

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 11

Ноябрь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 11, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Сорбция радионуклидов на аморфном и кристаллических ортофосфатах церия(IV)
*Т. О. Козлова, Е. Ю. Хворостинин, А. А. Родионова,
Д. Н. Васильева, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов* 1515
- Новый метод синтеза замещенных 1-амидин-клозо-декаборатов
[1-B₁₀H₉NH=C(R¹)NHR²] (R¹ = Me, ⁱPr, Ph; R² = ⁿBu, Vn)
*А. А. Бильбулян, А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков,
И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 1523
- Иодаты NaLn(IO₃)₄ (Ln = Pr, Tb) – новые представители нелинейно-оптических кристаллов со структурой типа NaY(IO₃)₄
О. П. Григорьева, С. Ю. Стефанович, Д. О. Чаркин, В. А. Долгих, К. А. Лысенко 1528
- Взаимодействие высокодисперсных металлических порошков никеля с водными растворами Pd(II) в гидротермальных условиях
Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, М. Н. Лихацкий, А. М. Жижяев 1537
- Гидротермальный синтез силикатов кальция при извлечении фосфора из фосфорита
В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина 1546

Координационные соединения

- Порфириновые комплексы благородных металлов. Интермедиаты каталитических процессов (обзор)
Е. Ю. Тюляева 1552
- Синтез, химическое строение и спектральные характеристики в основном и возбужденном состояниях (порфириinato)(хлоро)индия(III) и его комплексов с C₆₀ и пиридилзамещенным фуллеро[60]пирролидином
Е. Н. Овченкова, Н. Г. Бичан, Т. Н. Ломова 1578

Теоретическая неорганическая химия

- Построение силового поля для компьютерного моделирования многостенных нанотрубок с использованием генетического алгоритма. I. Дисульфид вольфрама
А. В. Бандура, С. И. Лукьянов, А. В. Домнин, Д. Д. Куруч, Р. А. Эварестов 1588

Физические методы исследования

- Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора Ho₂O₃·2HfO₂
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 1599
- Синтез и высокотемпературная теплоемкость гексаалюминатов состава LaMgAl₁₁O₁₉ и SmMgAl₁₁O₁₉
*П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов,
А. В. Хорошилов, М. А. Рюмин, К. С. Гавричев* 1607

Физико-химический анализ неорганических систем

- Фазовые равновесия в системе Cu₂Se–Cu₈SiSe₆–Cu₈GeSe₆
*У. Р. Байрамова, К. Н. Бабанлы, Л. Ф. Машадиева,
Ю. А. Юсиров, М. Б. Бабанлы* 1614
- Пространственная компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы UCl₃–NaCl–MgCl₂–PuCl₃
В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая, В. И. Луцык, М. В. Ламуева 1626

Синтез, термодинамические свойства и ионная проводимость соединений на основе ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами (обзор)

*Н. И. Мацкевич, А. Н. Семерикова, Д. А. Самошкин,
С. В. Станкус, В. П. Зайцев, В. А. Кузнецов, А. Ю. Новиков*

1637

Физикохимия растворов

Влияние природы мостикового радикала на экстракционную способность дифенилфосфорилкетонных по отношению к актинидам и лантанидам

*А. М. Сафиулина, Н. Е. Борисова, А. В. Лизунов, А. В. Голубев, Г. В. Бодрин,
Е. И. Горюнов, И. Б. Горюнова, В. К. Брель, И. Г. Тананаев*

1656

Неорганические материалы и наноматериалы

Цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксидалюмоксиды и многокомпонентная керамика на их основе

*Г. И. Щербакова, А. С. Похоренко, Н. С. Кривцова, М. С. Варфоломеев,
А. И. Драчев, Ю. Б. Лебедь, А. А. Ашмарин, Т. Л. Апухтина,
А. Е. Чернышев, П. А. Стороженко*

1664

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185:544.723+546.79

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА АМОРФНОМ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРТОФОСФАТАХ ЦЕРИЯ(IV)

© 2023 г. Т. О. Козлова^а, *, Е. Ю. Хворостинин^б, А. А. Родионова^б,
Д. Н. Васильева^{а,с}, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^а

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

^бИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: taisia.shekunova@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Изучены сорбционные свойства аморфного гидроортофосфата церия(IV) и кристаллических фаз $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ в водных средах при pH 1, 4, 7 и 10 по отношению к радионуклидам $^{243}\text{Am}(\text{III})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$, $^{237}\text{Np}(\text{V})$ и $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$ в течение суток. Показано, что наибольшей степенью сорбции (до 100%) характеризуется аморфный гидроортофосфат церия(IV), при этом зависимости сорбции радионуклидов от величины pH для кристаллических соединений близки между собой: максимальные значения наблюдаются при pH 7 (до 100% для $^{243}\text{Am}(\text{III})$), минимальные – при pH 10 и 1. Исключение составляет $^{237}\text{Np}(\text{V})$, для которого сорбция близка к нулю в диапазоне pH 1–7, а при pH 10 достигает 60%. Выдержка аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) в кислой среде приводит к количественной десорбции всех исследуемых радионуклидов в течение первых 5 ч.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, сорбенты, адсорбция, фосфаты, PЗЭ

