой для измерения магнитных свойств. Измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ проводили в интервале температур 4–300 К в магнитном поле напряженностью 5000 Э, а исследование полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ – при температуре 300 К в магнит-

ных полях напряженностью до $H_{\text{max}} = 5$ Тл (50 кЭ). С целью предотвращения ориентации отдельных гранул образца под действием внешнего магнитного поля образец смачивали минеральным маслом и герметично упаковывали в полиэтиленовые пакетики. Вводили поправку на магнитные свойства прободержателя, полиэтилена и минерального масла.

Объектами исследования были образцы андезита и габбро следующих фракций: $(-0.25...+0.125)$, $(-1.0...+0.25)$ и $(-1.6...+1.0)$, где минус – размер отверстий верхнего сита (мм), плюс – размер отверстий нижнего сита (мм). Для получения порошка с требуемым размером частиц исходную породу измельчали на конусной дробилке ВКМД-6 и рассеивали на стандартных ситах с размерами ячеек (мм): 1.6, 1.0, 0.25, 0.125.

Магнитные свойства исследуемых пород в основном определяются входящими в их состав оксидами железа FeO и Fe_2O_3 . Намагниченность образцов андезита всех фракций в магнитном поле 5000 Э составляла 0.52 Гс $\text{см}^3/\text{г}$ при температуре 300 К, что в ~3 раза превосходит аналогичную величину для габбро (0.15 Гс $\text{см}^3/\text{г}$) (рис. 1). Это указывает на наличие в андезите большего количества фазы, которая находится в упорядоченном состоянии с дальним (ферро- или ферри-) магнитным порядком и температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние выше 300 К. Фазой с дальним магнитным порядком в обеих породах может быть Fe_3O_4 (Mt), который является ферримagnetиком с температурой Кюри 858 К. Факт наличия фазы с дальним магнитным порядком подтверждается результатами анализа состава пород, по которым видно, что в андезите содержание магнетита в 10 раз превосходит содержание Mt в габбро. При понижении температуры от 300 К наблюдается увеличение намагниченности обеих пород, причем для габбро увеличение абсолютных значений намагниченности происходит с большей скоростью, и при 25 К намагниченность в магнитном поле 5000 Э габбро по абсолютной величине сравнивается со значениями намагниченности андезита. При дальнейшем понижении температуры до 4 К намагниченность образцов габбро (~5.5–6.7 Гс $\text{см}^3/\text{г}$ в зависимости от фракции) более чем в 2 раза превосходит аналогичную величину для андезита (~2.5 Гс $\text{см}^3/\text{г}$). Такое магнитное поведение указывает на наличие в габбро парамагнитных ионов, которые не участвуют в образовании фаз с ферро-/ферримagnetным упорядочением и, соответственно, проявляются в измерениях намагниченности как невзаимодействующие/слабовзаимодействующие частицы (парамагнетики или суперпарамагнетики)

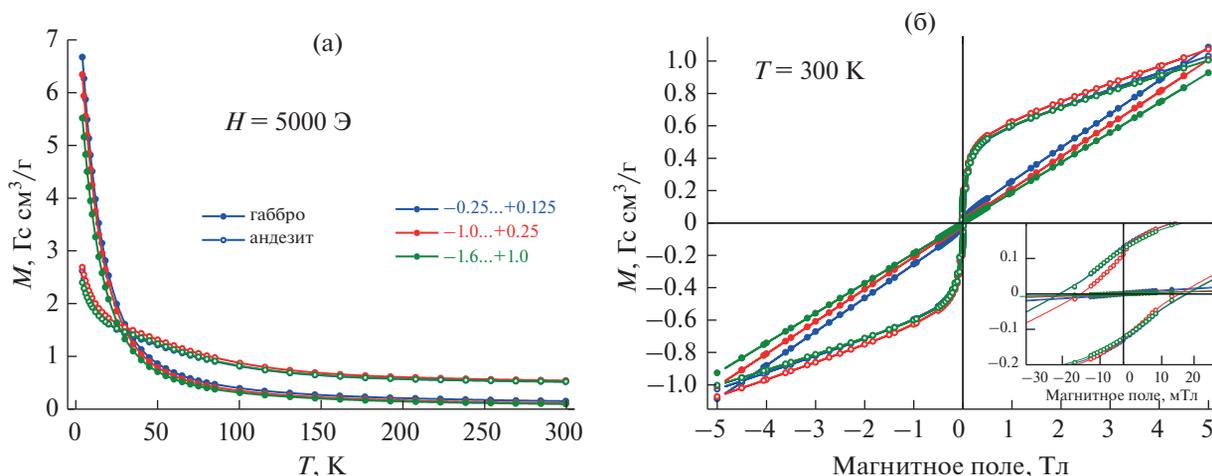


Рис. 1. Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности габбро (закрашенные символы) и андезита (пустые символы) месторождений для разных фракций гранулометрического состава. На вставке – область малых магнитных полей.

и/или антиферромагнетики. Такой вывод подтверждается результатами анализа составов, из которых видно, что для габбро суммарное содержание FeO и Fe_2O_3 более чем в 2 раза превосходит содержание этих оксидов в андезите. Следует отметить, что подобным образом может влиять и присутствие в габбро оксида марганца MnO , в отличие от андезита, в образце которого марганец не обнаружен.

Гранулометрический состав фракций не оказывает существенного влияния на магнитное поведение как андезита, так и габбро при высоких температурах. Влияние на магнитное поведение гранулометрического состава образцов андезита становится заметным по результатам измерений его намагниченности при низких температурах. Намагниченность образцов с меньшим размером гранул ($-0.25...+0.125$) составляет $6.67 \text{ Gs cm}^3/\text{g}$ при температуре 4 К, что заметно превосходит намагниченность фракций с размерами гранул ($-1.0...+0.25$) $6.34 \text{ Gs cm}^3/\text{g}$ и ($-1.6...+1.0$) $5.52 \text{ Gs cm}^3/\text{g}$, это может быть обусловлено предпочтительным распределением магнитной примеси в более мелкой фракции. Последнее, вероятно, связано с увеличением хрупкости пород, содержащих примеси оксидов железа. Вид полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ габбро и андезита существенно различается. Полевые зависимости андезита имеют S-образный вид и демонстрируют гистерезис с величиной коэрцитивной силы ~ 15 мТл (150 Э), что связано с вклидом в намагниченность образцов от содержащейся в них ферро-/ферромагнитной фазы и является подтверждением наличия в образцах заметного количества магнетита и/или металлического железа. При этом зависимости

$M(H)$ габбро практически линейны, что также подтверждает выводы, сделанные на основании анализа температурных зависимостей намагниченности, а именно: парамагнитный характер магнитного поведения этих образцов, отсутствие дальнего магнитного порядка и, как следствие, отсутствие гистерезиса.

Регистрация спектров ЭПР андезита и габбро показала их существенное различие (рис. 2). Вид спектров андезита практически одинаковый для образцов различного фракционного состава и характерен для спектров ферромагнитного резонанса – поглощение наблюдается практически во всем диапазоне магнитных полей ширина линии peak-to-peak $\Delta H_{\text{p-p}} \sim 187$ мТл (1870 Э) с эффективным значением g -фактора ~ 2.14 , что является независимым подтверждением наличия в образцах заметного количества ферро-/ферромагнитной фазы (Mt и/или металлического железа). Известно, что ширина резонансной линии связана со временем релаксации. При ширине сигнала ~ 100 мТл (1000 Э) время релаксации системы составляет $\sim 10^{-10}$ с [20, 21]. Присутствие в образцах не взаимодействующих ионов Fe^{3+} , находящихся в парамагнитном состоянии, подтверждается наличием в спектрах малоинтенсивных сигналов с $g = 4.18$ (рис. 2а).

Вид спектров ЭПР габбро существенно зависит от гранулометрического состава фракций (рис. 2а). Наблюдается влияние размера гранул на вид спектра – уменьшение размеров гранул приводит к существенному уширению спектра от 70 (для состава $-1.6...+1.0$) до 152 мТл (для состава $-0.25...+0.125$). Намагниченность образцов при 4 К в магнитном поле 5000 Э коррелирует с шириной спектра ЭПР и следовательно, интеграль-

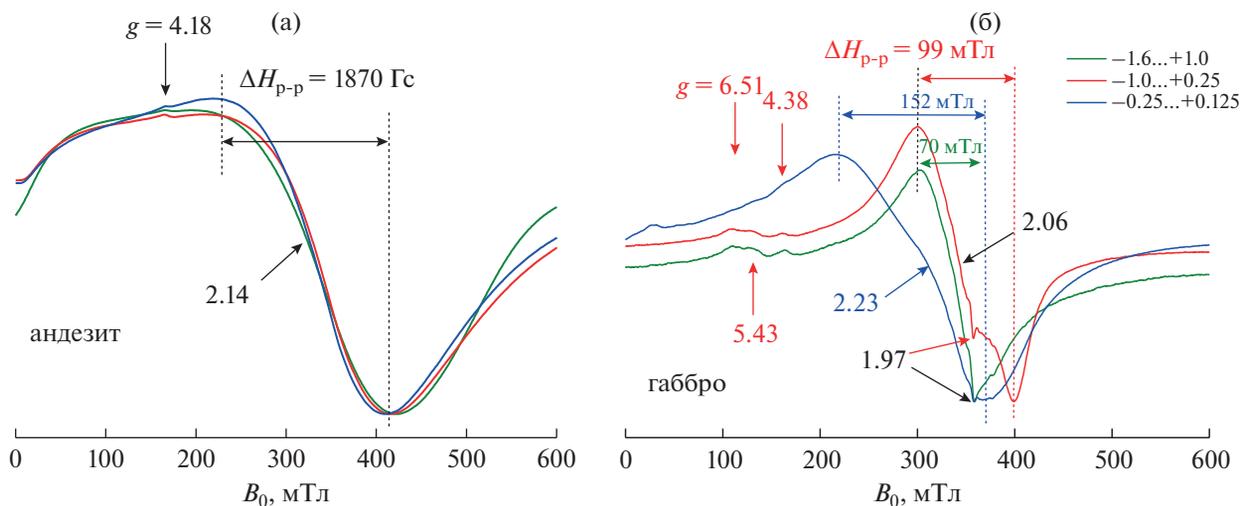


Рис. 2. Спектры ЭПР андезита (а) и габбро (б) месторождений различных фракций (293 К, X-диапазон). Интенсивность спектров нормирована на модуль абсолютного максимального значения.

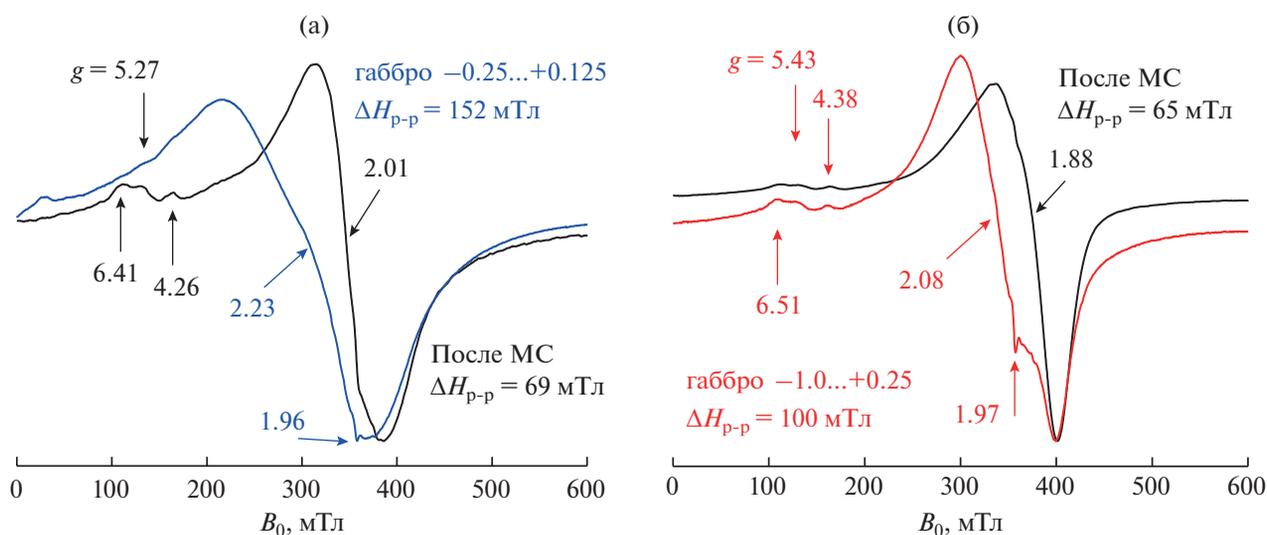


Рис. 3. Спектры ЭПР габбро (–0.25...+0.125) (а, синяя линия) и (–1.0...+0.25) (б, красная линия) до и после (черные линии) магнитной сепарации (293 К, X-диапазон). Интенсивность спектров нормирована на модуль абсолютного максимального значения.

ной интенсивностью сигнала поглощения, которая пропорциональна числу неспаренных электронов в исследуемом образце, что хорошо согласуется с данными магнетохимических исследований, на основании которых был сделан вывод о более высоком содержании ферро-/ферримагнитной фазы во фракции габбро меньшего размера. В спектрах ЭПР габбро отчетливо наблюдаются сигналы с $g = 4–6$, характерные для невзаимодействующих ионов Fe^{3+} . Сигнал с $g = 1.97$, присутствующий в спектрах всех фрак-

ций габбро, отражает наличие в их составе ионов марганца [22].

Существенное различие спектров ЭПР андезита и габбро позволяет проводить их относительную идентификацию при необходимости экспертной оценки по определению породы, из которой был взят образец. Магнитная сепарация широко применяется в процессах разделения магнитных и немагнитных фракций магматических горных пород, имеющих принципиально разное практическое применение [23–25]. ЭПР-спектроскопия

габбро фракции (–0.25...+0.125) показала, что магнитная сепарация позволяет “удалить” ферро/ферримангнитную фракцию, обуславливающую широкий сигнал ферромагнитного резонанса ($\Delta H_{p-p} \sim 152$ мТл), и выделить в явном виде сигналы с $g \sim 4-6$ (рис. 3), характерные для невзаимодействующих ионов Fe^{3+} , которые для фракции большого размера видны без применения магнитной сепарации.

Перечень минералов:

1. Авгит – Aug
2. Биотит – Bt
3. Бронзит – Bsp
4. Гиперстен – Hsp
5. Диопсид – авгит – di-Aug
6. Ильменит – Ilm
7. Калиевый полевой шпат – K-Fsp
8. Кварц – Q
9. Клинопироксен – Cpx
10. Кристобалит – Crb
11. Магнетит – Mt
12. Оливин – Ol
13. Ортопироксены – Opx
14. Пижонит – Pg
15. Плагноклаз – Pl
16. Пироксен – Px
17. Роговая обманка – Hbl
18. Титанит – Tnt
19. Тридимит – Trd

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения магнитных свойств андезита и габбро позволяют дать рекомендации по их модифицированию методами магнитного обогащения с целью расширения областей использования этих пород для получения минеральных волокон, изделий каменного литья и керамических изделий различного назначения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований по теме № 46.4 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов Б.В.* Андезиты Камчатки. М.: Наука, 2008. 364 с.
2. *Кренин В.А., Носкова О.А., Дергачева Н.П. и др.* // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 3. С. 105.
3. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
4. *Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.* Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
5. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
6. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. 349 с.
7. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
8. *Aminov T.G., Busheva E.V., Shabunina G.G. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. №. 10. P. 993. <https://doi.org/10.1134/S0020168520100015>
9. *Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661. [*Aminov T.G., Efimov N.N., Shabunina G.G. et al.* // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 1165.] <https://doi.org/10.1134/S0020168512060027>
10. *Ротов А.В., Якушев И.А., Уголкина Е.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 6. С. 338. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21060050>
11. *Ямбулатов Д.С., Николаевский С.А., Луценко И.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 11. С. 698. <https://doi.org/10.31857/S0132344X20110109>
12. *Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [*Zykina M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 113.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>
13. *Dunaeva E.S., Uspenskaya I.A., Pokholok K.V. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. № 23. P. 3089. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2012.08.004>
14. Петрографический кодекс России / Под ред. Богатикова О.А., Петрова О.В., Морозова А.Ф. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.
15. *Богатиков О.А., Петров О.В., Морозов А.М.* Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 160 с.
16. Минералы (справочник). М.: Наука, 2003. Т. V. Вып. 1. 484 с.
17. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М.: Изд-во КДУ, 2010. 736 с.
18. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.

19. *Buchinskii V.A., Fomichev S.V., Chudnenko K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 854. [*Бычинский В.А., Фомичев С.В., Чудненко К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 925.]
20. *Керрингтон А., Мак-Лечлан.* Магнитный резонанс применение в химии, М.: Мир, 1970.
21. *Ингрэм Дэвид Дж.Е.* Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М.: Мир, 1972. 296 с.
22. *Куска Х., Роджерс М.* ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970.
23. *Drobot N.F., Noskova O.A., Khoroshilov A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. P. 314. [*Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 339.] <https://doi.org/10.1134/S0020168514030042>
24. *Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Баранчиков А.Е. и др.* // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 12. С. 531.
25. *Крнев В.А., Ефимов Н.Н., Васильев П.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1234. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2009010X>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 564.161:542.91:546.882

ВЛИЯНИЕ EuF_3 НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$ © 2022 г. Л. Н. Игнатьева^а, *, Ю. В. Марченко^а, В. А. Машенко^а, А. Г. Мирочник^а,
И. Г. Масленникова^а, В. К. Гончарук^а^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Получено стекло $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3$, допированное EuF_3 с концентрацией допанта от 0.1 до 1 мас. %. Введение EuF_3 до 1 мас. % не оказывает заметного влияния на стеклообразование, термическую и кристаллизационную устойчивость стекла. Показана возможность формирования стеклокерамик при термообработке стекол. Кристаллизация при термической обработке стекол проходит в два этапа с появлением в стеклофазе кристаллических фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 . Присутствие в стекле трифторида европия обеспечивает люминесценцию, интенсивность которой при возрастании содержания EuF_3 от 0.1 до 1 мас. % увеличивается, не выходя на насыщение.

Ключевые слова: оксифторидные стекла, строение, кристаллизация, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X21102407

ВВЕДЕНИЕ

Среди технологически важных оптических материалов фосфатные стекла занимают заметное место. Они обладают низкими линейными индексами рефракции, высоким числом Аббе, пропусканием в инфракрасной и ультрафиолетовой области [1, 2]. Растущая технологическая потребность в новых материалах способствует расширению систем со специфическими характеристиками. К таким системам относятся вызывающие в последние годы интерес смешанные фтороцирконатно-фосфатные составы, которые включают два стеклообразователя, различающихся по составу, строению и особенностям стеклообразования, например, ZrF_4 и NaPO_3 [3]. Первый – основа для получения фтороцирконатных стекол, второй – NaPO_3 – образует фосфатные стекла. Стекла отличаются не только свойствами, при рассмотрении их строения часто используют разные модели: кристаллитную [4, 5] – для описания фтороцирконатных стекол; строение оксидных, в том числе фосфатных стекол, рассматривается в рамках теории непрерывной неупорядоченной сетки [6]. Выполненные исследования таких смешанных стекол [7, 8] показали, что с точки зрения структуры стекла состоят из двух подсистем: фтороцирконатной и фосфатной, это определяет устойчивость стекол к кристаллизации и особенности кристаллизации системы. Кристаллизация наиболее часто начинается во фтороцирконатной

подсистеме с формирования микрокристаллитов стеклообразователя, например BaZrF_6 . В фосфатной подсистеме кристаллизация начинается при температурах почти на 100°C выше с образованием кристаллов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_{2.25}(\text{PO}_4)_3$. Практически важным свойством такой смешанной системы является возможность подбора условий контролируемой кристаллизации для получения оптической нанокерамики [9], в которой нанокристаллы фтороцирконатов могут быть включены в матрицу оксидного стекла. Ценным свойством фтороцирконатных стекол является возможность допирования их редкоземельными элементами (РЗЭ) [10]. В работах [8, 11] показано, что во фтороцирконатно-фосфатной системе также могут формироваться стекла, содержащие ионы РЗЭ. Следует отметить, что оксифторидные стекла, активированные редкоземельными ионами, много лет рассматриваются в качестве представителей оптически активных материалов для создания лазеров, усилителей и конвертеров света [12–14]. В работах [8, 11, 15] выявлено, что введение редкоземельных ионов во фтороцирконатно-фосфатные системы не только позволяет получать стекла с люминесцентными свойствами, но и может приводить к изменению характера кристаллизации стекла, поскольку редкоземельные ионы могут играть роль активаторов кристаллизации. Например, в системе $\text{BaZrF}_6\text{--}\text{NaPO}_3\text{--}\text{ErF}_3$ [15] трифторид эрбия не влияет на стеклообразование

и структуру стекол, но влияет на процесс их кристаллизации.