DOI: 10.31857/S0044457X23601207, **EDN:** ALENLR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важных экологических проблем остается загрязнение природных вод радионуклидами вследствие как природных, так и антропогенных процессов (выброс радиоактивных изотопов в биосферу в виде отходов предприятий по переработке ядерного топлива, в результате аварий на атомных электростанциях и др.) [1]. Извлечение радионуклидов из жидких радиоактивных отходов, утилизация и захоронение являются ключевыми для обеспечения долговременной радиационной безопасности. Для извлечения радионуклидов из водных сред используют различные методы, наиболее широко распространен сорбционный метод, который отличается относительной простотой реализации, масштабируемостью и экономичностью [2–4]. К сорбентам, с учетом необходимости их дальнейшего захоронения, предъявляется ряд требований, который включают высокую сорбционную емкость, радиационную стойкость и крайне низкую растворимость [5]. В качестве наиболее

перспективных сорбентов, пригодных для иммобилизации радионуклидов, в первую очередь, актинидов и лантанидов, рассматриваются фосфатсодержащие материалы. Так, ряд публикаций посвящен исследованиям сорбционных свойств синтетических аналогов природных фосфатных минералов CePO_4 (структура монацита), $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (структура чералита), $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (структура коснарита); фосфата тория ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$), фосфатов циркония ($\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, ZrP_2O_7) и ортофосфатов церия(IV) [6–12]. Сорбционные свойства последних изучены пока только для единичных аморфных или кристаллических соединений. В частности, авторы работы [13] для эффективного извлечения катионов стронция из радиоактивных водных растворов предложили использовать аморфный гидроортофосфат церия(IV) с последующей его гидротермальной обработкой. В работе [14] был разработан оригинальный метод иммобилизации радионуклидов путем *in situ* формирования аналогичного сорбента непосредственно в жидких радиоактивных средах при добавле-

нии к ним церийфосфатного раствора. В работах [15, 16] показана высокая эффективность сорбции композитных материалов на основе аморфных ортофосфатов церия(IV) и полимеров по отношению к радиоактивным изотомам ^{60}Co , ^{134}Cs , $^{152} + ^{154}\text{Eu}$. Продемонстрирована [17] возможность извлечения кристаллическим ортофосфатом калия-церия $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ катионов стронция из водных растворов в широком диапазоне pH. Обнаружено [18], что степень извлечения радионуклидов из водных растворов кристаллическим гидроортофосфатом церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ превышает 95% для Sr(II) и Np(V) при $\text{pH} > 7$, для Am(III) и U(VI) при $\text{pH} > 5$, для Th(IV) при $\text{pH} > 2$.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные показывают высокий потенциал использования ортофосфатов церия(IV) в качестве сорбентов радионуклидов, поэтому детальный анализ их сорбционных характеристик является актуальной задачей.

В настоящей работе проведен анализ сорбционных свойств аморфного гидроортофосфата церия(IV) и кристаллических ортофосфатов церия(IV) $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$. Учитывая изоструктурность исследуемых кристаллических соединений ортофосфатам тория(IV) $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$ [19], $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19] и $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$ [20], полученные результаты можно использовать при оценке сорбционных свойств последних, также рассматриваемых в качестве возможных матриц для иммобилизации радионуклидов [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ортофосфатов церия(IV). В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), H_3PO_4 (85 мас. %, ч. д. а.), HNO_3 (68 мас. %, ос. ч.), водный раствор аммиака (~25 мас. %, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Аморфный гидроортофосфат церия(IV) синтезировали по ранее разработанной методике [22, 23]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали нанокристаллический диоксид церия [24]. Далее навеску CeO_2 (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 80°C и постоянном перемешивании. После остывания церийфосфатного раствора к нему добавляли 15 мл дистиллированной воды. Полученный гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты многократной промывкой водой с промежуточным центрифугированием, после чего высушивали при 60°C в течение суток.

Синтез кристаллических фаз осуществляли в соответствии с ранее опубликованными методиками [25, 26]. Для получения $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к 5 мл церийфосфатного раствора добавляли 35 мл 1.5 или 3 М водного раствора аммиака соответственно. После этого реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). Полученные осадки многократно промывали дистиллированной водой, затем сушили при 60°C в течение 24 ч на воздухе. Для синтеза $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ к 5 мл церийфосфатного раствора приливали 35 мл дистиллированной воды, полученный гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты. Очищенный церийфосфатный гель отделяли от маточного раствора и приливали 35 мл 0.5 М водного раствора азотной кислоты. Дальнейшую обработку в гидротермальных условиях и сушку проводили аналогично синтезу $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Физико-химический анализ ортофосфатов церия(IV). Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ излучения в диапазоне углов 2θ 5° – 80° с шагом 0.02° 2θ и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку.

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

Удельную поверхность исследуемых соединений определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (Каткон, Россия) в интервале относительных давлений азота 0.05–0.25 с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам. Перед измерением образцы подвергали дегазации в токе азота при 120°C в течение 1 ч.

Измерения ζ -потенциала суспензий ортофосфатов церия(IV) осуществляли с помощью анализатора размеров частиц и ζ -потенциала Photocor Compact-Z.