В настоящей работе изучено фтороцирконатно-фосфатное стекло состава $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, в котором количество допанта изменялось от 0.1 до 1 мас. %. Исследована возможность использования указанного интервала концентрации EuF_3 для формирования оксифторидного стекла. Стекло данного состава является новым, поэтому изучено влияние иона европия на термические, структурные, кристаллизационные и люминесцентные свойства полученных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов использовали натрий фосфорнокислый мета (NaPO_3) марки “ч.” и фторид европия квалификации “х. ч.”. Фториды циркония и бария (ZrF_4 , BaF_2) готовили по методике [16]. Рассчитанные количества реагентов перемешивали и измельчали. Образцы готовили плавлением шихты в платиновом тигле в терморегулируемой печи. Для уменьшения потери фторидов платиновый тигель закрывали платиновой крышкой и дополнительно помещали в другой закрытый платиновый стакан. Шихту (10 г) выдерживали в течение 30 мин при $900-950^\circ\text{C}$. Расплав быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Образцы исследовали без дополнительного отжига.

Наличие кристаллических фаз и определение их состава изучали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Состав кристаллических фаз в образцах, нагретых до температур кристаллизации, устанавливали по рентгенограммам образцов. Пики кристаллических фаз идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF-2 и сравнивали с расчетами параметров решетки, проведенными при помощи программы TOPAS, факторы расхожимости составили: $\text{GOF} = 1.10$, $R_p = 0.035$, $R_{wp} = 0.0452$.

Термические свойства полученных объектов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 (Netzsch) с использованием алюминиевых тиглей в аргонной атмосфере. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Для анализа брали тонкие пластинки массой 10–15 мг. Погрешность измерения температуры не превышала 1°C . Процесс проводили в режимах нагревания, охлаждения и повторного нагрева.

ИК-спектры регистрировали с помощью вакуумного ИК-фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы Bruker методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Bruker Platinum A225 ATR-Einheit с алмазным оптическим элементом в диапазоне $350-4000\text{ см}^{-1}$. Для преобразования в спектры поглощения спектры

НПВО обрабатывали с использованием стандартных программ, входящих в программное обеспечение прибора OPUS.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли с использованием WiTec alpha500 конфокального микроскопа Raman. Для возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 нм, время накопления сигнала 1 с, среднее по 100 спектрам спектральное разрешение 2 см^{-1} . Все измерения выполняли при комнатной температуре.

Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали в области 350–750 нм на спектрометре Shimadzu RF5301 при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе выполненного синтеза получены новые системы, состав которых, термические данные и результаты РФА представлены в табл. 1. Видно, что в стекле $70\% \text{NaPO}_3-30\% \text{BaZrF}_6$ варьирование количества допанта от 0.1 до 1.0 мас. % не влияет на стеклообразование, по данным РФА, при использовании этой загрузочной шихты формируются только стекла.

Присутствие стеклофазы во всех полученных образцах подтверждается наличием стеклопереходов (t_g) на ДСК-кривых, полученных в стадии нагревания обсуждаемых стекол (табл. 1, рис. 1). При этом на значение t_g количественное содержание допанта не влияет. Такой же вывод сделан при изучении термических свойств стекла аналогичного состава, но допированного Er^{3+} [15].

Стекла $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-(0.1-1.0)\text{EuF}_3$ характеризуются хорошей термической устойчивостью и, так же как стекла, допированные ионами эрбия, высокой устойчивостью к кристаллизации. Термическая устойчивость стекол, содержащих 0.1–1.0 мас. % EuF_3 , равна 116° , а устойчивость стекол к кристаллизации – 5.28 для всей изученной серии. В отличие от европийсодержащих стекол, при анализе стекол $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-(0.1-1.0)\text{ErF}_3$ [15] выявлено, что процесс кристаллизации в стекле, допированном Er^{3+} , при различном содержании ErF_3 проходит по-разному. Стекла, содержащие 0.1 и 0.3 мас. % ErF_3 , кристаллизуются в один этап, температуры пиков кристаллизации близки (406 и 407°C), и устойчивость стекол к кристаллизации высока ($\sim 7.8\text{ K}$). Стекла, содержащие ErF_3 от 0.5 до 1.0 мас. %, кристаллизуются в два этапа, и устойчивость этих стекол к кристаллизации существенно меньше, чем у стекол с низким содержанием допанта. Влияние содержания трифторида европия на кристаллизационные свойства стекла того же состава не столь заметно. Все кривые ДСК стекол $70\text{NaPO}_3-30\text{BaZrF}_6-(0.1-1.0)\text{EuF}_3$ характеризуются

Таблица 1. Состав, данные РФА, температуры стеклообразования (t_g), начала кристаллизации (t_x), пиков кристаллизации (t_p), термическая устойчивость (Δt), °С и устойчивость к кристаллизации $S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, К [17] стекол в системе $\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$, все образцы рентгеноаморфные

Состав шихты, мол. %			t_g	t_x	t_p	$\Delta t = t_x - t_g$	S
NaPO_3	BaZrF_6	EuF_3 (мас. %)					
70	30	0.1	254	370	394, 409	116	5.28
70	30	0.3					
70	30	0.5	254	366	392, 409	116	5.28
70	30	0.7					
70	30	0.9					
70	30	1.0	254	369	392, 409	116	5.28

ются наличием двух особенностей – пиков при 392 и 409°С, связанных, по данным РФА, с появлением кристаллических фаз в стекле. Иными словами, все стекла $70\text{BaZrF}_6\text{--}30\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$ кристаллизуются в два этапа, и температуры пиков кристаллизации в области концентраций 0.1–1.0 мас. % EuF_3 очень близки.

На рис. 2 показаны дифрактограммы стекла $70\text{NaPO}_3\text{--}30\text{BaZrF}_6\text{--}0.5\text{EuF}_3$, прогретого до температур начала кристаллизации (367°С) и пиков кристаллизации (392 и 409°С).

Как видно из рис. 2, на фоне сохранения стеклофазы (присутствие гало) при названных температурах зафиксировано появление кристаллических рефлексов. Появление кристаллических рефлексов не выявлено при температуре, соответствующей началу кристаллизации на кривой ДСК. Это обуслов-

лено тем, что начало кристаллизации связано со способностью иона РЗЭ формировать в стекле нанокристаллиты [9, 11–18], обеспечивая появление центров зарождения кристаллизации, которые не фиксируются методом РФА. При дальнейшем прогреве начинается кристаллизация, которая характеризуется появлением фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 (табл. 2). При этом стеклофаза сохраняется в системе, т.е. в системе формируется стеклокерамика [9].

ИК-спектры изученных образцов показаны на рис. 3. Сложность спектров стекол состава $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}x\text{EuF}_3$ ($x = 0.1\text{--}1.0$ мас. %) обусловлена наложением полос, характеризующих колебания фосфатных и фтороцирконатных полиэдров, формирующих, как выявлено ранее [7, 15], структурную сетку стекол данного типа. Область спек-

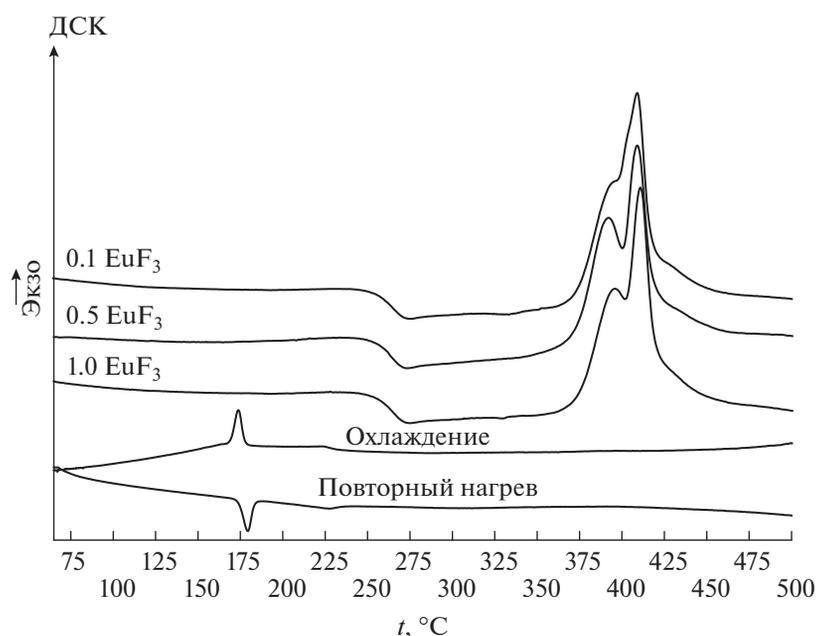


Рис. 1. ДСК-кривые стекол $30\text{BaZrF}_6\text{--}70\text{NaPO}_3\text{--}(0.1\text{--}1.0)\text{EuF}_3$.

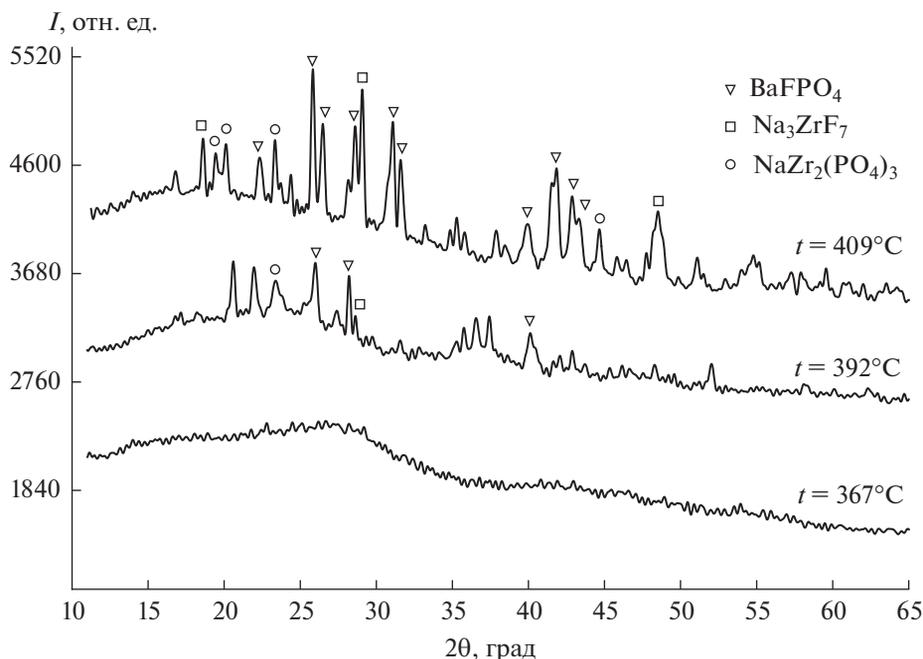


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученные после термообработки исходного стекла $70\text{NaPO}_3\text{-}30\text{BaZrF}_6\text{-}0.5\text{EuF}_3$ при температурах 367, 392 и 409°C .

тра $1300\text{--}700\text{ см}^{-1}$ занимают полосы, характеризующие колебания фосфатных полиэдров [18]. Полосы при 1190 и 1098 см^{-1} соответствуют $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$ и симметричным валентным колебаниям тетраэдра PO_4^{3-} (ионная группа $\text{P}-\text{O}^-$) соответственно, полосы при 909 и 762 см^{-1} отвечают колебаниям мостиковых связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, а полоса при 1018 см^{-1} — деформационным колебаниям $\text{O}=\text{P}-\text{O}$. В работе [19] показано, что фосфатная группа в стеклах может иметь две мостиковые кислородные связи ($\text{P}-\text{O}-\text{P}$) и две немостиковые связи, такие как $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}^-$. Ниже 600 см^{-1} в ИК-спектрах фтороцирконатных стекол присут-

ствуют полосы, характеризующие колебания фтороцирконатных полиэдров [20]. В соответствии с анализом, сделанным в работе [15], можно полагать, что колебания фтороцирконатного полиэдра характеризует полоса при 463 см^{-1} , а в полосу при 523 см^{-1} вносят вклад колебания фтороцирконатной группировки и деформационные колебания фосфатного полиэдра. Анализ ИК-спектров образцов в системе $30\text{BaZrF}_6\text{-}70\text{NaPO}_3\text{-}x\text{EuF}_3$ ($x = 0.5\text{--}1.0$ мас. %), показал отсутствие изменений частот и соотношения интенсивностей полос при изменении содержания трифторида европия в системе. Данный факт связан с малым

Таблица 2. Параметры решетки кристаллических фаз, идентифицированные в стеклах при термообработке, в скобках представлены параметры решетки, рассчитанные с помощью программы TOPAS

Соединение	Решетка	<i>a</i>	<i>b</i>	χ	α	β	γ
BaFPO_3 [00-033-0146(I)]*	Моноклинная (моноклинная)	17.466 (17.502)	14.572 (14.560)	5.654 (5.649)	90.0 (90.0)	90.0 (90.6)	90.0 (90.0)
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [00-033-1312(*)]*	Ромбоэдрическая с гексагональной сингонией (ромбоэдрическая с гексагональной сингонией)	8.805 (8.792)	8.805 (8.792)	22.757 (22.771)	90.0 (90.0)	120.0 (120.0)	90.0 (90.0)
Na_3ZrF_7 [01-074-0808(C)]*	Тетрагональная (тетрагональная)	5.310 (5.338)	5.310 (5.338)	10.500 (10.487)	90.0 (90.0)	90.0 (90.0)	90.0 (90.0)

* Рентгенографические карточки.

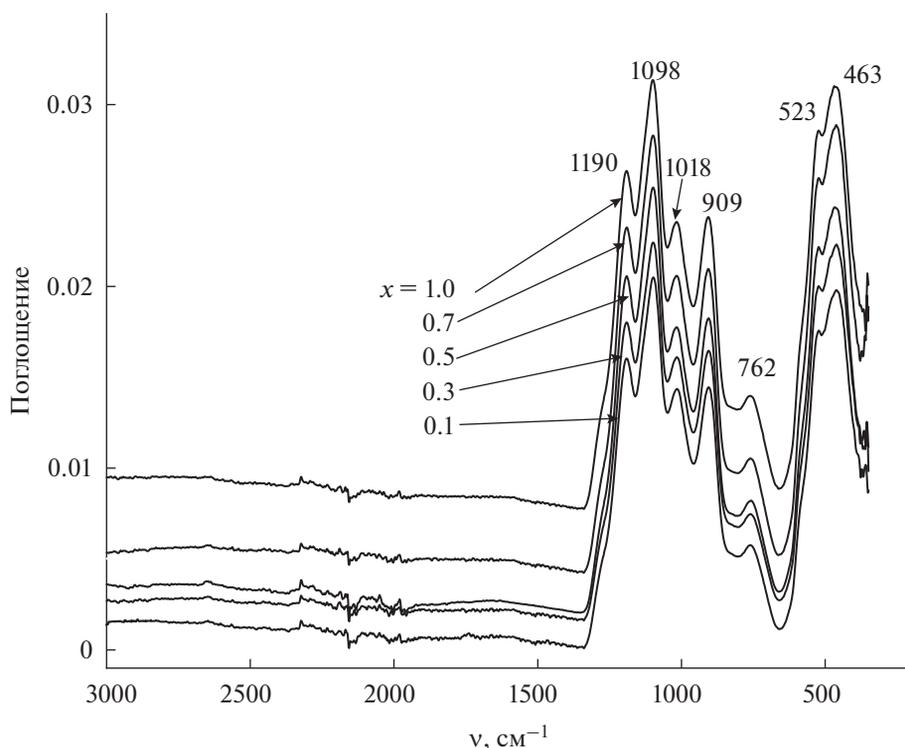


Рис. 3. ИК-спектры образцов в системе $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$ ($x = 0.1-1.0$ мас. %).

содержание допанта, которое не может привести к заметным изменениям в строении стекол.

В соответствии со сделанным выводом ожидалось сходство спектров комбинационного рассеяния обсуждаемых стекол. Однако при регистрации спектров комбинационного рассеяния при использовании для возбуждения лазера с длиной волны 532 нм (рис. 4) наблюдались полосы в области $1400-2800\text{ см}^{-1}$, причем настолько интенсивные, что на их фоне было трудно выделить полосы в области ниже 1200 см^{-1} , характеризующие колебания фосфатных и фтороцирконатных полиэдров. На основании результатов выполненных ранее исследований стекол, допированных ионами редкоземельных элементов, в том числе европия [20, 21], можно предположить, что в данном случае мы имеем дело не с чистым спектром комбинационного рассеяния, а со спектром неупругого рассеяния света (НРС), и выявленные особенности обусловлены преимущественным вкладом фотолюминесценции редкоземельного иона (Eu^{3+}) в спектры НРС (рис. 4). Следовательно, при возбуждении рассеяния лазером с длиной волны $\lambda_0 = 532\text{ нм}$ зафиксированы полосы, связанные с вкладом фотолюминесценции европия в спектр неупругого рассеяния света. Подтверждением сделанного предположения является заметное увеличение интенсивности этих полос при увеличении содержания EuF_3 в стекле.

Согласно пересчету, эти полосы соответствуют уровням эмиссии 578, 587, 590, 612 нм. На диаграмме энергетических уровней $\text{Eu}(\text{III})$, как известно [22], выявлены именно такие переходы: $580\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $590\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $612\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Убедительным подтверждением вывода, сделанного на основании изучения спектров комбинационного рассеяния стекол $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-(0.1-1.0)\text{EuF}_3$, являются результаты анализа спектров люминесценции обсуждаемых образцов (рис. 5).

Особенностью представленных на рис. 5 спектров люминесценции является наличие интенсивных полос в области 570–670 нм. Эти полосы характерны для спектров люминесценции европийсодержащих стекол и соединений [11, 14, 22, 23] и соответствуют уровням эмиссии 578, 590, 612, 618 и 652 нм и соответствующим переходам: $580\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $590\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $612\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $652\text{ нм} - {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

Анализ спектров люминесценции показывает возрастание интенсивности полос люминесценции при увеличении содержания трифторида европия в стекле состава $70\text{NaPO}_3-30\text{BaZrF}_6-x\text{EuF}_3$, $x = 0.1-1.0$ мас. %. Ранее аналогичное исследование было проведено для стекла того же состава, допированного Er^{3+} [15]. Изучение влия-

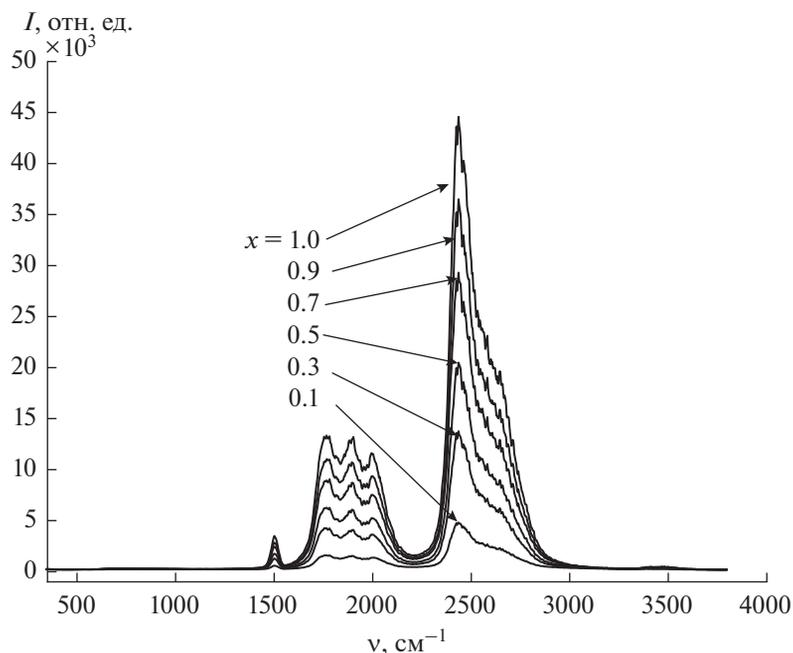


Рис. 4. ИРС-спектры стекол в системе $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-(0.1-1.0)\text{EuF}_3$.

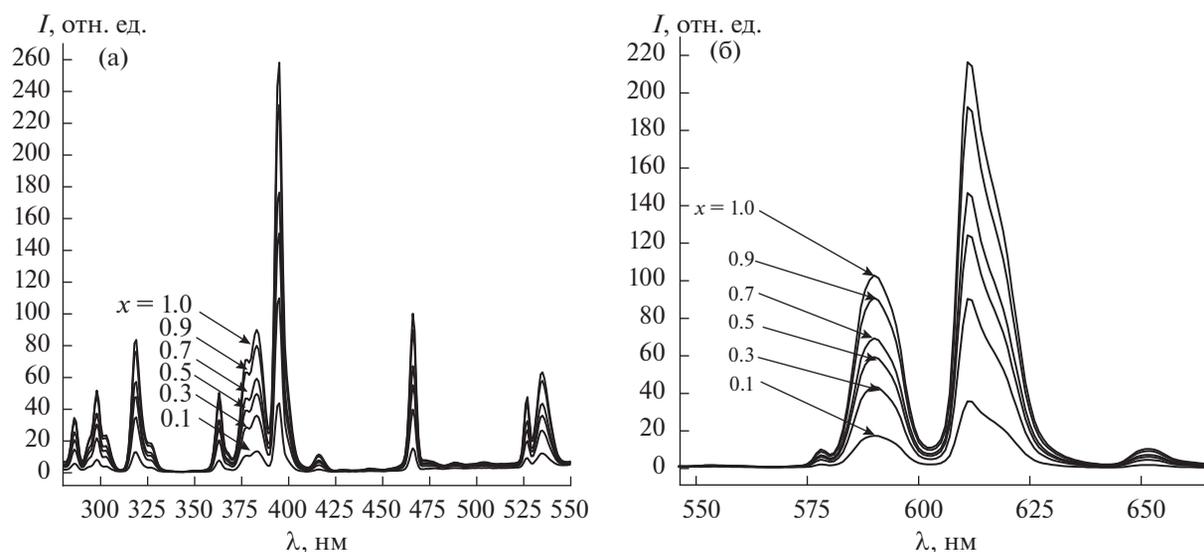


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) стекол в системе $70\text{NaPO}_3-30\text{BaZrF}_6-x\text{EuF}_3$, $x = 0.5-1.0$ мас. %.

ния трифторида эрбия в стекле на интенсивность люминесценции показало, что максимальными значениями обладает стекло с 0.5 мас. % ErF_3 , большее содержание ErF_3 не приводит к увеличению интенсивности. В случае Eu^{3+} в качестве допанта эффект насыщения не выявлен.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 6, показывают увеличение интенсивности

полосы люминесценции 612 нм (электродипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона европия, на который приходится наибольшая доля энергии излучения) при увеличении содержания в стекле EuF_3 в диапазоне концентраций от 0.1 до 1.0 мас. %. Как известно, на интенсивность люминесценции твердых образцов лантанидных соединений влияет много факторов: симметрия окружения люми-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены стекла в системе $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, в которой содержание EuF_3 изменялось от 0.1 до 1 мас. %. Показана возможность получения стеклокерамики при термообработке стекол данного типа.

Ионы европия в обсуждаемой системе при содержании EuF_3 от 0.1 до 1.0 мас. % не оказывают заметного влияния на стеклообразование, термическую и кристаллизационную устойчивость стекла. Кристаллизация при термической обработке стекол проходит в два этапа с появлением в стеклофазе кристаллических фаз Na_3ZrF_7 , $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_3$ и BaFPO_3 .

Присутствие в системе трифторида европия обеспечивает люминесцентные свойства стекол. Интенсивность люминесценции при увеличении содержания EuF_3 от 0.1 до 1.0 мас. % возрастает, не выходя на насыщение.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук. А.В. Герасименко за помощь при расчетах параметров решетки, проводимых по программе TOPAS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана граном РФФИ, проект № 20-03-00092.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar K.K., Jayasankar C.K. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1074. P. 496. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.022>
2. Wagh R.T., Donke H.R., Oskam K.D. et al. // Sci. 1999. V. 283. P. 663. <https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663>
3. Maslennikova I.G., Goncharuk V.K., Kavun V.Ya. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 12. P. 2480. [Масленникова И.Г., Гончарук В.К., Кавун В.Я. и др. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1292.] <https://doi.org/10.1134/S1070363219120247>
4. Porai-Koshits E.A. // J. Non. Cryst. Solids. 1990. V. 123. № 1–3. P. 13. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90767-G](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90767-G)
5. Лебедев А.А. Полиморфизм и закалка стекла // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2. С. 1.
6. Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 10. P. 3841. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>

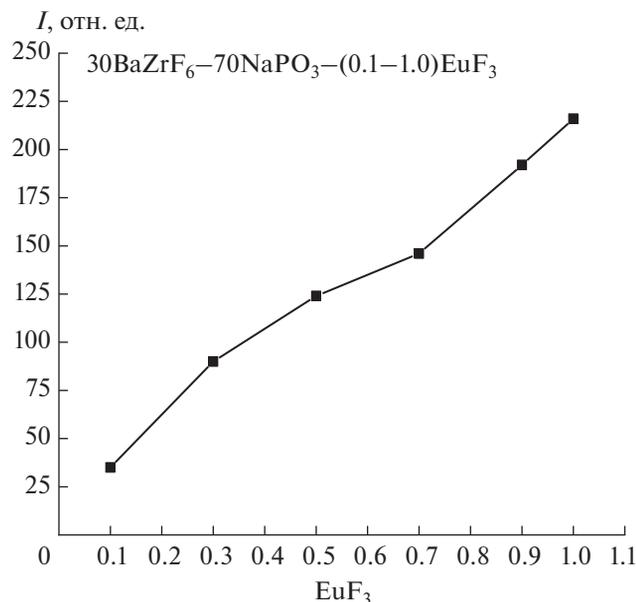


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции от содержания EuF_3 в стекле $70\text{NaPO}_3-30\text{BaZrF}_6-x\text{EuF}_3$.

несцентного центра, взаимное расположение уровней европия и лигандов, от которого зависит эффективность антенного эффекта, часто даже форма и размер микрокристаллов. В отличие от сильноразбавленных растворов, в которых в определенных диапазонах концентраций действительно выполняется линейная зависимость Ламберта–Бугера, для твердых образцов, каковыми являются стекла, зависимость часто выходит на плато из-за концентрационного тушения. Однако в нашем случае, в отличие от ErF_3 , как видно из данных рис. 6, интенсивность люминесценции в целом растет с увеличением содержания иона европия в исследуемом диапазоне концентраций, не выходя на насыщение. По-видимому, это связано с более низкой плотностью энергетических уровней Eu^{3+} по сравнению с Er^{3+} . Как известно [24], высокая плотность энергетических уровней Er^{3+} обуславливает высокую эффективность диссипации энергии электронного возбуждения, и это приводит к высокой концентрационной зависимости люминесценции в эрбийсодержащих стеклах. Заметим, что представленная на рис. 6 зависимость не описывается одним линейным уравнением. Обоснованное объяснение такой зависимости требует изучения не только стекол $30\text{BaZrF}_6-70\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, но стекол в системе $\text{BaZrF}_6-\text{NaPO}_3-x\text{EuF}_3$, результаты исследования которой будут представлены в последующей работе.

7. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2020. V. 548. P. 120329. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2020.120329>
8. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 431. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2015.05.011>
9. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
10. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Мусеева Л.В. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 14. С. 678.
11. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2017.10.018>
12. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132. P. 1012. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
13. Rault Y., Adam J.Z., Smektala F., Lucas J. // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00425-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00425-0)
14. Wang B., Li D.S., Shen L.F. et al. // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 4. P. 1749. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001749>
15. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 572. P. 121105. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2021.121105>
16. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Stepanov S.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 170. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90104-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90104-X)
17. Saad M., Poulain M. // Mater. Sci. Forum. 1987. V. 19–20. P. 11. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>
18. Sudarsan V., Mishra R., Kulshreshtha S.K. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 342. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2004.07.014>
19. Osaka A., Takahashi K., Ikeda M. // J. Mater. Sci. Lett. 1984. V. 3. P. 36.
20. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Merkulov E.B. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 3248. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2012.09.002>
21. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 450. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystal.2016.08.004>
22. Dwivedi Y., Rai Anita, Rai S.B. // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 629. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.01.007>
23. Chen D., Wang Y., Yu Y. et al. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 18943. <https://doi.org/10.1021/jp808061x>
24. Золн В.Ф., Коренева Л.Г. // Редкоземельный зонд в химии и биологии М.: Наука, 1980. 350 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31:544.774.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЯ НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ© 2022 г. Е. А. Страумал^а, *, И. О. Гожилова^а, С. Ю. Котцов^б, С. А. Лермонтов^а^аИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, 142432 Россия^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lenochka.chg@gmail.com

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Аэрогели оксида алюминия получены из хлорида алюминия гексагидрата с использованием оксида пропилен в качестве гелирующего агента с последующей сверхкритической сушкой в CO₂. Для получения лиогелей использованы золи различной концентрации: от 0.063 до 0.567 моль/л. С уменьшением концентрации золя продолжительность гелирования увеличивалась и составляла от 2 до 25 мин, а удельная поверхность аэрогелей практически не менялась и составляла от 335 до 406 м²/г. При этом образцы, полученные из золь с более высокой концентрацией, имели большее количество макропор. Микроструктура образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии, она практически не изменялась в зависимости от концентрации золя. Все образцы демонстрировали аморфную структуру при исследовании методом рентгенофазового анализа. Концентрационный предел гелирования составил 0.251 моль/л.

Ключевые слова: золь-гель синтез, аэрогели, продолжительность гелирования

DOI: 10.31857/S0044457X22100208

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный оксид алюминия имеет целый ряд полезных свойств: контролируемую пористость, большую удельную поверхность, высокую химическую и термическую стабильность, коррозионную устойчивость, а также биосовместимость [1–3]. Благодаря комплексу этих свойств материалы на основе оксида алюминия в настоящее время находят широкое применение в различных областях. Они используются как фильтрующие элементы для коррозионно-активных газов при высокой температуре, для расплавленных металлов, в качестве костных имплантов, биореакторов, катализаторов и их носителей [4–6]. Оксидгидроксиды алюминия также находят широкое применение. Так, материалы на основе бемита с модифицированной поверхностью могут быть использованы для сорбции тяжелых металлов, например, Ni(II) [7, 8].

Одними из наиболее перспективных наноразмерных материалов на основе оксида и оксидгидроксида алюминия являются аэрогели. Аэрогели — это твердые мезопористые материалы, обладающие комплексом уникальных свойств: высокими удельной поверхностью и пористостью, низкой плотностью, а также низкой тепло- и звукопроводностью. Благодаря сочетанию таких свойств

аэрогели широко применяются в различных областях, например, в качестве теплоизоляторов, ловушек для космической пыли, сорбентов для сверхкритической флюидной хроматографии [9–11].

Обычно аэрогели получают методом низкотемпературного золь-гель синтеза с последующей сверхкритической сушкой. Ранее показано, что, изменяя параметры золь-гель синтеза (химическую природу растворителя и гелирующего агента, состав прекурсора), можно в широких пределах менять структуру получаемого аэрогеля, а именно: размер и форму частиц, составляющих каркас геля, его удельную площадь поверхности и т.д. [12–18]. Кроме того, модифицируя поверхность полученного аэрогеля, можно придавать ему дополнительные каталитические свойства. Например, аэрогель Al₂O₃, допированный металлическими Pt или Pd, может быть использован в качестве катализатора в реакции окисления метанола [19] и в процессе восстановления нитробензола до анилина [20]. Ранее показано [17], что нанесение сульфатных групп на поверхность аэрогеля придает последнему суперкислотные свойства.

Очевидно, что концентрация прекурсора и гелирующего агента в исходном золе должна напрямую влиять на свойства получаемого геля. Тем не менее не удалось найти работы, посвященные де-

Таблица 1. Количество реагентов для приготовления зольей различной концентрации, $V_{\text{solv}} = 6.6$ мл

Образец	C_{rel}	$m(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, г	$V_{\text{оп}}$, мл
S-0.9	0.9	0.9	2.808
S-0.8	0.8	0.8	2.496
S-0.7	0.7	0.7	2.184
S-0.6	0.6	0.6	1.872
S-0.5	0.5	0.5	1.56
S-0.4	0.4	0.4	1.248
S-0.3	0.3	0.3	0.936
S-0.2	0.2	0.2	0.624
S-0.1	0.1	0.1	0.312

Примечание. C_{rel} – относительная концентрация, V_{solv} – объем растворителя, $V_{\text{оп}}$ – объем оксида пропиленна.

тальному изучению концентрации исходного золя на основные характеристики получаемых аэрогелей Al_2O_3 .

Цель работы – исследование влияния концентрации исходного золя на основные характеристики получаемых аэрогелей, а также установление минимальной концентрации золя, необходимой для формирования геля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метанол (99.8%, Acros), пропиленоксид (99.5%, Acros), гексагидрат хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Acros), *трет*-бутилметиловый эфир (МТБЭ, 99%, Acros) использовали без дополнительной очистки.

Получение лиогелей Al_2O_3 . За основу для синтеза лиогелей оксида алюминия принята стандартная методика, описанная в работе [21], согласно которой для приготовления геля оксида алюминия необходимо 1 г гексагидрата хлорида алюминия растворить в 6.6 мл выбранного растворителя (например, метанола), а затем добавить 3.12 мл оксида пропиленна в качестве гелирующего агента.

Готовили гели оксида алюминия с различной концентрацией исходного золя. Количество соли ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и оксида пропиленна брали с коэффициентом от 0.9 до 0.1 по сравнению со стандартной методикой. При этом соотношение Al/пропиленоксид сохраняли постоянным, как в исходной методике. Количество реагентов для приготовления золя в зависимости от концентрации представлено в табл. 1. Относительную концентрацию (C_{rel}) рассчитывали как отношение

концентрации использованного золя к концентрации золя по стандартной методике.

Полученные золи помещали в герметичные полипропиленовые контейнеры. После образования геля образцы оставляли при комнатной температуре на 1 сут для старения. Затем полученные гели промывали МТБЭ 5 раз, заменяя растворитель каждые сутки для удаления непрореагировавших веществ и побочных продуктов реакции, и затем сушили в CO_2 в сверхкритических условиях.

Сверхкритическая сушка. Сверхкритическую сушку в CO_2 проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления для CO_2 Supercritical 24 (SSI, США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, США). Образцы гелей промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим CO_2 в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного, автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методы анализа. Удельную площадь поверхности аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор АТХ 06 Катакон, Россия) с применением модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 5 точкам. Измерения полных изотерм адсорбции–десорбции проводили для образцов с использованием того же прибора по 28 точкам в диапазоне парциальных давлений азота $p/p_0 = 0.05–0.98$. Перед измерениями осуществляли дегазацию образцов в токе сухого азота (1 атм) при 120°C в течение 60 мин.

Плотность и усадку образцов оценивали геометрически по отношению массы к объему и объема образца после усадки к исходному объему геля соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) при скорости вращения гониометра 5 град./мин.

Величину pH зольей измеряли с помощью стеклянного электрода на анализаторе жидкостей Эксперт-001.

Для визуализации микроструктуры образца использовали метод сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss N Vision 40). Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 3 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE2). Рабочее расстояние составляло 3.5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения лиогеля по золь-гель методу можно условно разделить на три стадии: гидро-

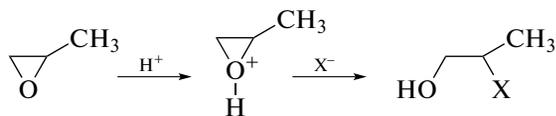


Рис. 1. Схема реакции раскрытия эпиксидного цикла.

лиз исходной соли, образование первичных олигомеров (считается, что все гели на основе оксида алюминия состоят из олигомеров Al_{13} [22]) и формирование сетки геля за счет “сшивки” олигомеров между собой. Предположили, что чем меньше концентрация таких олигомеров в исходном золе, тем более разреженный гель можно получить. Ожидалось, что, разбавляя исходный золь, можно уменьшить плотность, а также увеличить удельную площадь поверхности получаемого геля (и аэрогеля).

Известно, что катионы металлов в водных растворах могут существовать в виде аква-, гидроксо- и оксоформ. Существование той или иной формы катиона металла в растворе определяется величиной pH. Реакция конденсации, приводящая к образованию сетки геля, требует присутствия в растворе гидроксоформ катионов металлов. Известно, что для водных растворов солей алюминия при $pH < 3$ существует акваформа — $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, а при повышении pH образуются частицы состава $[Al(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)+}$ [23]. Измерены значения pH исходных зольей в зависимости от их концентрации. Величина pH увеличивалась с уменьшением концентрации золя и составляла 0.6 и 0.9 для образцов S-0.9 и S-0.3 соответственно.

Известно, что оксиды алкенов, например пропиленоксид, способны вступать в реакции раскрытия эпиксидного цикла, необратимо поглощая протон. Схема реакции раскрытия цикла приведена на рис. 1. Таким образом при добавлении пропиленоксида к раствору pH раствора повышается, что приводит к образованию гидроксоформ катионов алюминия и образованию геля.

Обнаружено, что продолжительность гелирования увеличивается при переходе от высоких концентраций к более низким. Образцы S-0.2 и S-0.1 за время наблюдения (две недели) гелей не образовывали, продолжительность гелирования

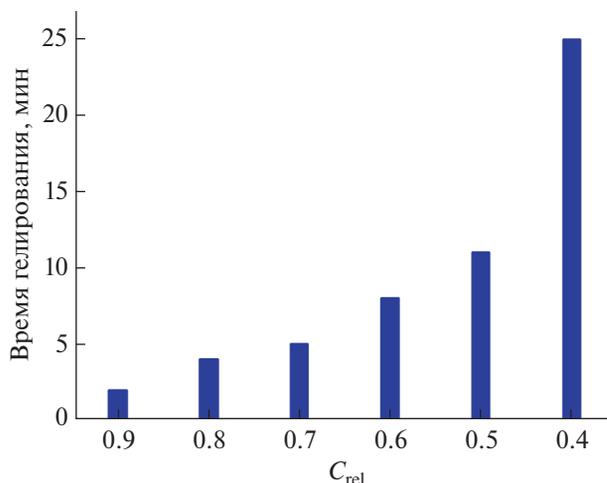


Рис. 2. Продолжительность гелирования в зависимости от концентрации золя.

образца S-0.3 составляла 2 ч. Однако через сутки образец снова стал жидким. Продолжительность гелирования в зависимости от концентрации золя приведена на рис. 2.

Следующим необходимым этапом золь-гель синтеза является старение. Во время старения происходит уплотнение и упрочнение сетки геля за счет продолжающихся процессов конденсации [24]. За счет этих же процессов часто наблюдается синерезис — усадка геля, сопровождаемая выталкиванием жидкости из пор. Данные по величине усадки геля в процессе старения в зависимости от концентрации исходных веществ приведены в табл. 2. Усадку считали геометрически как изменение объема геля, отнесенное к исходному объему.

Из представленных данных видно, что гели, полученные из более разбавленных зольей, дают меньшую величину усадки во время старения. Более того, образцы S-0.6...S-0.4 вообще не дают усадки при старении. Вероятно, это связано с тем, что чем более разбавленный лиогель получаем, тем дальше находятся частицы друг от друга и, соответственно, из-за стерического эффекта образуют меньше связей друг с другом во время старения. Эта гипотеза хорошо подтверждается тем, что образцы, не уменьшившиеся в объеме вслед-

Таблица 2. Плотность аэрогеля и величины усадки геля в процессе старения и после сушки в зависимости от концентрации золя

Параметр	S-0.9	S-0.8	S-0.7	S-0.6	S-0.5	S-0.4
Усадка (старение), %	32	27	20	0	0	0
Усадка (сушка), %	65	62	—	62	66	—
Плотность, г/см ³	0.08	0.09	—	0.08	0.08	—

Таблица 3. Удельная поверхность аэрогелей в зависимости от концентрации исходного золя

Параметр	S-0.9	S-0.8	S-0.7	S-0.6	S-0.5	S-0.4
$S_{уд}$, м ² /г	380	406	334	335	341	378

ствие усадки, после старения являются гораздо менее прочными (хуже держат форму).

Для получения аэрогелей из лиогелей использовали стандартную методику – низкотемпературную сверхкритическую сушку в CO₂. Такая методика сушки применяется для синтеза аэрогелей, так как она позволяет избежать действия капиллярных сил на стенки пор геля и, следовательно, предотвращает разрушение структуры мокрого геля [25]. Тем не менее полученные результаты показывают, что в процессе сушки лиогель уменьшается в объеме.