Сорбционные эксперименты. В пластиковых флаконах объемом 50 мл готовили суспензии порошков ортофосфатов церия(IV) с концентрацией 0.27 г/л и выдерживали при постоянном перемешивании на шейкере со скоростью 250 об./мин в течение суток при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.01 М NaClO_4 (х. ч.). После этого переносили по 10 мл суспензий в пластиковые флаконы емкостью 20 мл и добавляли к ним аликвоту раствора радионуклида ($^{243}\text{Am}(\text{III})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$, $^{237}\text{Np}(\text{V})$, $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$). Концентрации радионуклидов в полученных суспензиях составляли (моль/л): 1.1×10^{-7} , 1.3×10^{-6} , 1.7×10^{-7} , 3.0×10^{-7} соответственно. Необходимое значение pH, равное 1, 4, 7 или 10, устанавливали с помощью разбавленных раство-

ров NaOH (х. ч.) и HClO₄ (х. ч.). Полученные суспензии оставляли на сутки при постоянном перемешивании. Параллельно готовили контрольные растворы, для этого во флаконы емкостью 20 мл заливали по 10 мл раствора 0.01 М NaClO₄, добавляли аликвоты растворов, содержащих соответствующие радиоактивные изотопы и доводили рН до значения 1, 4, 7 или 10. Перемешивание контрольных растворов осуществляли совместно с исследуемыми суспензиями.

Спустя сутки отбирали по 1 мл суспензий, отделяли маточный раствор от твердой фазы центрифугированием (СМ 50 Centrifuge, ELMi, Латвия) при 15000 g в течение 30 мин. Аналогичным образом центрифугировали контрольные растворы.

Концентрации радионуклидов определяли следующим образом:

²⁴³Am(III): растворы анализировали без дополнительной пробоподготовки с использованием гамма-спектрометра (Canberra, GC 1020, США) по линии 74.5 кэВ.

^{233,238}U(VI) и ²³⁷Np(V): 50 мкл маточного раствора переносили на стальную подложку, высушивали под инфракрасной лампой, затем прокачивали до красного каления. После остывания образцы анализировали с использованием альфа-спектрометра (Alpha Analyst, Canberra, США).

²³²Th(IV): к 900 мкл маточного раствора добавляли 100 мкл 1%-ного водного раствора Арсенazo-III (х. ч.) [27], после чего анализировали оптическое поглощение при 648 нм с использованием спектрофотометра (Unicam UV 300, ThermoSpectronic, UK).

Для исследования кинетики десорбции использовали суспензии с исходным рН 7. Их подкисляли до рН 1.3 с помощью разбавленного раствора HClO₄ (х. ч.) и оставляли перемешиваться на шейкере (ЛАБ-ПУ-02, Россия) со скоростью 250 об/мин. Спустя 10 мин, 1, 2, 5 и 22 ч из суспензий отбирали аликвоты по 200–400 мкл, центрифугировали в течение 30 мин при 15000 g (СМ 50 Centrifuge, ELMi, Латвия). Концентрацию радионуклидов в полученных маточных растворах определяли описанными выше способами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма аморфного гидроортофосфата церия(IV) (рис. 1, кривая 1) соответствует ранее опубликованным данным и содержит выраженный уширенный максимум при $\sim 7.5^\circ 2\theta$ [23, 28–30], который может свидетельствовать о наличии ближнего порядка в структуре данного соединения [31, 32].

Дифрактограммы кристаллических ортофосфатов церия(IV) характеризуются наборами рефлексов, соответствующих однофазным NH₄Ce₂(PO₄)₃,

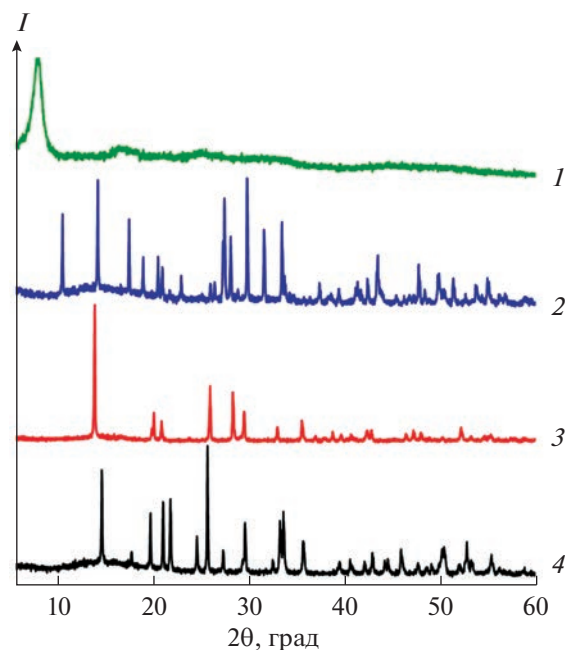


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – аморфного гидроортофосфата церия(IV), 2 – NH₄Ce₂(PO₄)₃, 3 – (NH₄)₂Ce(PO₄)₂·H₂O, 4 – Ce(OH)PO₄.

(NH₄)₂Ce(PO₄)₂·H₂O и Ce(OH)PO₄ (рис. 1, кривые 2 и 4) [25, 26, 33, 34].

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, соотношение Се : Р для аморфного гидроортофосфата церия(IV) составляет $\sim 1 : 1.5$, а в полученных кристаллических образцах близко к соответствующим стехиометрическим составам. Данные растровой электронной микроскопии представлены на рис. 2. Аморфный гидроортофосфат церия(IV) характеризуется волокнистой микроструктурой со средним диаметром волокон около 30 нм. Фазы NH₄Ce₂(PO₄)₃ и Ce(OH)PO₄ состоят из агрегатов удлиненных микрочастиц, фаза (NH₄)₂Ce(PO₄)₂·H₂O представлена частицами, имеющими форму усеченных октаэдров, размером около 100 нм.