При сверхкритической сушке в CO₂ происходят последовательно следующие процессы: замена растворителя в порах геля на жидкий CO₂, доведение CO₂ до сверхкритического состояния и удаление сверхкритического флюида.

При замене одного растворителя в порах геля на другой, в том числе на жидкий CO₂, на границе раздела жидкостей возникает мениск при условии, что поверхностные натяжения жидкостей не равны.

Величины поверхностного натяжения для жидкого CO₂ и МТБЭ составляют соответственно 1.19×10^{-3} и 18.56×10^{-3} Н/м при 20°C [26, 27]. В связи с этим в процессе замены МТБЭ в порах геля на жидкий CO₂ возникает капиллярное давление, которое может быть рассчитано по формуле Лапласа:

$$p = \frac{2(\gamma_1 - \gamma_2) \cos\theta}{r},$$

где p – капиллярное давление, γ_1 и γ_2 – поверхностное натяжение жидкостей в порах (жидкость, которая изначально заполняла поры геля, и жидкость, на которую ее заменяют; в конкретном случае – это поверхностные натяжения МТБЭ и жидкого CO₂), r – радиус поры, θ – контактный угол смачивания.

Возникающее капиллярное давление может приводить как к растрескиванию, так и к усадке геля [25]. С другой стороны, сверхкритическая сушка приводит к разрушению сольватных оболочек частиц геля, которые частично препятствовали конденсации соседних гидроксильных групп и, следовательно, усадке геля. Плотность полученных аэрогелей практически не изменяется в зависимости от концентрации исходного золя (табл. 2).

Измерить усадку некоторых образцов после сушки не удалось, так как образцы в процессе

сушки превратились в порошок. Усадка образцов в процессе сушки практически не зависит от концентрации золя. Тем не менее, можно отметить, что образец S-0.5 сильнее уменьшился в объеме вследствие усадки, чем образец S-0.8. Возможно, усадка образцов в процессе сушки может происходить по двум причинам: стресс вследствие замены растворителя и разрушение сольватных оболочек частиц геля.

Одним из основных параметров, характеризующих пористые материалы, в том числе аэрогели, является величина их удельной площади поверхности, которую определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 3). Видно, что удельная площадь поверхности практически не изменяется в зависимости от концентрации исходного золя. Среднее ее значение составляет 362 ± 27 м²/г. Величина среднеквадратичного отклонения равна 7.5%, что не превышает типичную погрешность метода БЭТ [28].

Для более детальной характеристики пористой структуры образцов аэрогелей были получены полные изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов S-0.4 и S-0.9 (рис. 3).

Видно, что обе изотермы адсорбции–десорбции азота относятся к типу IV (по классификации ИЮПАК), характерному для образцов с мезопорами, внутри которых происходит капиллярная конденсация, приводящая к формированию петли гистерезиса. Тип гистерезиса может быть отнесен к H3-типу (ИЮПАК), характерному для макропористых структур, которые не полностью заполняются адсорбатом [28].

Объем сорбции азота (q) в образце S-0.9 несколько больше для всех значений парциального давления азота. При максимальном измеренном парциальном давлении ($p/p_0 = 0.97$) происходит резкое увеличение объема сорбции для образца S-0.9 ($q_{a.д.с.} = 2573$ мл/г STD для S-0.9 и 824 мл/г STD для S-0.4), что, очевидно, вызвано наличием большого количества макропор в этом образце.

Распределение пор по размерам, рассчитанные по модели Баррета–Джойнера–Халенды, приведены на рис. 4. В образцах присутствует множество мезопор (2–50 нм) преимущественно размером до 25 нм, причем их количество близко в обоих образцах. Характерной особенностью образцов является наличие значительного количества макропор ($d > 50$ нм). Для образца S-0.9 их количество очень велико и составляет основную часть объема пор, благодаря чему он обладает кратно большими кумулятивным объемом пор (4.0 по сравнению с 1.3 мл/г для S-0.4) и средним размером пор (41 по сравнению с 12 нм для S-0.4) по десорбционной ветви кривой.

Сделан вывод, что несмотря на близкие значения удельной поверхности для всех образцов, их пористая структура сильно различается в зависи-

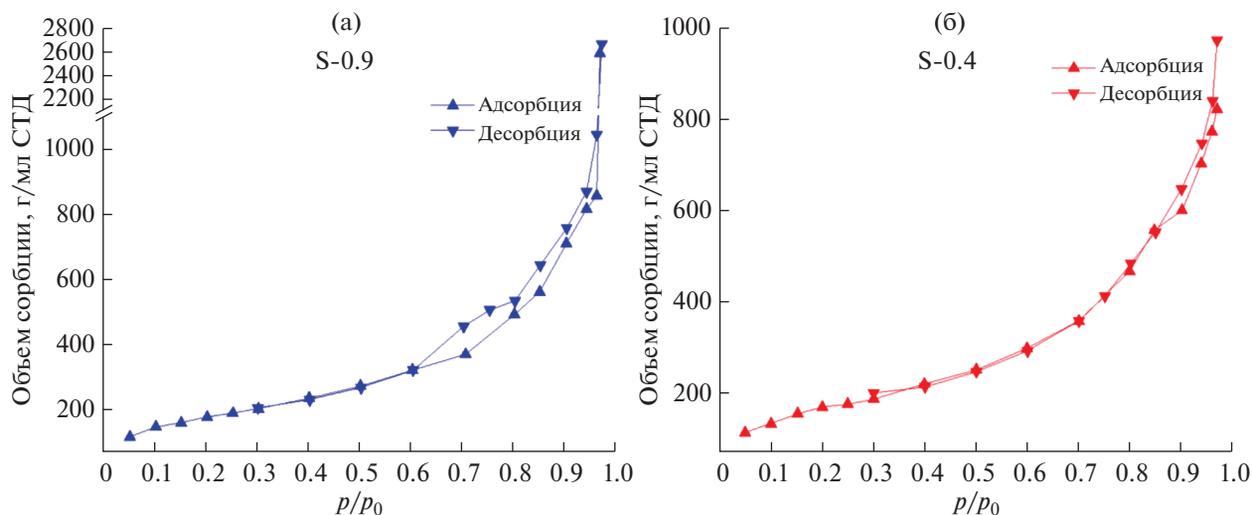


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота образцами S-0.9 (а) и S-0.4 (б).

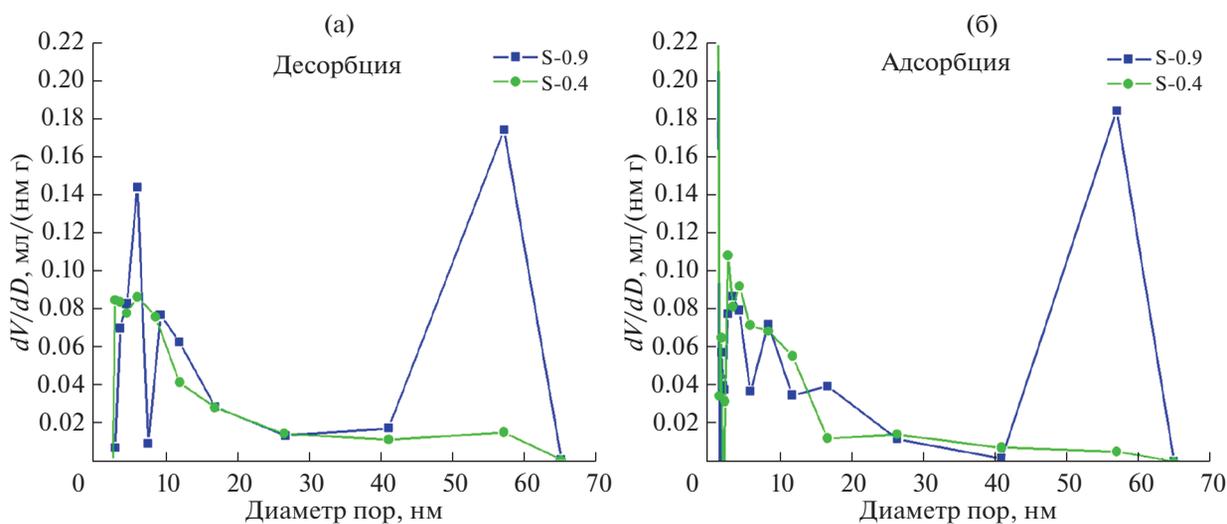


Рис. 4. Распределение пор по размерам в образцах S-0.9 и S-0.4, рассчитанное по модели Баррета–Джойнера–Халенды, по десорбционной (а) и адсорбционной (б) ветвям кривой.

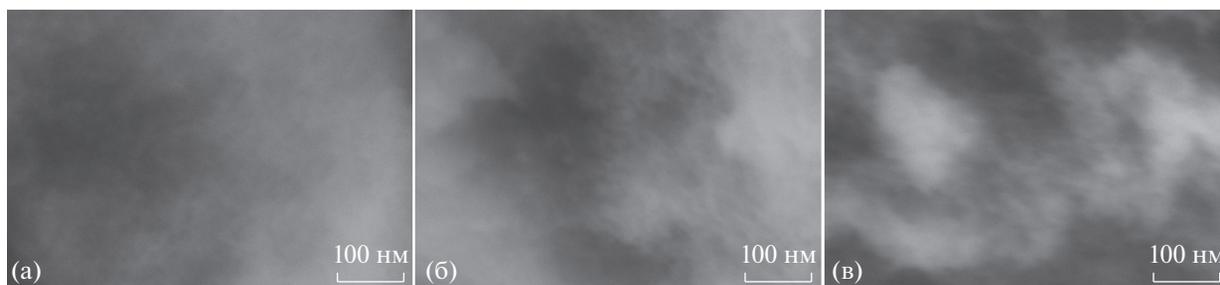


Рис. 5. Микрофотографии образцов аэрогелей S-0.9 (а), S-0.7 (б) и S-0.4 (в).

мости от концентрации исходного золя. Использование золя с большей концентрацией (образец S-0.9) приводит к образованию большего количества макропор.

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов S-0.9, S-0.7 и S-0.4 представлены на рис. 5. Видно, что микро-

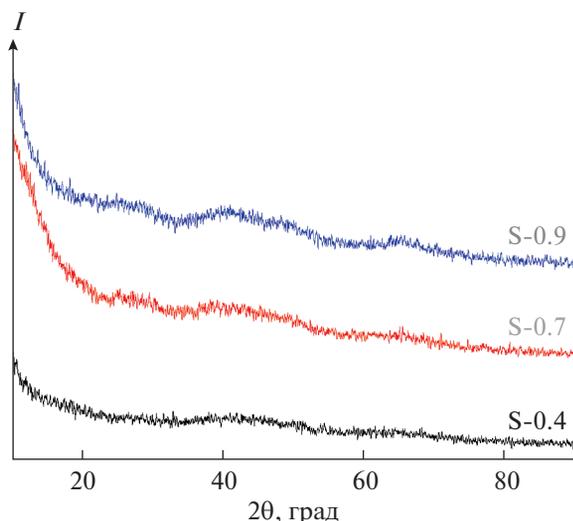


Рис. 6. Рентгенограммы образцов аэрогелей S-0.9, S-0.7 и S-0.4.

структура образцов практически не меняется с изменением концентрации исходного золя. Это соответствует остальным полученным экспериментальным данным.

Исследование методом РФА показало, что образцы аэрогелей S-0.9, S-0.7 и S-0.4 являются аморфными (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены аэрогели Al_2O_3 , различающиеся концентрацией исходного золя (от 0.1 до 0.9 по сравнению со стандартной методикой, что эквивалентно концентрации гексагидрата хлорида алюминия от 0.063 до 0.567 моль/л). Концентрационный предел гелирования составил 0.251 моль/л (0.4 от стандартной методики). Показано, что микроструктура геля, а также его удельная поверхность и фазовый состав практически не зависят от концентрации исходного золя. Это связано с тем, что гели с различной исходной концентрацией в разной степени подвержены усадке как при старении, так и при сверхкритической сушке. Величина усадки при этом практически полностью нивелирует эффект, ожидаемый от разбавления золя. Показано, что образцы, приготовленные из золь с большей концентрацией, демонстрируют большее количество макропор. Кроме того, при использовании золь разной концентрации можно изменять продолжительность гелирования в широком диапазоне (от 2 до 25 мин), что может быть актуальным при получении композитов на основе гелей и аэрогелей, а также при необходимости пропитывать золем другие материалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез лиогелей, сверхкритическая сушка образцов, а также измерение усадки и плотности образцов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00267 (<https://rscf.ru/project/21-73-00267>). Изучение текстурных параметров образцов (измерение удельной площади поверхности, а также электронная микроскопия) выполнено в рамках госзадания № 0090-2019-0002. Оборудование для проведения исследований было предоставлено ЦКП ИФАВ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alzukai J., Jabrah R.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2019. V. 16. № 2. P. 820. <https://doi.org/10.1111/ijac.13126>
2. *Chen Z., Xu G., Cui H. et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2018. V. 15. № 6. P. 1550. <https://doi.org/10.1111/ijac.13043>
3. *Kita K., Kondo N.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. № 1. P. 311. <https://doi.org/10.1111/ijac.13362>
4. *Colombo P.* // *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A.* 2006. V. 364. № 1838. P. 109. <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1683>
5. *Yu J.Y., Sun X.D., Li Q. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2008. V. 41. P. 265. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.41-42.265>
6. *Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010137>
7. *Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinov F.Z.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 8. P. 1150. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080070>
8. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040099>
9. *Smirnova I., Gurikov P.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. V. 134. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.037>
10. *Smirnova I., Gurikov P.* // *Annu. Rev. Chem. Biomol.* 2017. V. 8. P. 307. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101458>
11. *Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1577. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100125>
12. *Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher Jr J.H. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 285. № 1–3. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
13. *Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 17. P. 3268. <https://doi.org/10.1021/cm034211p>

14. *Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L.* // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 350. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.030>
15. *Gao Y.P., Sisk C.N., Hope-Weeks L.J.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 24. P. 6007.
<https://doi.org/10.1021/cm0718419>
16. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>
17. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 215. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.031>
18. *Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1392.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120134>
19. *Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M.* Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. 932 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8>
20. *Armor J.N., Carlson E.J., Zambri P.M.* // Appl. Catal. 1985. V. 19. № 2. P. 339.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81756-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81756-X)
21. *Baumann T.F., Gash A.E., Chinn S.C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/cm048800m>
22. *Henry M., Jolivet J. P., Livage J.* Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation // Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Berlin: Springer, 1992. 206 p.
<https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
23. *Levy D., Zayat M.* The Sol-Gel Handbook. Wiley, 2015. 1557 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527670819>
24. *Brinker C.J., Scherer G.W.* The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
<https://doi.org/10.1080/10426919308934843>
25. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243.
<https://doi.org/10.1021/cr0101306>
26. *Wang X., Pan J., Wu J. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1394.
<https://doi.org/10.1021/je060097q>
27. *Jianxin P., Yigang L.* // Phys. Chem. Liq. 2009. V. 47. № 3. P. 267.
<https://doi.org/10.1080/00319100701824389>
28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.056

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ПРЕКУРСОРА SnI_2 НА ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК CsSnI_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА© 2022 г. М. В. Мاستрюков^а, А. Г. Сон^{а, б}, Е. В. Текшина^а, Л. А. Ваймугин^а,
С. А. Козюхин^а, А. В. Егорышева^а, М. Н. Бреховских^{а, *}^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^бМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: mbrekh@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Приведены результаты оптических свойств тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита. Тонкие пленки получены с использованием прекурсоров CsI и SnI_2 марки “ос. ч.” (99.999%, 5N) и SnI_2 99% методом спин-коатинга из соответствующих растворов. Пленки исследованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Показано влияние наличия примесей в исходных компонентах на оптические свойства полученного материала – коэффициент поглощения перовскитных пленок, синтезированных из SnI_2 марки “ос. ч.”, выше, чем полученных из SnI_2 99%: 4×10^5 и 6×10^5 соответственно. Для оценки оптической ширины запрещенной зоны использовали модели Тауца и Кубелки–Мунка.

Ключевые слова: перовскиты, солнечные элементы, галогениды олова, примеси, оптическое поглощение, диффузное отражение

DOI: 10.31857/S0044457X22100336

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие галогенидные перовскиты привлекают повышенное внимание исследователей. Это обусловлено выдающимися показателями фотовольтаических устройств на их основе. В частности, согласно [1], эффективность перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) в настоящее время достигает 25.7%, что сравнимо с солнечными элементами на монокристаллическом кремнии. Наиболее интенсивно исследуются гибридные свинцовые перовскиты состава ABX_3 , где А – одновалентный органический катион, например метиламмония (MA^+) или формамидиния (FA^+), В – катион свинца Pb^{2+} , X – позиции в структуре перовскита, занятые анионами галогена ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Несмотря на прекрасные характеристики данных свинцовых перовскитов (оптическая ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда, высокий коэффициент оптического поглощения), они обладают рядом свойств, ограничивающих широкое применение. К ним относится токсичность свинца и его галогенидов, даже несмотря на его малое содержание в устройствах. Растворимость свинца в воде может приводить к экологическим проблемам. От-

мечена химическая нестабильность ПСЭ в условиях эксплуатации, особенно в присутствии воздуха, повышенной влажности и освещения. Эти факторы приводят к деградации ПСЭ [2]. Одним из путей снижения деградации свойств галогенидных перовскитов является замена органического катиона на неорганический без существенного нарушения самой структуры перовскита, т.е. фактор толерантности не должен сильно отклоняться от 1. Данное обстоятельство ограничивает круг возможных одновалентных катионов. Одним из подходящих вариантов является использование катиона Cs^+ , эффективный ионный радиус которого сравним с таковыми для MA^+ и FA^+ (188, 217, 253 пм соответственно) [3].

Наиболее подходящими кандидатами на замену свинца являются изовалентные с ним элементы 14 группы германий и олово, которые имеют соответствующие оптоэлектронные свойства. Катион Sn^{2+} является одним из лучших кандидатов для замены свинца, так как имеет не только аналогичное электронное строение, но и близкий ионный радиус (Pb^{2+} – 119 пм, Sn^{2+} – 110 пм [4]). Наиболее изученными являются галогенидные перовскиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ и $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$. Для

Таблица 1. Примесный состав используемых компонентов высокой чистоты

Примесь	Содержание примеси, мас. % $\times 10^{-4}$	
	SnI ₂ (5N)	CsI (5N)
Al	1	0.1
B	1	0.3
Ba	0.4	1
Ca	1	3
Cd	0.2	0.4
Co	0.4	0.1
Cr	0.5	0.2
Cu	0.5	0.1
Fe	1	0.07
K	0.8	10
Li	0.1	2
Mg	0.3	0.1
Mn	0.1	0.3
Na	0.7	4
Ni	0.5	0.1
Pb	2	0.2
Sr	0.1	0.4
Ti	0.3	0.6
V	0.4	0.1
Zn	0.3	0.1

них показано, что размерность и увязанность кристаллической решетки зависят от типа катиона в позиции А и аниона галогена [5], подробно изучены их физико-химические свойства [6]. Перовскиты состава CsSnI₃ менее изучены. Известно, что они более стабильны, чем CH(NH₂)₂SnI₃, имеют температуру плавления ~451°C [7]. При комнатной температуре существуют две полиморфные модификации: орторомбическая фаза черного цвета, подходящая для использования в ПСЭ в качестве светопоглощающего слоя, и желтая фаза с размерностью 1D [8]. Черная фаза CsSnI₃ является прямозонным полупроводником с шириной зоны 1.3 эВ, данная величина удовлетворяет требованиям к светопоглощающему материалу.

Таким образом, галогенидные перовскиты состава CsSnI₃ представляют интерес как светопоглощающие материалы для ПСЭ, но при этом некоторые аспекты для данных материалов исследованы недостаточно. В частности, в литературе отсутствуют сведения о влиянии степени чистоты исходных прекурсоров и самого материала CsSnI₃ на оптические характеристики тонких пленок на его основе, что делает такие исследования актуальными. Известно, что при исследовании органических солнечных элементов примеси в пленках определены как компоненты, ухудшающие их характеристики [9–13], в частности, они могут

повлиять на динамику рекомбинации и транспорт носителей заряда.