Для оценки эффективности степени извлечения анализировали зависимость сорбции радионуклидов на полученных порошках ортофосфатов церия(IV) от рН раствора. Из представленных на рис. 3 зависимостей видно, что сорбция всех исследуемых радионуклидов аморфным гидроортофосфатом церия(IV) при значениях рН раствора 4 и выше является преимущественно количественной, при этом кристаллические ортофосфаты церия(IV) в выбранных условиях эксперимента продемонстрировали меньшую сорбционную емкость. Поскольку одним из распространенных механизмов сорбции радионуклидов на фосфатсодержащих материалах (например, гидроксипатите Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) является их связывание с

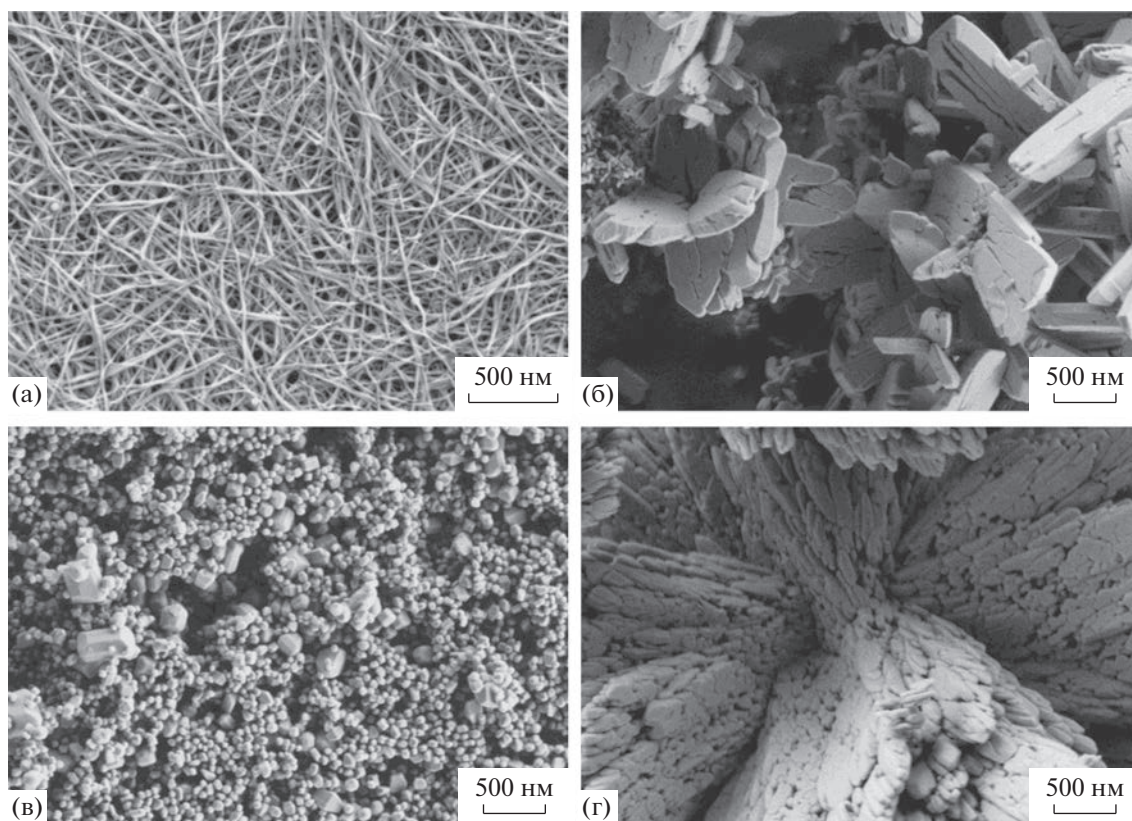


Рис. 2. Данные растровой электронной микроскопии: а – аморфного гидроортофосфата церия(IV), б – $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, в – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г – $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$.

поверхностью сорбента [35], определена удельная поверхность исследуемых соединений. Для аморфного гидроортофосфата церия(IV) она составила около $85 \text{ м}^2/\text{г}$, для $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ – $15 \text{ м}^2/\text{г}$, для ортофосфатов аммония-церия(IV) $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – менее $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Существенное различие между величинами удельной поверхности аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) может являться основной причиной наблюдаемого более высокого значения сорбционной емкости аморфного гидроортофосфата церия(IV) за счет адсорбции. Ранее в работе [14] было показано, что аморфный гидроортофосфат церия(IV) способен количественно извлекать из водных растворов только Th(IV) в результате соосаждения, однако в цитируемой работе сорбент формировался непосредственно при контакте с радиоактивным раствором.

Зависимости сорбции радионуклидов от водородного показателя раствора для $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ в целом близки (рис. 3), при этом практически 100%-ная степень сорбции при pH 7 наблюдается только в экспериментах с радионуклидом $^{243}\text{Am}(\text{III})$. В отличие от аморфного гидроортофосфата церия(IV), максимальная сорбционная способность кристалличе-

ских соединений по отношению к $^{243}\text{Am}(\text{III})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ и $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$ проявляется при pH около 7. Напротив, сорбция нептуния(V) кристаллическими образцами в широком диапазоне pH (рис. 3в) характеризуется крайне низкими значениями степени сорбции (не более 20%). Такое поведение может быть связано с низким эффективным зарядом (+2.2) и большим размером иона нептунила NpO_2^+ [36].