Цель настоящей работы – изучение влияния чистоты исходных компонентов на оптические свойства пленок CsSnI₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза CsSnI₃ использовали CsI (99.999%), SnI₂ (99%), SnI₂ (99.999%). Исходные галогениды цезия и олова синтезировали и очищали методами высокотемпературной дистилляции и ректификации [14–16], примесный состав для высокочистых иодидов представлен в табл. 1. Иодид цезия получали растворением карбоната цезия в иодистоводородной кислоте при комнатной температуре в сосуде из ниобия. Полученный порошок иодида цезия содержал до 4–6 мас. % влаги. По окончании кристаллизации CsI помещали в кварцевую ампулу для последующей вакуумной сушки, которую проводили в интервале температур 25–170°C. После вакуумной сушки безводный CsI помещали в кварцевую ампулу для высокотемпературной дистилляции в вакууме, которую осуществляли в условиях равновесия системы жидкость–пар. Температуру горячей зоны поддерживали на уровне 950°C, холодной зоны – 620°C, давление в ампуле составляло ~10⁻² Па. Образцы SnI₂ синтезировали из элементов при атмосферном давлении в установке из кварца (ос. ч.). Затем часть вещества очищали ректификацией на тарельчатой колонне. Температуру в кубе поддерживали 800°C, а в колонне – 720–740°C. Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин, а отбор каждой фракции – 100 г.

Синтез CsSnI₃ осуществляли путем растворения CsI 99.999% (5N) и SnI₂ чистотой 99% (2N) и 99.999% (5N) в 3 мл ДМФА (N,N-диметилформамид, 99%, Aldrich) с использованием ультразвуковой бани мощностью 10 Вт в течение 30 мин с получением желто-оранжевого раствора.

Пленки CsSnI₃ со структурой перовскита изготавливали методом спин-коатинга: 200 мкл раствора капали на вращающуюся подложку (стекло с проводящим покрытием FTO) с частотой вращения 2000 об./мин и временем вращения 60 с. Кристаллизацию темно-коричневых пленок осуществляли при температуре 140°C в течение 5 мин.

В табл. 2 приведены составы образцов пленок, полученных из исходных веществ CsI (5N) и SnI₂ различной степени чистоты.

Микроструктуру полученных пленок изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss

NVision40 при увеличении до 5×10^4 и ускоряющим напряжении 1 кВ.

Диффрактограммы образцов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и детектор Лунхеуе) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом 0.01° , время накопления 0.3 с/шаг. Для идентификации синтезированного соединения использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и FullprofSuite и базу кристаллографических данных PDF.

Спектры электронного поглощения тонких пленок записывали на двухлучевом спектрометре Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies, разрешение 0.2 нм) с использованием двухпозиционных держателей для твердых образцов. Спектры диффузного отражения получали с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены диффрактограммы соединений со структурой перовскита, полученных из прекурсоров разной степени очистки. Рассчитанные параметры орторомбической элементарной ячейки с пр. гр. $Pnmm$ для CsSnI_3 приведены в табл. 3. Расщепление рефлексов может быть связано с присутствием фазы CsI, характеризующейся максимальной интенсивностью при 27.6° , который также кристаллизуется в процессе формирования пленки. На основании данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что процесс кристаллизации пленки из раствора протекает инконгруэнтно и образуются две фазы: орторомбическая CsSnI_3 и кубическая CsI.

На рис. 2а, 2б представлены микрофотографии тонких пленок CsSnI_3 , полученных в режиме РЭМ. В обоих образцах сформировались микроstructures в виде зерен с размерами 100–200 нм. Для образца II наблюдали присутствие больших агломератов порядка 1 мкм, тогда как для образца I размер агломератов не превышал 500 нм. Это может быть связано с наличием металлических примесей и фазы иодида цезия, что существенно влияет на кристаллизацию перовскита. Оценена толщина синтезируемых пленок, значение которой составляет 780 ± 10 нм (рис. 2в).

Светопоглощающие материалы, используемые в солнечной энергетике, должны иметь высокие значения коэффициента поглощения в видимом диапазоне длин волн. Для исследования оптических свойств использовали пленки перовскитов I и II толщиной 780 нм. На рис. 3а представлена зависимость коэффициента поглощения тонких пленок со структурой перовскита CsSnI_3 от длины волны падающего света. Расчет коэффициента поглощения основывался на зависимости оптической плотности от толщины све-

Таблица 2. Составы образцов пленок CsSnI_3

Образец CsSnI_3	Компоненты исходной смеси
I	CsI (99.999%) + SnI_2 (99.999%) 0.8 ммоль + 0.8 ммоль
II	CsI (99.999%) + SnI_2 (99%) 0.8 ммоль + 0.8 ммоль

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки кристаллической пленки со структурой CsSnI_3

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
I CsSnI_3	7.7595(7)	5.8217(3)	4.8473(2)

топоглощающего слоя и производился по закону Ламберта–Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{2.30258A}{d}, \quad (3)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность входящего светового потока, I – интенсивность прошедшего светового потока, α – коэффициент поглощения, d – толщина светопоглощающего слоя.

Как видно из рис. 3а, оба образца имеют высокие значения коэффициента поглощения во всем видимом диапазоне спектра ($\alpha \sim 4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$), что указывает на перспективы применения перовскита состава CsSnI_3 в солнечной энергетике.

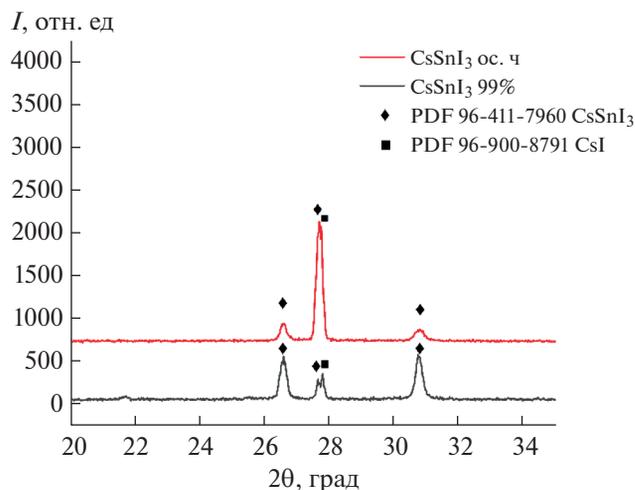


Рис. 1. Диффрактограммы полученных соединений со структурой перовскита.

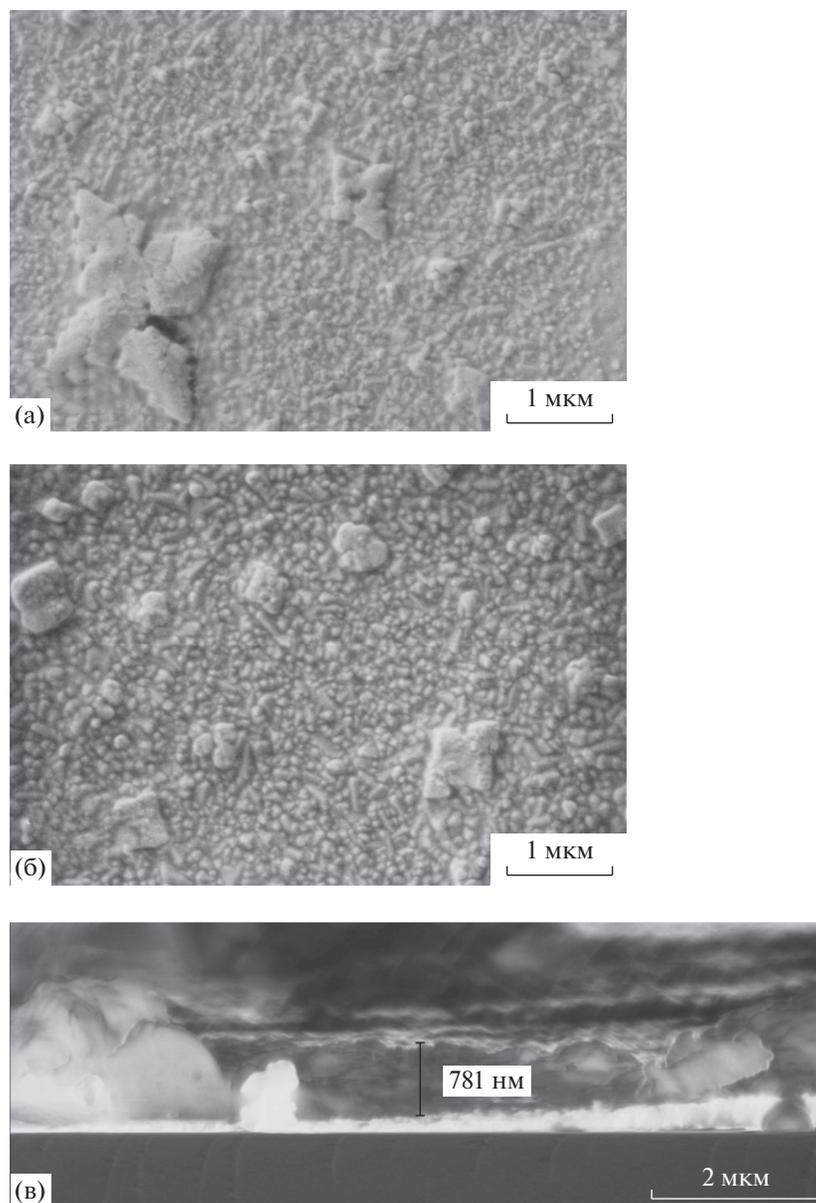


Рис. 2. Микрофотографии тонких пленок CsSnI₃: а – образец II; б – образец I; в – толщина тонкой пленки.

Фундаментальной величиной, характеризующей применимость материала в качестве светопоглощающего слоя в ПСЭ, помимо коэффициента поглощения является оптическая ширина запрещенной зоны E_g . Как известно, наиболее перспективными считаются материалы, у которых эта величина близка к максимуму спектра солнечного излучения (достигается при длине волны 470 нм (2.6 эВ)), но при этом сдвинута в красную область спектра, поскольку 50% излучения сосредоточено в видимом диапазоне 380–770 нм [17]. Для оценки величины E_g по экспериментальным спектрам оптического поглощения использовали метод Тауца [18], который описывает зависи-

мость коэффициента поглощения прямозонного полупроводника от энергии фотона в виде уравнения:

$$\alpha h\nu^x = B(h\nu - E_g), \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения образца, полученный из спектров электронного поглощения, h – постоянная Планка, ν – частота фотона, x – коэффициент, зависящий от характера электронного перехода, B – коэффициент, зависящий от концентрации вещества, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника. Коэффициент B для твердых веществ равен 1, значение показателя степени x принимали равным 1/2, что соответ-

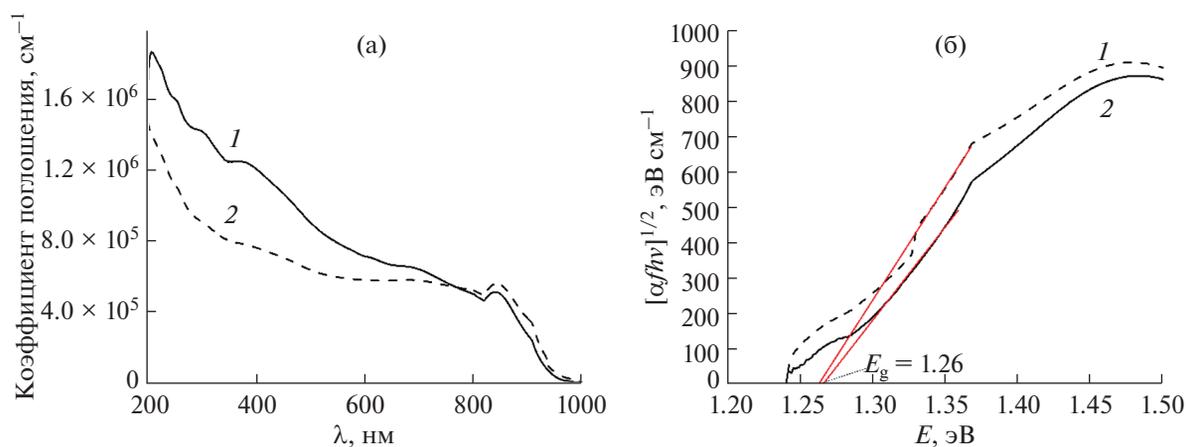


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения пленок CsSnI_3 от длины волны (а): 1 – CsSnI_3 из 99.999% SnI_2 , 2 – CsSnI_3 из 99% SnI_2 ; б – определение E_g пленок CsSnI_3 с применением модели Тауца.

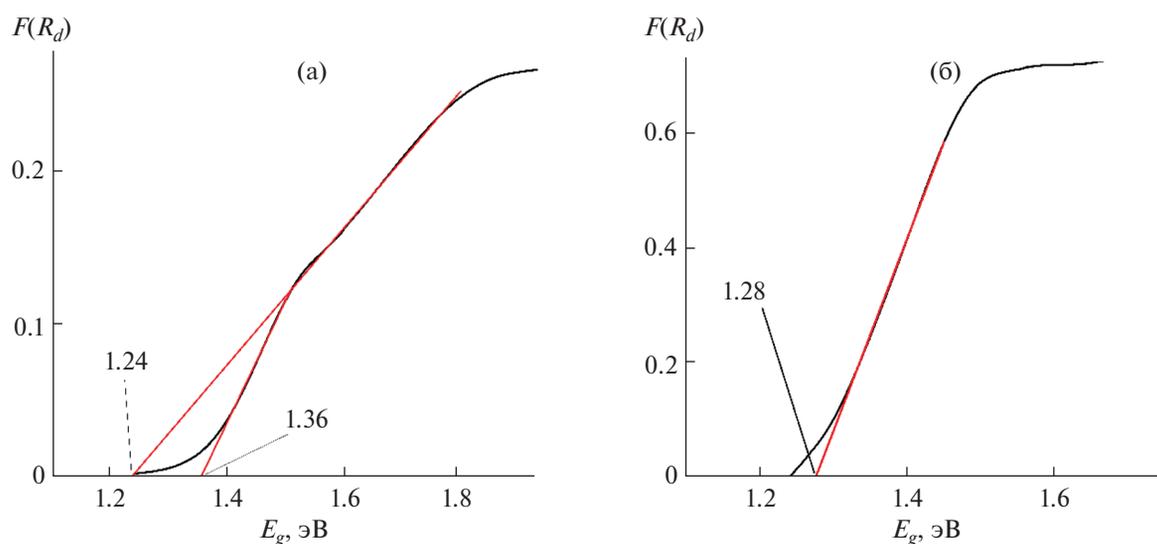


Рис. 4. Определения E_g по функции Кубелки–Мунка: а – CsSnI_3 из SnI_2 99%, б – CsSnI_3 из SnI_2 99.999%.

ствуется разрешенному прямому оптическому переходу. На основании результатов электронной спектроскопии для образцов I и II была построена зависимость $[\alpha/h\nu]^{1/2}$ от энергии фотонов (рис. 3). Для каждого графика определяли линейный участок, который экстраполировали до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения которой соответствует значению E_g . Полученное значение E_g для обоих образцов составило 1.26 эВ, что коррелирует с литературными данными, согласно которым для поликристаллической пленки перовскита CsSnI_3 значение оптической ширины запрещенной зоны варьирует в пределах от 1.3 до 1.35 эВ [19, 20]. Однако метод Тауца имеет ряд ограничений, его применение может привести к неточной оценке оптической ширины запрещен-

ной зоны для материалов, имеющих поглощение при энергиях ниже E_g , которое связано с внутризонными дефектными состояниями в запрещенной зоне и отражается в электронном спектре в виде хвоста Урбаха [21].

Для определения E_g были записаны спектры диффузного отражения, которые обрабатывали с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ [22], равной

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

где R – коэффициент отражения, определяемый экспериментально.

Из рис. 4а видно, что в области края поглощения пленки состава II имеют два линейных участка: $E_g = 1.24$ и 1.36 эВ, это можно объяснить наличием плотности дефектных состояний в запрещенной зоне. На спектрах диффузного отражения пленок состава I присутствует один линейный участок $E_g = 1.28$ эВ (рис. 4б). Следует отметить, что небольшое расхождение результатов при определении E_g методами Тауца и Кубелки–Мунка часто встречается в литературе [23, 24].

Таким образом, оптическая ширина запрещенной зоны для исследуемых пленок перовскитов попадает в диапазон от 1.0 до 1.8 эВ, что соответствует спектральной области солнечной радиации, на которую приходится 50% мощности излучения, и говорит о перспективах использования данных материалов в солнечных элементах [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано влияние чистоты исходных компонентов на оптические свойства перовскитных пленок CsSnI_3 . При этом использовали SnI_2 , полученный как непосредственно после синтеза из элементов в атмосфере аргона, так и после высокотемпературной ректификационной очистки. Для оценки ширины запрещенной зоны использовали спектры оптического поглощения и спектры диффузного отражения в видимой области спектра. Расчеты с применением модели Тауца и функции Кубелки–Мунка позволили установить, что использование иодида олова SnI_2 чистотой 99.999% смещает положение края поглощения от 1.36 до 1.28 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90217 в части синтеза и очистки исходных иодидов олова и цезия, а также получения пленок. Оптические исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-19-00853. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220126.pdf>
2. McClure E.T., Ball M.R., Windl W. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 5. P. 1348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>

3. Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 12. P. 4712. <https://doi.org/10.1039/C4SC02211D>
4. Chen Q., De Marco N., Yang Y.M. et al. // Nano Today. 2015. V. 10. № 3. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>
5. Maughan A.E., Kurzman J.A., Neilson J.R. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 1. P. 370. <https://doi.org/10.1021/ic5052795>
6. Hoefler S.F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem. 2017. V. 148. № 5. P. 795. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
7. Chung I., Lee B., He J. et al. // Nature. 2012. V. 485. № 7399. P. 486. <https://doi.org/10.1038/nature11067>
8. Chung I., Song J.H., Im J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 20. P. 8579. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>
9. Kaake L., Dang X.D., Leong W.L. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 12. P. 1706. <https://doi.org/10.1002/adma.201203786>
10. Cowan S.R., Leong W.L., Banerji N. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 16. P. 3083. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100514>
11. Leong W.L., Cowan S.R., Heeger A.J. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. № 4. P. 517. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100196>
12. Leong W.L., Welch G.C., Kaake L.G. et al. // Chem. Sci. 2012. V. 3. № 6. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/c2sc20157g>
13. Leong W.L., Hernandez-Sosa G., Cowan S.R. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 17. P. 2273. <https://doi.org/10.1002/adma.201104192>
14. Бреховских М.Н., Мастрюков М.В., Корнев П.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1029. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1909001X>
15. Мастрюков М.В., Бреховских М.Н., Климова В.М. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1107. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100103>
16. Мастрюков М.В., Демина Л.И., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 857. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21070072>
17. https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная_радиация
18. Tauc J. The Optical Properties of Solids / Ed. Abeles F. Amsterdam: North Holland, 1970.
19. Chen Z., Yu C., Shum K. et al. // J. Lumin. 2012. V. 132. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.006>
20. Kiyek V.M., Birkhölzer Y.A., Smirnov Y. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2020. V. 7. № 11. P. 2000162. <https://doi.org/10.1002/admi.202000162>
21. Makuła P., Pacia M., Macyk W. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 23. P. 6814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
22. Abdullahi S.S., Güner S., Musa Y.K.I.M. et al. // NAMP J. 2016. V. 35. P. 241.
23. Kucio K., Sydorhuk V., Khalameida S. // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158011>
24. Pourshirband N., Nezamzadeh-Ejhih A. // J. Mol. Liq. 2021. V. 335. P. 116543. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116543>
25. Nematov D.D., Burhonzoda A.S., Khusenov M.A. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 3. P. 532. <https://doi.org/10.1134/S1027451021030149>

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ**

УДК 544.45+546.05

**ФОРМУЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiC–(5–50 мас. %) NiCr, ПОЛУЧЕННЫХ
В УСЛОВИЯХ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ****© 2022 г. М. С. Антипов^а, *, П. М. Бажин^а, А. П. Чижиков^а, А. С. Константинов^а,
А. М. Столин^а, Н. Ю. Хоменко^а**^а*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия***e-mail: mora1997@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Методом свободного СВС-сжатия, реализуемого в условиях, сочетающих процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования, экспериментально исследовано влияние времени задержки перед приложением давления на формуемость материала на основе TiC–(5–50 мас. %) NiCr, его фазовый состав, размер элементарной кристаллической ячейки и микроструктуру. Показано, что с увеличением относительной плотности исходной заготовки температура горения вначале повышается, а затем резко снижается. Определен механизм формования изучаемых материалов в зависимости от количественного содержания нихрома в смеси. Установлено, что 20–40 мас. % нихрома – это оптимальное содержание в смеси, соответствующее максимальной степени деформации материала. На основе проведенных исследований установлен химический маршрут при синтезе исходных реагентов титана, сажи и нихрома в условиях свободного СВС-сжатия. Установлено, что синтезированный материал состоит из частиц TiC, расположенных в матрице из Cr_{1,12}Ni_{2,88} и Cr₂Ni₃. При содержании в смеси >30 мас. % нихрома наблюдается небольшое количество непрореагировавшего титана, которое можно регулировать условиями синтеза.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сдвиговое деформирование, формование, микроструктура, карбид титана

DOI: 10.31857/S0044457X22100361

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе TiC–NiCr [1, 2] обладают повышенными физико-механическими свойствами (твердость, микротвердость, прочность на сжатие и изгиб, ударная вязкость и др.) по сравнению с аналогичными сплавами на безвольфрамовой основе [3, 4]. Металлокерамические материалы на основе TiC–NiCr применяются в виде защитных покрытий [5–7], в машиностроении, авиа- и судостроении для изготовления деталей и узлов, работающих в зонах повышенного износа, а также в медицине для изготовления имплантатов [8].