Низкая сорбция нуклидов $^{243}\text{Am}(\text{III})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ и $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$ кристаллическими ортофосфатами церия(IV) при значениях pH 10 может быть обусловлена как химическими свойствами собственно ортофосфатов (в частности, нельзя исключить возможность их частичного растворения и/или изменения состояния поверхности в щелочной среде [37–39]), так и влиянием pH раствора на состав и эффективный заряд аквакомплексов радионуклидов [40]. В результате измерения ζ -потенциала суспензий исследуемых соединений обнаружено, что во всех случаях при pH раствора ≥ 4 поверхность аморфного и кристаллических ортофосфатов церия(IV) заряжена отрицательно. Известно, что $^{243}\text{Am}(\text{III})$, $^{232}\text{Th}(\text{IV})$ и $^{233, 238}\text{U}(\text{VI})$ в нейтральных и слабощелочных средах существуют в виде положительно заряженных ионов и/или

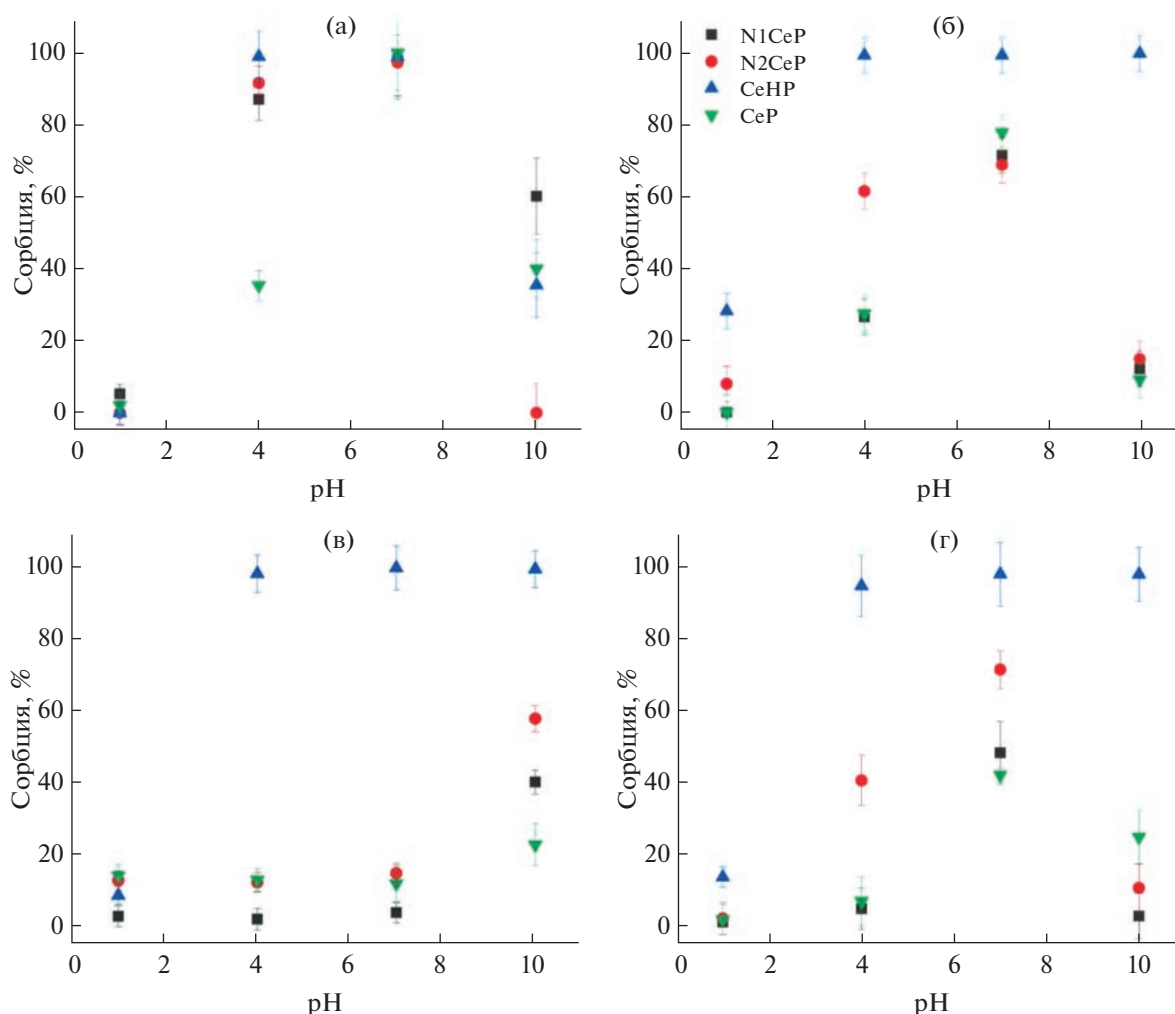


Рис. 3. Зависимость сорбции радионуклидов от pH суспензий порошков ортофосфатов церия(IV) (электролит 0.01 моль/л NaClO_4) в экспериментах с: а – $^{243}\text{Am(III)}$, б – $^{232}\text{Th(IV)}$, в – $^{237}\text{Np(V)}$, г – $^{233, 238}\text{U(VI)}$. Обозначения: CeHP – аморфный гидроортофосфат церия(IV), N1CeP – $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, N2CeP – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CeP – $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$.

гидрокомплексов [41–44], что с учетом отрицательно заряженной поверхности сорбентов объясняет высокую сорбцию этих радионуклидов. При более высоких значениях pH раствора основными формами существования радионуклидов в растворе становятся отрицательно заряженные комплексы, в том числе с карбонат-ионами [45–48], не склонные к связыванию с отрицательно заряженной поверхностью ортофосфатов церия(IV). Отметим, что увеличение сорбции $^{237}\text{Np(V)}$ при pH 10 (рис. 3в) является нетипичным, и по аналогии с данными [49] может быть обусловлено связыванием нептуния(V) с поверхностью сорбента в виде $\{\text{XOH}-\text{NpO}_2(\text{OH})\}_0$.

В качестве основных сорбционных механизмов обычно рассматривают физическую или химическую адсорбцию, ионный обмен и соосаждение [50, 51]. Учитывая различные функциональные группы в составе исследуемых соединений, а

также наличие больших каналов (размером более 3 Å) [25, 26, 33] в структурах кристаллических ортофосфатов церия(IV), можно предположить реализацию нескольких сорбционных механизмов.

Для установления механизма извлечения радионуклидов был проведен анализ кинетики их десорбции при pH 1.3, поскольку осуществление таких экспериментов традиционно реализуют в кислых растворах [52]. Кинетические зависимости десорбции радионуклидов $^{243}\text{Am(III)}$, $^{232}\text{Th(IV)}$, $^{237}\text{Np(V)}$, $^{233, 238}\text{U(VI)}$ представлены на рис. 4, из которого видно, что в экспериментах с кристаллическими ортофосфатами церия(IV) десорбция практически полностью происходит уже в первый час, а в экспериментах с аморфным гидроортофосфатом церия(IV) этот процесс занимает до 5 ч. Примечательно, что в последнем случае зависимость степени десорбции тория(IV) с течением времени меняет свой характер (рис. 4б) – спустя

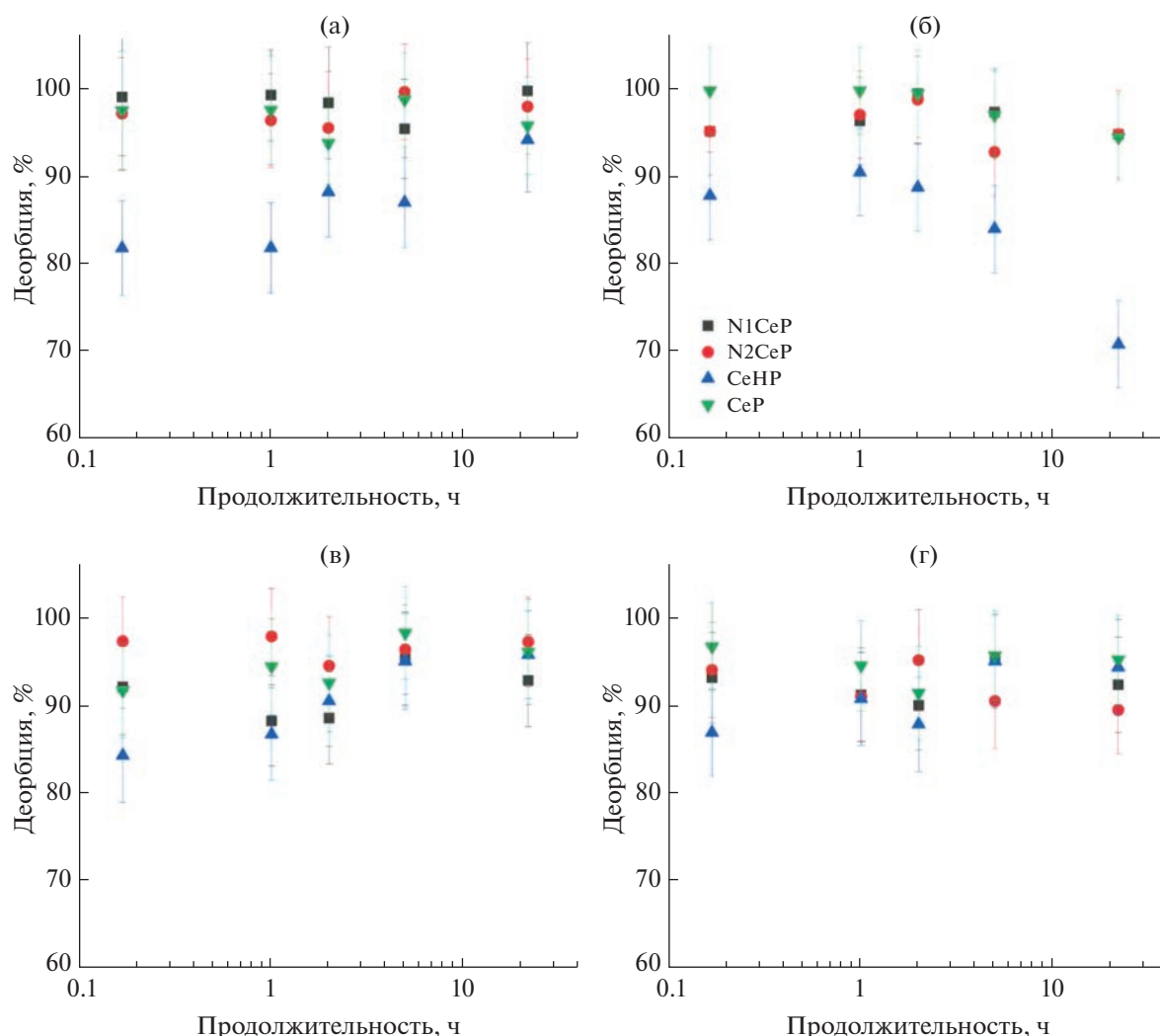


Рис. 4. Кинетика десорбции радионуклидов с поверхности ортофосфатов церия(IV) при pH 1.3 в экспериментах: а – $^{243}\text{Am(III)}$, б – $^{232}\text{Th(IV)}$, в – $^{237}\text{Np(V)}$, г – $^{233,238}\text{U(VI)}$. Обозначения: CeHP – аморфный гидроортофосфат церия(IV), N1CeP – $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, N2CeP – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CeP – $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$.