Для получения изделий из металлокерамических материалов наиболее известными методами порошковой металлургии являются литье [9] и высокотемпературное спекание [10–12]. К энергоэффективным методам получения металлокерамических материалов на основе TiC–NiCr можно отнести метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [13–17],

который заключается в проведении экзотермической реакции в режиме послыогного распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений. Метод СВС позволяет получать порошки и спеки, которые необходимо диспергировать и в дальнейшем длительное время консолидировать при высоких температурах. Для получения компактных материалов и изделий с минимальной пористостью перспективными методами являются свободное СВС-сжатие [18–22] и СВС-экструзия [23–26], сочетающие процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Формуемость продуктов синтеза определяется комплексом реологических, теплофизических и физико-механических свойств [27, 28]. Для определения степени деформации, при которой изучаемые материалы обладают способностью к формованию, предложен метод свободного СВС-сжатия. Результаты, полученные в ходе свободного СВС-сжатия, способствуют решению проблем получения изделий

Таблица 1. Содержание реагентов и параметры исходной заготовки

Расчетный состав	Содержание, мас. %			Параметр исходной заготовки		
	Ti	C	NiCr	<i>m</i> , г	<i>h</i> , мм	<i>d</i> , мм
TiC–5 мас. % NiCr	76	19	5	16.45	15	25
TiC–10 мас. % NiCr	72	18	10	16.62	15	25
TiC–20 мас. % NiCr	64	16	20	16.82	15	25
TiC–30 мас. % NiCr	56	14	30	21.50	15	25

методом СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования.

Цель настоящей работы – изучение влияния времени задержки перед приложением внешнего давления на формуемость, фазовый состав и микроструктуру металлокерамических материалов на основе TiC–(5–50 мас. %) NiCr, полученных в условиях свободного СВС-сжатия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали коммерческие порошки Ti (60 мкм, 99.1%), C (1 мкм, 99.1%) и NiCr (70 мкм, 99.9%) с учетом того, что после синтеза образуется 50–95 мас. % TiC с 5–50 мас. % NiCr (табл. 1).

Порошки предварительно перемешивали, просушивали, из них были спрессованы заготовки цилиндрической формы высотой 15 мм и диаметром 25 мм. В зависимости от массового соотношения реагентов цилиндрические заготовки имели относительную плотность 0.55–0.67.

Изучены температуры и скорости горения исходных заготовок в зависимости от массового содержания NiCr в исходной смеси. Схема измерения температуры и скорости горения представлена на рис. 1.

Расчет скорости горения исходной заготовки проводили по формуле А.Г. Мержанова (1) [29]:

$$V = \frac{L + \Delta L}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (1)$$

где *L* – расстояние между термопарами, мм; ΔL – величина деформации заготовки после СВС; τ_1 и τ_2 – время регистрации максимальной температуры первой и второй термопары.

Исследование формуемости материалов проводили на основе метода свободного СВС-сжатия. Давление плунжера прессы составляло 5 МПа, временной интервал задержки перед приложением давления – 0, 1 и 2 с. Сущность проведения СВС-сжатия заключается в следующем: в верхней части исходной заготовки помещали вольфрамовую спираль, на которую подавали электрический ток, в результате инициировался послонный процесс горения в режиме СВС (рис. 2). После того, как волна горения доходила до нижней части образца, отсчитывали время задержки с последующим приложением давления плунжера прессы.

В качестве основного критерия оценки формуемости выбирали степень деформации синтезированного материала, которую определяли по формуле (2) [30]:

$$\psi = \frac{S_k - S_n}{S_k}, \quad (2)$$

где ψ – степень деформации синтезированного материала, S_n – площадь поперечного сечения исходной заготовки, мм², S_k – площадь поперечного сечения деформированного материала, мм².

Рентгенофазовый анализ (РФА) [31] проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Arl X'tra с угловым разрешением $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$. Микроструктуру полученных изделий исследовали на растровом электронном микроскопе LEO-1450 [32, 33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура и скорость горения исходных заготовок являются одними из ключевых параметров для проведения экспериментов, в которых горение протекает в режиме СВС и высокотемпературного сдвигового деформирования. С увеличением температуры горения смеси повышается температур-

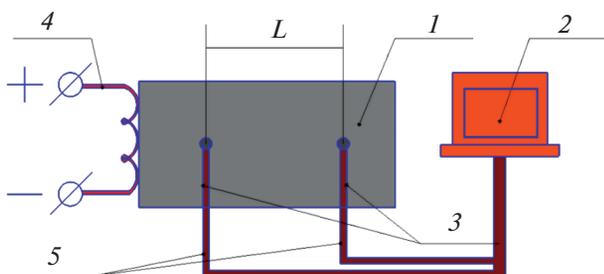


Рис. 1. Схема измерения температуры и скорости горения: 1 – исходная заготовка, 2 – ЭВМ, 3 – отверстие для термопар, 4 – инициирующее устройство, 5 – термопары BP5-BP20.

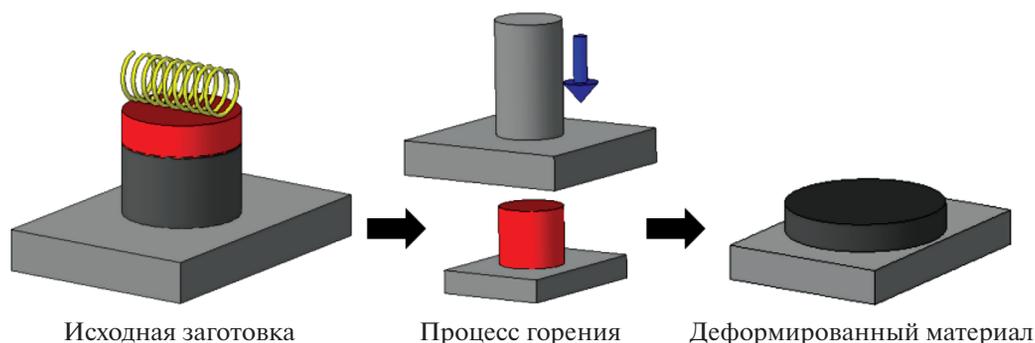


Рис. 2. Схема проведения СВС-сжатия.

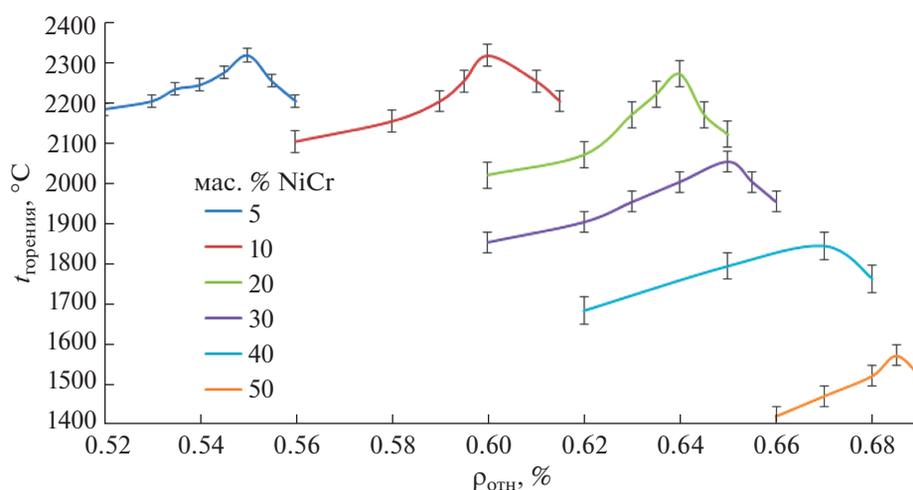


Рис. 3. Зависимость температуры горения от относительной плотности исходной заготовки.

но-временной интервал, при котором СВС-материалы обладают способностью к формованию. На температуру и скорость горения существенным образом влияет относительная плотность исходных заготовок (рис. 3).

Установлено, что с увеличением относительной плотности исходной заготовки температура горения вначале повышается, а затем резко снижается. Это связано с тем, что увеличение относительной плотности приводит к увеличению контакта между частицами и повышению теплоотвода в зоне реакции. Скорость горения выбранных составов, начиная с содержания в смеси 30 мас. % NiCr, резко снижается с 50 до 5 мм/с (табл. 2). Таким образом, для каждого состава была определена оптимальная относительная плотность, при которой температура горения максимальна. Следует отметить, что увеличение содержания никрома в смеси приводит к необходимости повышения относительной плотности исходной заготовки с целью увеличения температуры горения.

Для изучения формруемости готовили исходные заготовки с оптимальной относительной плотностью. Установлено, что увеличение массового соотношения NiCr в исходной смеси ведет к повышению степени деформации, а при достижении максимального значения 30 мас. % NiCr — к ее снижению. Такую зависимость можно связать с двумя факторами. Первый — повышение пластичности синтезированного материала за счет увеличения содержания металлической связки. Второй — снижение пластичности синтезированного материала за счет того, что металлическая связка не участвует в химической реакции и забирает часть теплоты на нагрев и расплавление, что приводит к снижению температуры синтезированного материала. При содержании в исходной смеси до 30 мас. % NiCr первый фактор превалирует, температура горения и скорость высокие (табл. 2), и степень деформации материала повышается. Увеличение содержания NiCr в исходной смеси >30 мас. % приводит к существенному снижению температуры и скорости горения (превалирует второй фактор), что резко уменьша-

Таблица 2. Характеристики исходных заготовок и параметры горения

Состав	Оптимальная относительная плотность	$t_{\text{горения}}, ^\circ\text{C}$	$V, \text{мм/с}$
TiC–5 мас. % NiCr	0.60	2314	50
TiC–10 мас. % NiCr	0.55	2313	50
TiC–20 мас. % NiCr	0.62	2246	50
TiC–30 мас. % NiCr	0.65	2050	16.6
TiC–40 мас. % NiCr	0.67	1841	5
TiC–50 мас. % NiCr	0.64	1568	5

ет степень деформации синтезированного материала. Установлено, что содержание 20–40 мас. % NiCr является оптимальным, при котором достигается максимальное значение степени деформации синтезированного материала. На степень деформации также оказывает влияние время задержки перед приложением давления. Из рис. 4 видно, что с увеличением времени задержки (от 0 до 2 с) степень деформации снижается. Увеличение времени задержки приводит к значительным теплотерям материала после прохождения фронта горения, в результате чего материал остывает и теряет способность к сдвиговому деформированию. При этом следует иметь в виду, что время задержки влияет и на фазовый состав синтезированного материала. Исходя из вышеизложенного, полученные зависимости следует рассматривать, учитывая результаты РФА. Для составов, которые имеют оптимальное массовое содержание 20–40 мас. % NiCr, полученных при СВС-сжигании с временем задержки 0, 1 и 2 с, проведен РФА (рис. 5).

Установлено, что состав TiC–20 мас. % NiCr состоит из трех фаз: TiC, $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$ и Cr_2Ni_3 , это подтверждает отсутствие химического реагирования металлической связки NiCr с исходными ре-

агентами и продуктами синтеза. Температуры горения для всех составов выше температуры плавления металлической связки, поэтому в условиях эксперимента наблюдается ее плавление. Последующая кристаллизация происходит с образованием $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$ и Cr_2Ni_3 . Об этом свидетельствует расщепление дифракционного пика, характерного для NiCr, при $2\theta = 44^\circ$ (рис. 5). С изменением времени задержки от 0 до 2 с размер кристаллической ячейки каждой фазы не меняется. Увеличение доли NiCr до 30 и 40 мас. % приводит к снижению температуры горения состава, в результате в синтезированном материале отмечается наличие непрореагировавшего Ti. Для состава с 30 мас. % NiCr с увеличением времени задержки перед приложением давления происходит полное реагирование Ti с C. За счет более низкой температуры горения при 40 мас. % NiCr непрореагировавший Ti наблюдается при всех временах задержки. Можно отметить, что изменение массового соотношения NiCr в смеси приводит к изменению параметров кристаллической решетки TiC (табл. 3).

В качестве модельного состава для исследования микроструктуры синтезированного материала

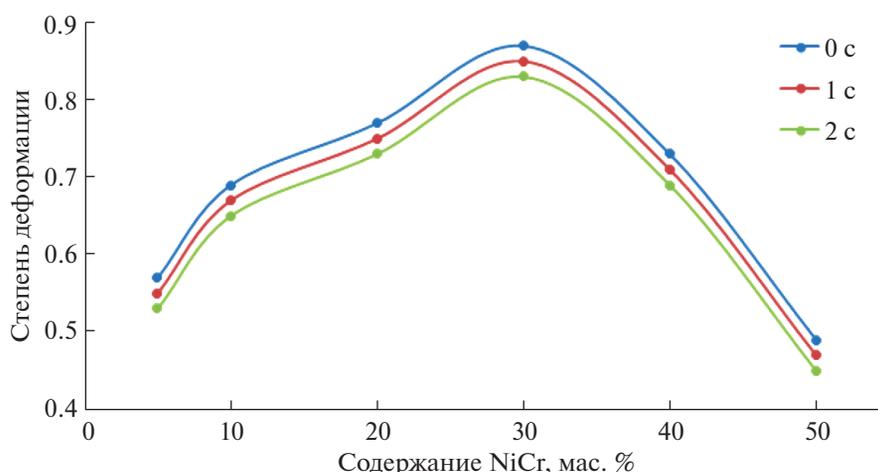


Рис. 4. Зависимость степени деформации материала от массового содержания NiCr.

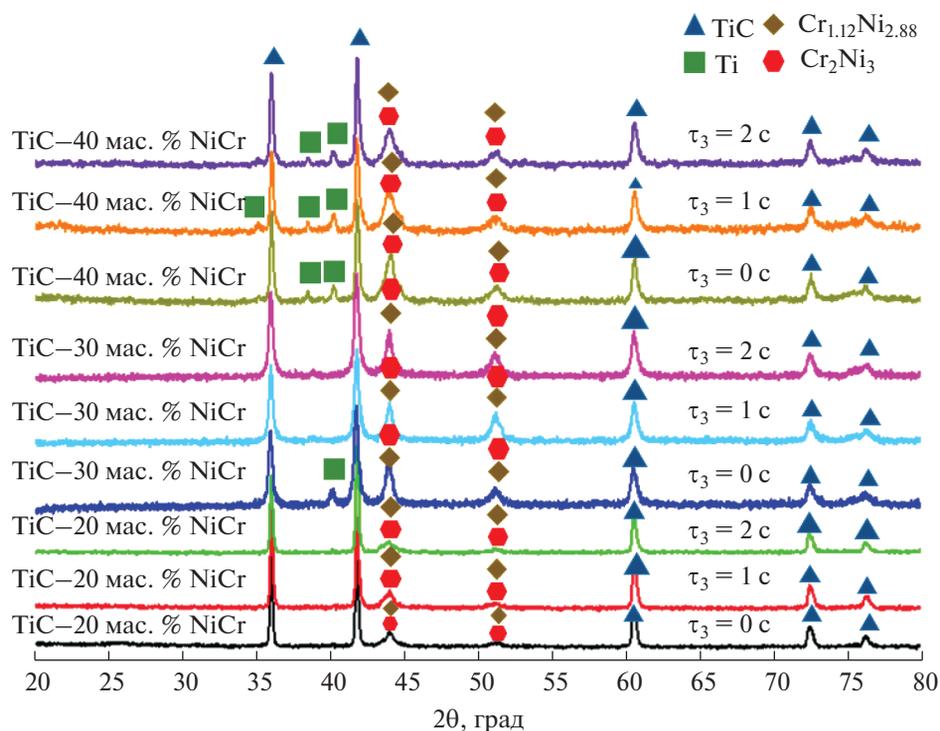


Рис. 5. РФА образцов состава TiC–20, 30 и 40 мас. % NiCr в зависимости от времени задержки перед приложением давления.

ла был выбран состав TiC–30 мас. % NiCr, для которого установлена наибольшая степень деформации при свободном СВС-сжатии (рис. 6).

В полученных материалах при времени задержки от 0 до 2 с присутствует три вида структурных составляющих. Основной фазой являются зерна TiC, которые имеют округлую форму. Эти

зерна расположены в матрице из NiCr ($\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$), локально наблюдается фаза Cr_2Ni_3 . Установлено, что с увеличением времени задержки размер зерен TiC увеличивается, так как синтезированный материал за счет более позднего контакта с плунжером прессы находится более длительное время при высокой температуре. Так,

Таблица 3. Параметры элементарной кристаллической ячейки

Состав	Фаза	Время задержки, с		
		0	1	2
		$a, \text{Å} (c, \text{Å})$		
TiC–20 мас. % NiCr	TiC	4.3178	4.3178	4.3178
	$\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$	3.54	3.54	3.54
	Cr_2Ni_3	3.579	3.579	3.579
TiC–30 мас. % NiCr	TiC	4.322	4.322	4.322
	Ti	2.9505, $c = 4.6826$	–	–
	$\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$	3.54	3.54	3.54
	Cr_2Ni_3	3.579	3.579	3.579
TiC–40 мас. % NiCr	TiC	4.316	4.316	4.316
	Ti	2.9505, $c = 4.6826$	2.9505, $c = 4.6826$	2.9505, $c = 4.6826$
	$\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$	3.54	3.54	3.54
	Cr_2Ni_3	3.579	3.579	3.579

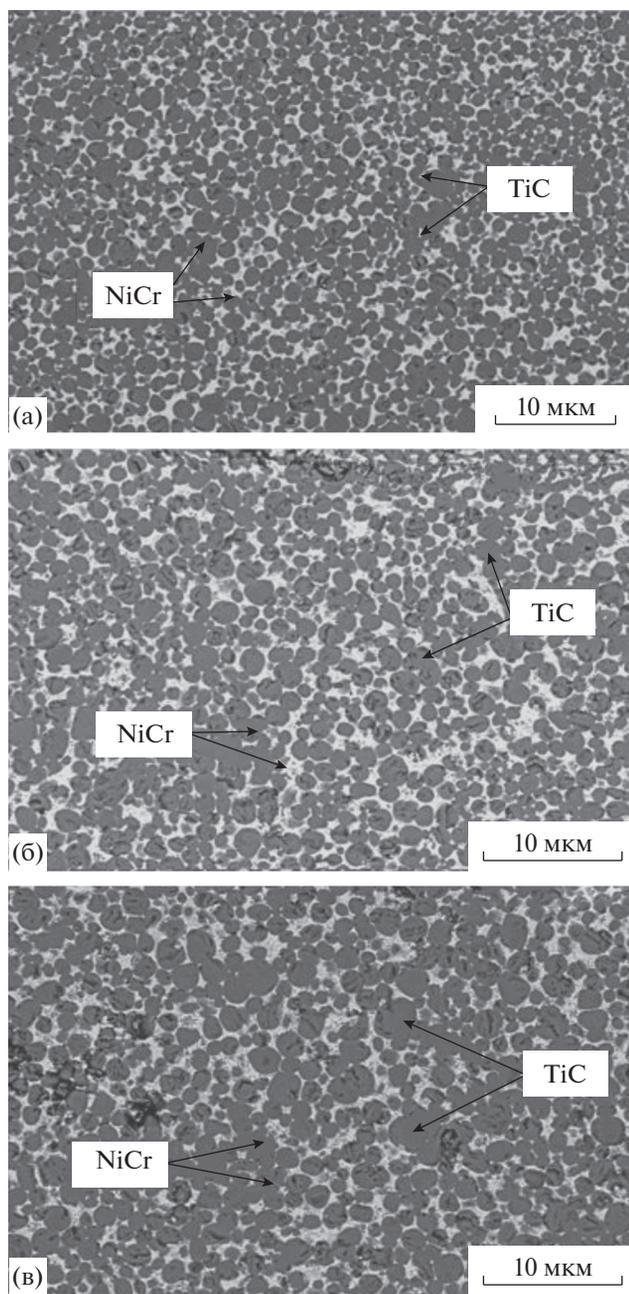
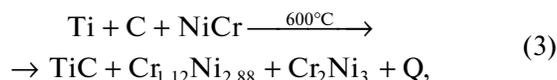


Рис. 6. СЭМ-фотографии образцов состава TiC–30 мас. % NiCr, полученных при времени задержки: а – 0 с, б – 1 с, в – 2 с.