5 ч эксперимента, в отличие от кристаллических образцов, этот показатель становится существенно меньше. Вероятно, такое поведение можно объяснить повторной сорбцией ионов или комплексов тория(IV) [53] на аморфной фазе. Это предположение косвенно подтверждается тем, что и в случае сорбционных экспериментов (рис. 3б) при pH 1 степень извлечения тория(IV) далеко не равна нулю (~30%), что указывает на возможность его сорбции даже в сильноокислой среде и согласуется с литературными данными [18]. Еще одной вероятной причиной низкой степени десорбции тория(IV) при больших временах выдержки суспензии аморфного гидроортофосфата церия(IV) при pH 1.3 может являться частичное растворение твердой фазы с последующим осаждением фосфата тория(IV). Однако вопрос химической стабильности ортофосфатов церия(IV)

в водных средах с различным pH требует дальнейшего детального изучения.

Наблюдаемая полная обратимость сорбции указывает на наиболее вероятное взаимодействие радионуклидов только с поверхностью сорбентов, что согласуется с результатами сорбционных экспериментов. На основании выводов работы [18] встраивания радионуклидов в структуру исследуемых соединений можно ожидать при их высокотемпературной обработке, приводящей к образованию соединений со структурой монацита [54–56] – малорастворимой и устойчивой к радиационному воздействию матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ степени извлечения радионуклидов $^{243}\text{Am(III)}$, $^{232}\text{Th(IV)}$,

$^{237}\text{Np(V)}$ и $^{233, 238}\text{U(VI)}$ из водных сред от величины рН аморфным гидроортофосфатом церия(IV) и кристаллическими фазами $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$. Показано, что аморфный гидроортофосфат церия(IV), имея большую удельную поверхность ($85 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с кристаллическими образцами (до $15 \text{ м}^2/\text{г}$), при рН раствора ≥ 4 количественно сорбирует все исследованные радионуклиды в течение суток. Максимальная сорбция радионуклидов $^{243}\text{Am(III)}$, $^{232}\text{Th(IV)}$ и $^{233, 238}\text{U(VI)}$ кристаллическими фазами наблюдается при рН ~ 7 , при этом наибольшее значение достигается для $^{243}\text{Am(III)}$, а сорбция $^{237}\text{Np(V)}$ близка к нулю. Наблюдаемая обратимость сорбции для исследованных ортофосфатов церия(IV) в кислой среде указывает на то, что наиболее вероятно радионуклиды связываются только с поверхностью сорбентов, при этом также может иметь место и механизм соосаждения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Эксперименты по сорбции и десорбции тория(IV) проведены в рамках выполнения государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Авторы благодарят С.Ю. Котцова за анализ удельной поверхности ортофосфатов церия(IV).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chakraborty A., Pal A., Saha B.B.* // *Materials (Basel)*. 2022. V. 15. № 24. P. 8818. <https://doi.org/10.3390/ma15248818>
2. *Yu S., Wang X., Tan X. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. № 7. P. 593. <https://doi.org/10.1039/C4QI00221K>
3. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020075>
4. *Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шичалин О.О. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. V. 67. № 9. P. 1251. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090197>
5. *Hyatt O.* // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 21. P. 3611. <https://doi.org/10.3390/ma12213611>
6. *Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al.* // *Radiochim. Acta*. 2017. V. 105. № 11. P. 961. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
7. *Locock A.J.* // *Crystal Chemistry of Actinide Phosphates and Arsenates* Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 217.
8. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 16. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
9. *Drot R., Lindecker C., Fourest B. et al.* // *New J. Chem.* 1998. V. 22. № 10. P. 1105. <https://doi.org/10.1039/a803215g>
10. *Wang J., Wei Y., Wang J. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 9. P. 12772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.147>
11. *Bregiroux D., Popa K., Wallez G.* // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 230. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
12. *Dacheux N., Clavier N., Robisson A.C. et al.* // *Comptes Rendus Chim.* 2004. V. 7. № 12. P. 1141. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.019>
13. *Hayashi H., Ebina T., Onodera Y. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. V. 70. № 7. P. 1701. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.1701>
14. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Петров В.Г. и др.* // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 6. С. 525. <https://doi.org/10.1134/s0134347518060086>
15. *Metwally S.S., El-Gammal B., Aly H.F. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2011. V. 46. № 11. P. 1808. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.572328>
16. *El-Gammal B., Metwally S.S., Aly H.F. et al.* // *Desalin. Water Treat.* 2012. V. 46. № 1–3. P. 124. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677412>
17. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
18. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др.* // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. <https://doi.org/10.1134/s00338311190600121>
19. *Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 16. P. 7207. <https://doi.org/10.1021/ic800818c>
20. *Brandel V., Dacheux N.* // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 12. P. 4755. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008>
21. *Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al.* // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. № 7. P. 619. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.015>
22. *Yorov K.E., Shekunova T., Baranchikov et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. № 3. P. 574. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4584-3>
23. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2016. V. 447. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.06.012>
24. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Баранчиков А.Е. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 1. С. 49. <https://doi.org/10.1134/S0020168510010103>
25. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A. V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
26. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // *Chem. A Eur. J.* 2020. V. 26. № 53. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>