без времени задержки средний размер зерна TiC составляет 1.8 мкм, для 1 с – 2.0 мкм, 2 с – 2.6 мкм [34]. Следует отметить, что при большем времени задержки наблюдаются зерна TiC с размерами до 5 мкм. При меньшем времени задержки формирование структуры материала происходит в условиях более интенсивного теплоотвода, так как взаимодействие синтезированного материала с поверхностью плунжера прессы происходит раньше. При этом образованные зерна TiC не успевают вырасти до более крупных размеров.

На основе полученных данных СЭМ и РФА можно сделать вывод, что синтез исходных реагентов проходит по следующему химическому маршруту, представленному реакциями (3)–(5):



Происходит прямое экзотермическое взаимодействие титана с сажей с образованием TiC и выделением большого количества тепла ($Q = 3480$ кДж/кг [35]). Исходный порошок NiCr во всех случаях являлся инертным к исходным реагентам и продуктам синтеза. За счет того, что температура горения выбранных составов лежит в диапазоне от 2314 до 1568°C (в зависимости от массового содержания NiCr), металлический порошок NiCr плавится ($t_{\text{пл}}(\text{NiCr}) = 1400^\circ\text{C}$). После прохождения волны горения происходит его кристаллизация с образованием NiCr как исходной стехиометрии $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$, так и Cr_2Ni_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлена оптимальная плотность исходных заготовок для каждого состава системы TiC–(5–50 мас. %) NiCr, соответствующим максимальным температуре и скорости горения.

На основе метода свободного СВС-сжатия исследовано влияние времени задержки перед приложением давления на формуемость материала на основе системы TiC–(5–50 мас. %) NiCr. Установлено, что 20–40 мас. % никрома являются оптимальным содержанием в исходной смеси, соответствующим максимальной степени деформации синтезированного материала при высокотемпературном сдвиговом деформировании.

Определен химический маршрут при синтезе исходных реагентов титана, сажи и никрома в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Показано, что время задержки перед прессованием оказывает влияние на фазовый состав, размер элементарной кристаллической ячейки и структуру синтезированного материала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solonenko O.P., Smirnov A.V., Chesnokov A.E. // AIP Conf Proc. 2017. V. 1893. № 1. P. 030003-1. <https://doi.org/10.1063/1.5007461>
2. Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Ulianitsky V.Y. et al. // J. Surf. Investig. 2016. V. 10. № 5. P. 1040. <https://doi.org/10.1134/S1027451016050402>
3. Markelova O.A., Koshuro V.A., Fomin A.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2086. № 1. P. 012188. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012188>
4. Aramian A., Sadeghian Z., Razavi S.M.J. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2021. V. 30. № 9. P. 6777. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05995-8>
5. Chesnokov A.E., Smirnov A.V., Batraev I.S. // J. Synch. Investig. 2019. V. 13. № 4. P. 628. <https://doi.org/10.1134/S1027451019030248>
6. Bolelli G., Colella A., Lusvardi L. et al. // Wear. 2020. V. 450–451. P. 203273. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203273>
7. Sytchenko A.D., Sheveyko A.N., Levashov E.A. et al. // Russ. J. Non-Ferr. Metals. 2020. V. 61. № 3. P. 325. <https://doi.org/10.3103/S1067821220030177>
8. Chandel R., Sharma N., Bansal S.A. // Emergent Mater. 2021. V. 4. № 5. P. 1243. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00186-6>
9. Heidari E., Boutorabi S.M.A., Honaramooz M.T. et al. // Int. J. Met. 2021. V. 16. № 1. P. 166. <https://doi.org/10.1007/s40962-021-00579-7>
10. Zhong Q., Liu H., Xu L. et al. // J. Iron Steel. Res. Int. 2021. V. 28. № 11. P. 1366. <https://doi.org/10.1007/s42243-021-00576-4>
11. Byun J.M., Lee E.S., Heo Y.J. et al. // Int. J. Refract. Hard. Met. 2021. V. 99. P. 105602. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105602>
12. Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 433. [Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
13. Tomilin O.B., Muryumin E.E., Fadin M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 431. [Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Фадин М.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 457.] <https://doi.org/10.1134/S0036023622040192>
14. Radishevskaya N.I., Nazarova A.Y., L'vov O.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 2. P. 142. [Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 151.] <https://doi.org/10.1134/S0020168520010112>
15. Nakashima Y., Kamiya R., Hyuga H. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11. P. 19228. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.260>
16. Resnina N., Rubanik Jr., Rubanik V. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 299. P. 130047. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130047>
17. Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1115. [Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621080039>
18. Stolin A.M., Kozlov V.V., Kalugin A.V. // Dokl. Akad. Nauk. 1999. V. 365. № 2. P. 225.
19. Prokopets A.D., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 301. P. 130331. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130165>
20. Stolin A.M., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al. // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. № 3. P. 261. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00348-4>
21. Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 1513. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.292>
22. Prokopets A.D., Bazhin P.M., Konstantinov A.S. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 9. P. 937. [Проконец А.Д., Бажин П.М., Константинов А.С. и др. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 986.] <https://doi.org/10.1134/S0020168521090132>
23. Bazhin P.M., Chizhikov A.P., Stolin A.M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 20. P. 28444. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.262>
24. Antipov M.S., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S. et al. // Refract. Ind. Ceram. 2021. V. 62. № 2. P. 208. [Антипов М.С., Чижиков А.П., Константинов А.С. и др. // Новые огнеупоры. 2021. Т. 4. С. 34.] <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00584-7>
25. Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 7. P. 9297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.188>
26. Подлесов В.В., Радугин А.В., Столин А.М. и др. // Инженерно-физический журн. 1997. Т. 63. № 5. С. 525.
27. Shi X.L., Jiang Y.H. // J. Alloys Compd. 2020. V. 816. P. 152681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152681>
28. Rajak S.K., Aherwar A., Pruncu C.I. // Mater. Res. Express. 2019. V. 7. № 1. P. 016543. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6534>
29. Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Черноголовка, 1978. 450 с.
30. Гальшев С.Н., Зарипов Н.Г., Бажин П.М. и др. // Перспективные материалы. 2015. № 11. С. 63.
31. Tsoutsouva M.G., Regula G., Ryningen B. et al. // Acta Mater. 2021. V. 210. P. 116819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116819>
32. Bao Y., Zhou J.P., Zhang Y. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 287. P. 129312. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129312>
33. Jiang P., Huang H., Ren W. et al. // Rare Metal Mater. Eng. 2021. V. 50. № 8. P. 3035.
34. Stel'makh L.S., Stolin A.M., Bazhin P.M. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 7. P. 695. [Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 732.] <https://doi.org/10.1134/S0020168520070158>
35. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М., 2007. С. 471.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.93+546.86+544.014

ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ НА РЕАКЦИЮ ДИБОРИДА ГАФНИЯ С ИРИДИЕМ

© 2022 г. В. В. Лозанов^{a, *}, Н. И. Бакланова^a, Д. А. Банных^a, А. Т. Титов^b^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия^bИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Тройные бориды на основе иридия и гафния получены простым методом по реакции иридия с диборидом гафния в присутствии металлической сурьмы при температуре 1500°C. Продукт представляет собой кристаллы $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ вытянутой формы, а также зерна размером до 10–15 мкм, состоящие из других тройных боридов системы Hf-Ir-B . Показано, что введение сурьмы в реакционную смесь меняет схему взаимодействия и приводит к образованию соединений, не плавящихся в интервале температур 1000–1300°C, что способствует образованию сыпучего продукта. Образующийся в ходе реакции IrSb_2 распадается при 1500°C, при этом иридий тратится на формирование тройных боридов, а сурьма испаряется и может быть полностью отогнана из реакционной зоны. Высокая скорость испарения сурьмы препятствует консолидации частиц тройных боридов, что также приводит к получению сыпучего продукта. Предложенный подход может быть использован для получения порошков тройных боридов Hf-Ir-B , востребованных в различных областях материаловедения.

Ключевые слова: высокотемпературные материалы, тройные бориды, антимонид иридия

DOI: 10.31857/S0044457X22100300

ВВЕДЕНИЕ

Диборид гафния, особенно в сочетании с карбидом кремния, представляет большой интерес для разработки материалов и покрытий, работающих в экстремальных условиях температур, механических нагрузок и агрессивных газовых сред [1–5]. Тройные бориды на основе гафния, в частности Hf-Ir-B , в последнее время привлекают особое внимание в качестве потенциальных катализаторов для электролитического разложения воды (oxygen evolution reactions), топологических полуметаллов (topological semimetals), магнитных и высокотемпературных материалов [6–9]. В настоящее время известно о существовании $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$, $\text{Hf}_3\text{Ir}_3\text{B}_2$, HfIr_3B_4 , твердого раствора внедрения $\text{HfIr}_3\text{B}_{0.45}$, а также недавно открытых соединений, имеющих среднестатистический состав $\text{HfIr}_{2.1}\text{B}_{1.3}$ и $\text{HfIr}_{5.7}\text{B}_{2.7}$ [6–10]. Синтез этих соединений, как правило, проводят при высокой температуре посредством спекания порошков металлов и бора между собой, взаимодействием иридия с HfB_2 либо металлического гафния с боридом иридия при различных температурах [9–11]. В результате этих реакций образуется плотно спеченный и очень твердый ($\text{HV} = 13\text{--}23$ ГПа [9]) продукт, который

нуждается в дальнейшем измельчении в специальном размольном оборудовании [9, 11].

Известно, что многокомпонентные бориды можно синтезировать в присутствии легкоплавких металлов или сплавов, которые влияют на механизм взаимодействия, облегчая, например, диффузию компонентов через жидкую фазу. В качестве такой добавки для синтеза боридов могут быть использованы алюминий, медь, некоторые сплавы [12–15]. Так, для синтеза сложных боридов благородных металлов $\text{LaOs}_2\text{Al}_2\text{B}$, $\text{LaOs}_2\text{AlB}_2$ и $\text{LaRu}_2\text{Al}_2\text{B}$ был использован легкоплавкий эвтектический состав $\text{La}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$, имеющий температуру плавления $\sim 532^\circ\text{C}$. Недостатком такого подхода является образование побочных продуктов – двойных и тройных соединений вышеуказанных металлов с компонентами системы.

В настоящей работе предложен подход к синтезу многокомпонентных боридов на основе гафния и иридия с использованием металлической сурьмы. Сурьма имеет довольно низкую температуру плавления по сравнению с гафнием, иридием и бором (630.6°C по сравнению с 2227°C , 2443 и 2076°C соответственно), при этом равновесное давление паров при температуре плавления достаточно высокое и составляет 2.05×10^{-4} атм.

[16]. Сведения о фазовых диаграммах тройных систем Hf–B–Sb и B–Ir–Sb отсутствуют, есть лишь упоминание об одном соединении состава HfIrSb [17]. Это дает некоторые основания полагать, что формирование тройных соединений Hf–Ir–B будет более предпочтительным, чем формирование тройных соединений, содержащих сурьму.

Цель работы – изучить влияние легкоплавкого агента – металлической сурьмы на реакцию дигорида гафния с иридием и охарактеризовать полученные продукты с точки зрения фазового состава и морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок HfB₂ (ч., ТУ 6-09-03-418-76, Россия), механически активированный порошок иридия (99.95%, ГОСТ 12338-81, Россия) [18], металлическую сурьму (ос. ч., Россия). Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных реагентов подтвердил отсутствие примесных фаз. Реагенты смешивали в агатовой ступке в мольном соотношении HfB₂ : Ir : Sb = 1 : 2 : 1. Смесь загружали в графитовый тигель, накрывали фольгой из терморасширенного графита и загружали в установку горячего прессования. Реакционную зону вакуумировали и заполняли аргоном (чистота 99.999%) до давления ~130 кПа. Нагрев проводили со скоростью 100 град/мин до 1000°C, выдерживали при этой температуре 12 ч, а затем охлаждали со скоростью ~75 град/мин. После нагрева порошок извлекали, проводили отбор пробы, затем перемешивали в агатовой ступке и вновь загружали в реактор для проведения экспериментов при 1300 (6 ч выдержки) или 1500°C (4 ч выдержки). Ранее было показано, что первые признаки взаимодействия HfB₂ с иридием – бориды иридия – становятся заметными при 1000°C, а при 1300°C наблюдается изменение фазового состава продукта и появление тройных боридов Hf₂Ir₅B₂ и HfIr₃B₄ [9]. Выбор температуры 1500°C обусловлен тем, что эта температура близка к температуре кипения сурьмы (1587°C).

Дифрактограммы порошков регистрировали с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, США), в CuK_α-излучении в диапазоне 2θ = 10°–130°. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием программного обеспечения Topas 4.2. Для идентификации фаз использовали базу данных ICSD (2006 г.) и литературные данные [9, 10]. Морфологию продуктов исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов TM-1000 (Hitachi, Япония) и MIRA3 LMU (Tescan, Чехия). Для изучения микроструктуры порошки за-

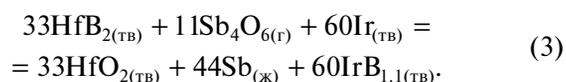
ливали в эпоксидную смолу, шлифовали и полировали алмазными суспензиями. Элементный анализ проводили с применением приставки INCA Energy 450 X-Max80 (Oxford Instruments, UK) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

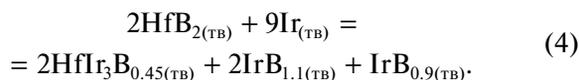
Продукт, полученный после термообработки смеси при 1000°C, представляет собой порошок черного цвета, легко растирающийся в ступке. По данным СЭМ, он состоит из частиц различной морфологии размером 1–3 мкм и небольших агрегатов размером до 10 мкм (рис. 1а). Исследование фазового состава порошка (рис. 1б) указывает на присутствие незначительного количества непрореагировавшего HfB₂ (6%), а также IrB_{1,1}, IrSb₂ и HfIr₃B_{0,45}, причем основными фазами, по данным количественного РФА, являются IrB_{1,1} и IrSb₂ (35 и 44 мас. %) соответственно. Содержание известной из литературы тройной фазы HfIr₃B_{0,45} незначительно и составляет ~4 мас. %. Образование этих фаз можно объяснить протекающим следующих реакций:



Несколько неожиданным является появление в продуктах фазы HfO₂, содержание которой находится на уровне 11 мас. %. Следует отметить, что рассчитанное количество может быть несколько завышенным (для CuK_α снижение интенсивности на 90% происходит при толщине образца 2.23 мкм для HfO₂, 1.10 мкм для IrB_{1,1} и 1.15 мкм для IrSb₂). Образование этой фазы можно объяснить взаимодействием кислородных примесей, содержащихся, например, в исходных реактивах с HfB₂. Известно, что связь Hf–O является очень прочной, энергия ее диссоциации составляет 189 ккал/моль [19], поэтому присутствие примесей кислорода в реакционной среде будет приводить к образованию связей Hf–O [20]. Нельзя исключать наличие на поверхности металлической сурьмы оксидной пленки состава Sb₂O₃, образовавшейся в результате растирания порошка в ступке [21, 22]. Ранее было показано [22], что двухчасовое механическое измельчение сурьмы в агатовом контейнере металлическими шарами приводит к натиру и образованию побочного продукта – оксида сурьмы, что было подтверждено методом РФА. Оксид сурьмы в виде паров Sb₄O₆ [23] может взаимодействовать с HfB₂ в присутствии металлического иридия по брутто-реакции:



Сравнение результатов взаимодействия иридия с HfB_2 при 1000°C в присутствии сурьмы и без нее указывает на изменение качественного фазового состава продуктов [9], а именно появление фазы антимонида иридия IrSb_2 и отсутствие фазы $\text{IrB}_{0,9}$, которую ранее мы обнаруживали наряду с фазой $\text{IrB}_{1,1}$ в реакции иридия с HfB_2 :



Полученный при 1300°C продукт представляет собой сыпучий порошок черного цвета. Можно напомнить, что в отсутствие сурьмы уже при температурах 1200°C и выше HfB_2 реагирует с иридием с образованием продукта в виде плотно спеченных частиц шаровидной формы, которые с трудом поддаются измельчению [9]. Исследование морфологии продукта показало, что он состоит из зерен неправильной формы (рис. 2а). Более полные представления можно получить из анализа шлифа этого образца. Так, на рис. 2б можно видеть, во-первых, достаточно крупные агрегаты вытянутой формы длиной $75\text{--}100\text{ мкм}$ и шириной $\sim 25\text{ мкм}$, состоящие, по данным ЭДС-анализа, из HfO_2 . Кроме этого присутствуют зерна округлой формы, которые в некоторых случаях собраны в агрегаты неправильной формы. Элементный анализ в режиме обратнорассеянных электронов этих зерен показал, что они состоят главным образом из фазы IrSb_2 (области темно-серого цвета, табл. 1). Между областями темно-серого цвета присутствуют области светло-серого оттенка размером $1\text{--}2\text{ мкм}$, в состав которых входят Ir (преимущественно), Sb и Hf. Так как фазовые диаграммы тройной Hf–Ir–Sb и четверной Hf–Ir–Sb–B систем отсутствуют, можно только предполагать, что данные области относятся к тройным соединениям Hf–Ir–B, которые были зарегистрированы методом РФА. Обнаружение сурьмы в этих областях методом ЭДС обусловлено тем, что область регистрации спектра ЭДС несколько больше, это приводит к частичному включению соседних областей в анализируемую область.

На рис. 3 представлена рентгенограмма продукта, полученного при 1300°C . Можно отметить, что, как и для образца, полученного при 1000°C , основными фазами являются $\text{IrB}_{1,1}$ и IrSb_2 . Присутствует также диоксид гафния в качестве примеси и непрореагировавший HfB_2 . Отличительной особенностью рентгенограммы образца, полученного при 1300°C , является присутствие пиков, относящихся к тройным боридам $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ и HfIr_3B_4 . Таким образом, данные ЭДС и РФА хорошо согласуются между собой. Как было отмечено выше, при 1300°C образуется сыпучий продукт, что может косвенно свидетельствовать об

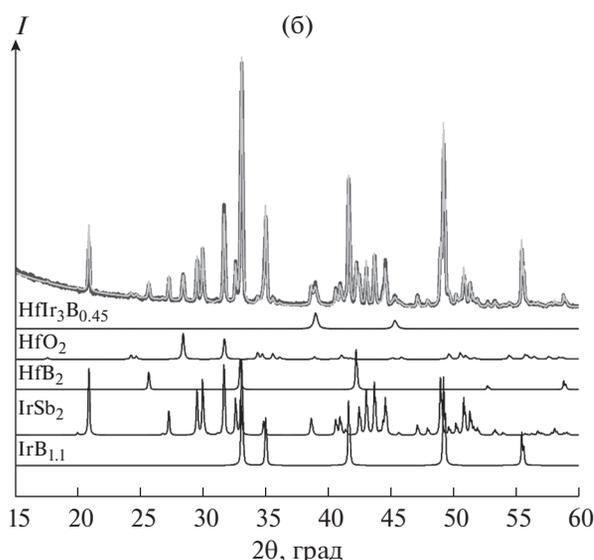
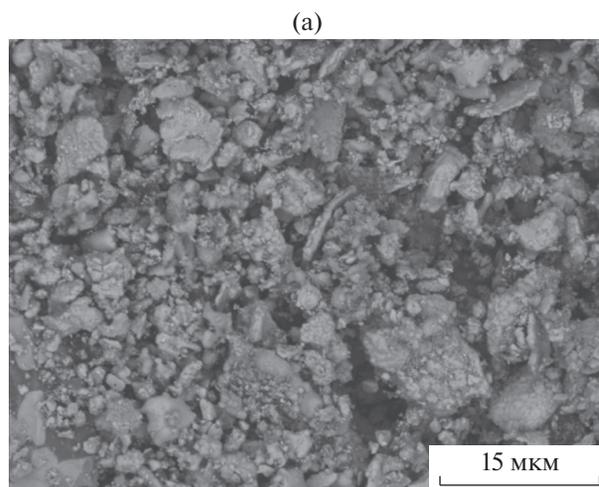


Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и экспериментальная дифрактограмма (б) продуктов, полученных при термообработке смеси $\text{HfB}_2\text{--Ir--Sb}$ при 1000°C .

отсутствии в системе жидкой фазы. Действительно, согласно данным РФА и ЭДС, в продуктах взаимодействия HfB_2 с иридием в присутствии сурьмы Sb (реакции (1) и (2)) обнаружены фазы, температуры плавления которых превышают 1300°C , а именно: $\text{IrB}_{1,1}$ (1339°C [24]), IrSb_2 (1475°C [25]) и тройные соединения Hf–Ir–B, плавящиеся при температуре выше 1600°C [11]. Когда реакция HfB_2 с иридием протекает в отсутствие сурьмы, образуется борид иридия состава $\text{IrB}_{0,9}$, имеющий температуру плавления 1289°C , поэтому получается плотно спеченный продукт [9].

В результате термической обработки смеси при 1500°C образуется продукт темного цвета,

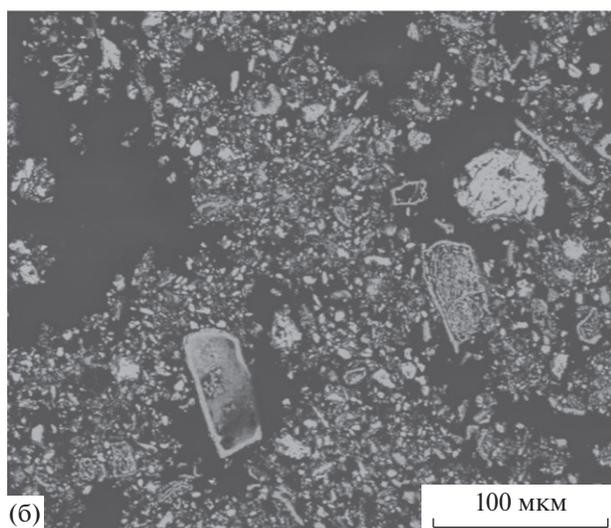
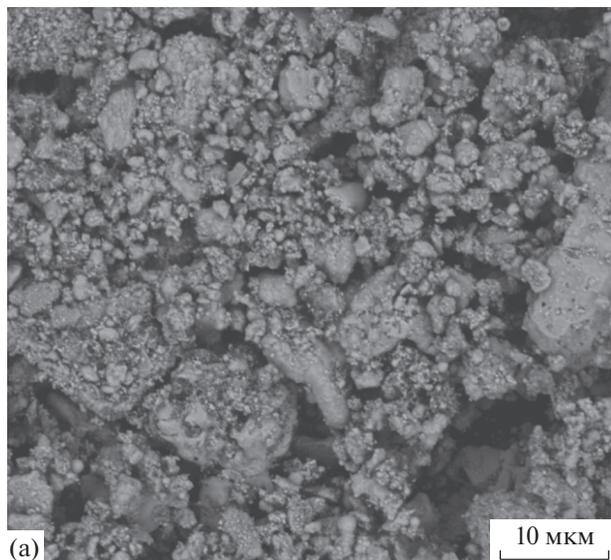


Рис. 2. СЭМ-изображение продуктов, полученных при термообработке смеси HfB_2 – Ir – Sb при 1300°C : а – общий вид частиц порошка, б – сечение частиц порошка.

также сохраняющий сыпучесть. Морфология продукта изменяется, и наряду с частицами округлой формы появляется заметное количество одноосных вытянутых кристаллов (рис. 4а). Множественный элементный анализ этих кристаллов показал, что в них присутствуют иридий и гафний с отношением $\text{Ir} : \text{Hf} \sim 2.4$ (рис. 4б), что соответствует соотношению этих элементов в фазе тройного борида $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ [9]. Частицы округлой формы имеют более сложный состав, в котором атомное отношение Ir к Hf варьируется от 2 до 6 (табл. 2). Эти отношения находятся в хорошем соответствии с составами тройных фаз Hf – Ir – B , которые образуются в ходе реакции между HfB_2 и

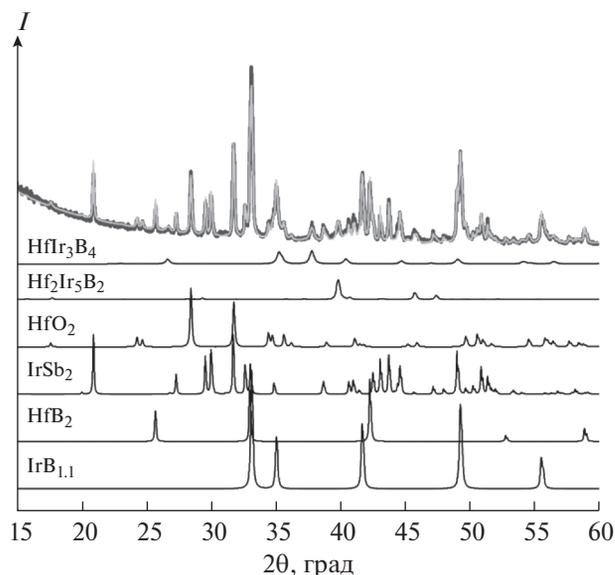
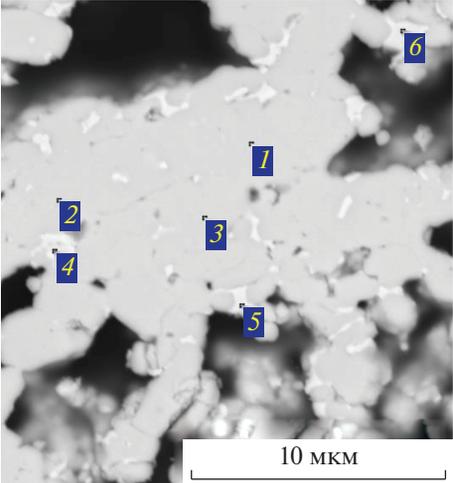


Рис. 3. Экспериментальная дифрактограмма продуктов, полученных при термообработке смеси HfB_2 – Ir – Sb при 1300°C .

иридием [9]. Элементный анализ свидетельствует об отсутствии сурьмы в составе образца. Это можно объяснить испарением металлической сурьмы. Действительно, металлическая сурьма была обнаружена в виде конденсата на водоохлаждаемой крышке реактора.

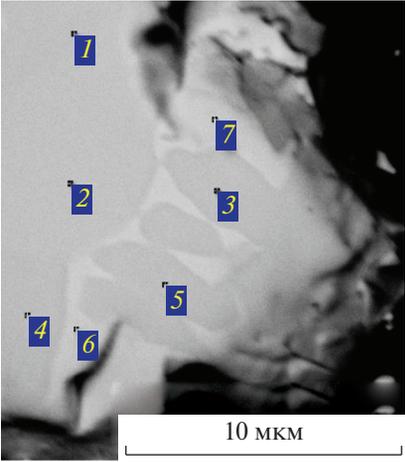
По данным РФА, фазовый состав продукта, полученного при 1500°C , отличается от такового для смеси, прогретой при 1300°C (рис. 4в). Основной фазой является борид состава $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ (41 мас. %). Количество непрореагировавшего HfB_2 составило ~ 16 мас. %, а тройного борида HfIr_3B_4 – не более 8 мас. %. Рефлексы тройных боридов со среднестатистическим составом $\text{HfIr}_{2.1}\text{B}_{1.3}$ и $\text{HfIr}_{5.7}\text{B}_{2.7}$ в рентгенограммах отсутствуют, что может быть связано с их незначительной концентрацией. В продукте присутствует в количестве ~ 30 мас. % фаза, положение всех рефлексов которой соотносится с положениями рефлексов тройного борида $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ ($P4/mbm$, структурный тип $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$), но с меньшим на 6% объемом элементарной ячейки, чем сообщалось ранее (267.3 – 285 \AA^3) [10]. Уменьшение объема элементарной ячейки, по-видимому, является следствием полного замещения атома гафния в кристаллографической позиции $2a$ на атом меньшего размера. С помощью ЭДС-анализа в продукте действительно был обнаружен кремний. Присутствие кремния в продукте можно объяснить натиром материала агатовой ступки в ходе пробоподготовки, так как тройные бориды на основе гафния и иридия обладают очень высокой твердостью [9].

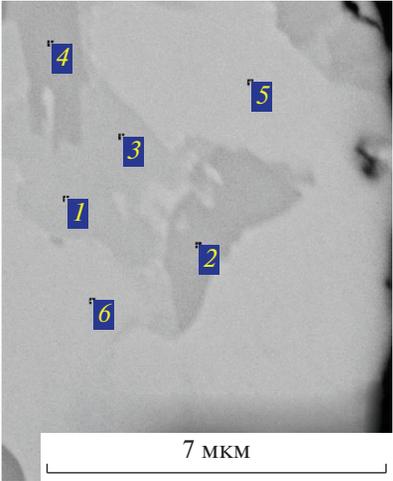
Таблица 1. Элементный анализ (ат. %) и фазовый состав зерен округлой формы, образующихся при 1300°C

	№ спектра	Sb	Hf	Ir	Фаза
	1	67.3	0.0	32.7	IrSb ₂
2	67.2	0.0	32.8	IrSb ₂	
3	67.1	0.0	32.9	IrSb ₂	
4	20.1	4.2	75.6	*	
5	19.7	4.6	75.7	*	
6	6.6	0.0	93.4	**	

* Предположительно тройные бориды Hf–Ir–B. ** Предположительно IrB_{1,1}.

Таблица 2. Элементный анализ (ат. %) и фазовый состав произвольно выбранных округлых зерен продукта, полученного при 1500°C

	№ спектра	Hf	Ir	Фаза
	1	23.9	76.1	HfIr ₃ B ₄
2	23.8	76.2	HfIr ₃ B ₄	
3	23.1	76.9	HfIr ₃ B ₄	
4	23.5	76.5	HfIr ₃ B ₄	
5	23.8	76.2	HfIr ₃ B ₄	
6	13.0	87.0	HfIr _{5,7} B _{2,7}	
7	13.4	86.6	HfIr _{5,7} B _{2,7}	

	№ спектра	Hf	Ir	Фаза
	1	32.7	67.3	HfIr _{2,1} B _{1,3}
2	23.3	76.7	HfIr ₃ B ₄	
3	32.9	67.1	HfIr _{2,1} B _{1,3}	
4	23.7	76.3	HfIr ₃ B ₄	
5	29.6	70.4	Hf ₂ Ir ₅ B ₂	
6	25.5	74.5	HfIr ₃ B ₄	

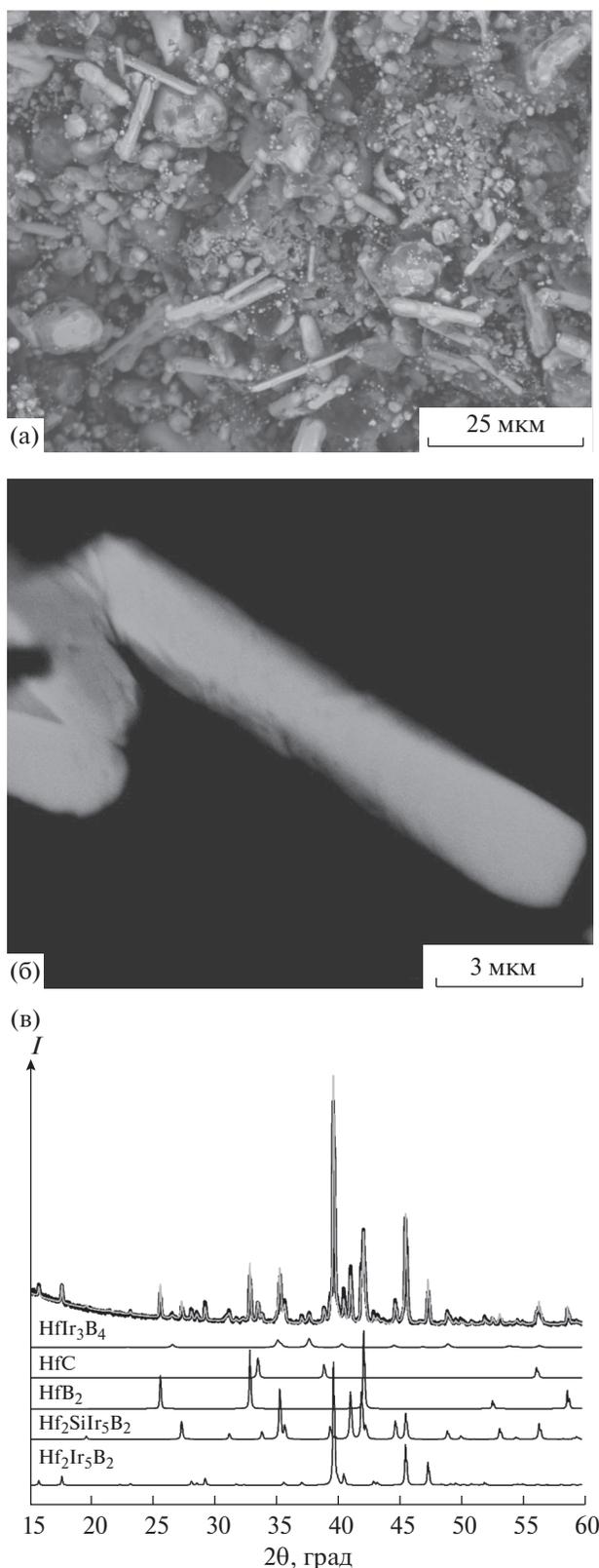


Рис. 4. СЭМ-изображения и рентгенофазовый анализ продуктов, полученных при термообработке смеси HfB_2 –Ir–Sb при 1500°C : а – общий вид продукта, б – сечение кристалла $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$; в – дифрактограмма.

Моделирование структуры соединения $\text{Hf}_2\text{SiIr}_5\text{B}_2$, в котором один атом гафния в кристаллографической позиции $2a$ замещен на атом кремния, приводит к очень хорошему соответствию с экспериментальными данными РФА, полученными в настоящей работе (рис. 4в). Соединение $\text{Hf}_2\text{SiIr}_5\text{B}_2$ изоструктурно $\text{Hf}_3\text{Ir}_5\text{B}_2$ с пр. гр. $P4/mbm$; параметры решетки: $a = 9.056$, $c = 3.260$ Å. Хотя в литературе отсутствуют сведения об этом соединении, однако сообщается о подобных четверных соединениях вида $\text{Mg}_2\text{SiIr}_5\text{B}_2$ и $\text{Sc}_2\text{SiIr}_5\text{B}_2$, изоструктурных $\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$, в которых атом Si занимает кристаллографическую позицию $2a$ [26]. Целенаправленный синтез этого соединения является предметом отдельной работы.

Анализ дифрактограмм продукта, полученного при 1500°C , показывает, что примесная фаза HfO_2 исчезла из состава продукта, что, возможно, связано с восстановлением ее углеродом тигля до HfC . Содержание HfC , определенное методом количественного РФА, составляет 5 мас. %. В дифрактограммах также отсутствуют какие-либо фазы, содержащие сурьму. Их отсутствие указывает на то, что при 1500°C антимоиды гафния и иридия, включая высокоплавкие ($t_{\text{пл}}(\text{IrSb}) \sim 1645^\circ\text{C}$ [25]), становятся термодинамически нестабильными в присутствии бора. При этом формирование тройных боридов системы Hf –Ir–B становится предпочтительным. Благодаря интенсивному разложению IrSb_2 (по перитектической реакции при 1475°C [25]) и испарению жидкой сурьмы (при 1587°C скорость испарения составляет ~ 19 г/(см с) [16]) консолидация частиц порошка не происходит и продукт сохраняет сыпучесть.

Таким образом, при температуре 1500°C из смеси HfB_2 и иридия в присутствии сурьмы получен сыпучий продукт, состоящий преимущественно из тройного бориды гафния $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$, а также тройных боридов другого состава. Присутствие примесных фаз можно уменьшить или исключить через контроль условий синтеза, например, исключая присутствие кислорода или кремния в исходных реактивах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые тройные бориды на основе иридия и гафния получены по реакции иридия с диборидом гафния в присутствии металлической сурьмы при температуре 1500°C . Продукт выделен в виде легко рассыпающегося порошка, тогда как в отсутствие сурьмы образуется плотный спеченный продукт, требующий дополнительной обработки для последующего использования. Полученный при 1500°C порошок представляет собой кристаллы $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$ вытянутой формы, а также округлые зерна размером до 10–15 мкм, состоящие преимущественно из тройного бориды гафния.

шественно из других тройных боридов системы Hf–Ir–B, а именно: HfIr₃B₄, HfIr_{2,1}B_{1,3} и HfIr_{5,7}B_{2,7}.

Ранее было показано [9], что при осуществлении реакции HfB₂ с иридием без добавления сурьмы наряду с тройными соединениями Hf–B–Ir образуются бориды иридия IrB_{1,1} и IrB_{0,9}, причем последний имеет температуру плавления 1289°C, что способствует образованию плотно спеченного продукта при температуре 1300°C. Введение сурьмы в реакционную смесь меняет схему взаимодействия. В интервале температур 1000–1300°C из смеси HfB₂, Ir и сурьмы наряду с тройными боридами Hf–B–Ir образуется IrB_{1,1} и антимонид IrSb₂, которые не плавятся в этом температурном интервале, что способствует образованию сыпучего продукта. Антимонид IrSb₂ устойчив до 1300°C включительно, но при 1500°C распадается. При этом иридий тратится на формирование тройных боридов, а сурьма испаряется и может быть полностью отогнана из реакционной зоны и использована повторно. Высокая скорость испарения сурьмы препятствует консолидации частиц тройных боридов, что приводит к получению сыпучего продукта.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. А.В. Ухиной (ИХТТМ СО РАН) за съемку рентгенограмм образцов, а также к. х. н. А.В. Уткину и М.А. Голосову за помощь в приготовлении образцов и полезные обсуждения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00075.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1697. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
2. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 421. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 393.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
3. *Vinokurov A.A., Korobov I.I., Domashnev I.A. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 5. P. 851. [*Винокуров А.А., Коробов И.И., Домашнев И.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 5. С. 705.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218050018>
4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 606. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 564. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040194> <https://doi.org/10.1134/S0036023620040191>
5. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1405. [*Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1314.] <https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>
6. *Barrios Jiménez A.M., Burkhardt U., Cardoso-Gil R. et al.* // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. P. 11042. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02022>
7. *Wang X., Cheng Zh., Zhang G. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 8314. <https://doi.org/10.1039/D0NR00635A>
8. *Shankhari P., Janka O., Pöttgen R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 4205. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10778>
9. *Lozanov V.V., Utkin A.V., Gavrilova T.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 2323. <https://doi.org/10.1111/jace.18234>
10. *Rogl P., Nowotny H.* // J. Less-Common Met. 1979. V. 67. P. 41. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90072-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90072-9)
11. *Sichevych O., Flipo S., Ormeci A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14280. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02073>
12. *Shishido T., Ye J., Oku M. et al.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 248. P. 18. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02621-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02621-7)
13. *Okada Sh., Izumi K., Kudaka K. et al.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. P. 36. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7313>
14. *Zaikina J.V., Jo Y.-J., Lattner S.E.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2773. <https://doi.org/10.1021/ic902151d>
15. *Bugaris D.E., Han F., Im J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8049. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01275>
16. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. 800 с.
17. *Gautier R., Zhang X., Hu L. et al.* // Nat. Chem. 2015. V. 7. P. 308. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.2207>
18. *Bannykh D.A., Golosov M.A., Lozanov V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 879. [*Баных Д.А., Голосов М.А., Лозанов В.В. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 925.] <https://doi.org/10.1134/S0020168521090028>
19. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1979. 448 с.
20. *Lozanov V.V., P'in I.Yu., Morozova N.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1781. [*Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б. и др.* // Журн. неорган.

- химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110108>
21. *Ma P., Slavin A.J.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. № 12. P. 8340.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8340>
22. *Tonejc A., Dužević D., Tonejc A.M.* // *Mater. Sci. Eng.* 1991. V. A134. P. 1372.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90993-W](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90993-W)
23. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
24. *Zeiringer I., Cheng X., Chen X.-Q. et al.* // *Sci. China Mater.* 2015. V. 58. P. 649.
<https://doi.org/10.1007/s40843-015-0078-6>
25. *Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J.-P.* // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 199. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90452-S](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90452-S)
26. *Nagelschmitz E.A.* Die Phasenumwandlung der Verbindung LiNiB und neue quaternäre Boride mit Mg₂SiIr₅B₂-Struktur. PhD Thesis, Köln, 1995. 146 s.