27. *Саввин С.Б.* Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
28. *Shakshooki S.K., El-Akari F.A., El-Fituri S.M. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 856. P. 3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.3>
29. *Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G.* // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 336. № 1–3. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.036>
30. *El-Azony K.M., Ismail Aydia M., El-Mohty A.A.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. V. 289. № 2. P. 381. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1079-x>
31. *Hayashi H., Torii K., Nakata S.I.* // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. № 3. P. 557. <https://doi.org/10.1039/a606397g>
32. *Ishii K., Kimura Y., Yamazaki T. et al.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 57. P. 35711. <https://doi.org/10.1039/c7ra06850f>
33. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 36. P. 10970. <https://doi.org/10.1021/ja0710297>
34. *Тронеv И.В., Шейченко Е.Д., Разворотнева Л.С. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 3. С. 318. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601869>
35. *Thakur P., Moore R.C., Choppin G.R.* // *Radiochim. Acta.* 2006. V. 94. № 9–11. P. 645. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.645>
36. *Gao Y., Dau P.V., Parker B.F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 12. P. 6965. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00654>
37. *Козлова Т.О., Василева Д.Н., Козлов Д.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 12. С. 1687. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600955>
38. *Gausse C., Szenknect S., Qin D.W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 28. P. 4615. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600517>
39. *Fourest B., Lagarde G., Perrone J. et al.* // *New J. Chem.* 1999. V. 23. № 6. P. 645. <https://doi.org/10.1039/a900818g>
40. *Choppin G.R.* // *Mar. Chem.* 2006. V. 99. № 1–4. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.03.011>
41. *Tang M., Chen J., Wang P. et al.* // *Environ. Sci. Nano.* 2018. V. 5. № 10. P. 2304. <https://doi.org/10.1039/C8EN00761F>
42. *Zhijun G., Lijun N., Zuyi T.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 266. № 2. P. 333. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0912-5>
43. *Fröhlich D.R., Kaplan U.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 318. № 3. P. 1785. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6310-6>
44. *Weijuan L., Zuyi T.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 254. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1023/A:1020874405480>
45. *Křepelová A., Sachs S., Bernhard G.* // *Radiochim. Acta.* 2011. V. 99. № 5. P. 253. <https://doi.org/10.1524/ract.2011.1829>
46. *Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Matzner R.A. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 233. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7227>
47. *Thakur P., Moore R.C., Choppin G.R.* // *Radiochim. Acta.* 2005. V. 93. № 7. P. 385. <https://doi.org/10.1524/ract.2005.93.7.385>
48. *Drot R., Simoni E.* // 1999. № 15. № 14. P. 4820. <https://doi.org/10.1021/la981596v>
49. *Girvin D.C., Ames L.L., Schwab A.P. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 141. № 1. P. 67. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90303-P](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90303-P)
50. *Pourret O., Bollinger J.-C., Hursthouse A. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 838. P. 156545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156545>
51. *Strawn D.G.* // *Soil Syst.* 2021. V. 5. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
52. *Romanchuk A.Y., Gracheva N.N., Bryukhanova K.I. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.025>
53. *Katz J., Seaborg G., Morss L.* // Springer Dordrecht. 1986. V. 2. 912 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3155-8>
54. *Dacheux N., Clavier N., Podor R.* // *Am. Mineral.* 2013. V. 98. № 5–6. P. 833. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4307>
55. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al.* // *Z. Krist.* 2013. V. 228. № 3. P. 113. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
56. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 1-АМИДИН-КЛОЗО-
ДЕКАБОРАТОВ [1-В₁₀Н₉НН=C(R¹)NHR²] (R¹ = Me, ⁱPr, Ph; R² = ⁿBu, Bn)

© 2023 г. А. А. Бильбуляна^а, А. В. Нелюбин^б, Н. А. Селиванов^б, А. Ю. Быков^б,
И. Н. Клюкин^б, А. П. Жданов^{б, *}, К. Ю. Жижин^б, Н. Т. Кузнецов^б

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

Изучен процесс нуклеофильного замещения фенилиодониевого заместителя в анионе [1-В₁₀Н₉ИPh][–] первичными аминами в среде органических нитрилов. Показано, что реакция протекает с образованием смеси продуктов – 1-моноалкиламмоний-клозо-декабората и соответствующего амидина, который образуется при присоединении молекулы амина к нитрилу. Полученные продукты охарактеризованы методами ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения и ESI-масс-спектроскопии высокого разрешения.

Ключевые слова: арилиодониевые производные, клозо-декаборатный анион, амидины, алкиламмоний-клозо-декабораты

DOI: 10.31857/S0044457X23600913, EDN: DKVXTQ

ВВЕДЕНИЕ

Одно из важнейших мест в химии соединений бора занимают кластерные анионы бора. В отличие от органических ароматических соединений, кластерные анионы бора проявляют пространственную ароматичность [1], которая обуславливает ряд их практически важных свойств. Кластерные анионы бора обладают низкой токсичностью [2, 3] и значительной реакционной активностью в реакциях экзополлиэдрического замещения [4], необходимой для получения на их основе производных с заданными свойствами. В то же время высокая химическая стабильность кластерного остова обеспечивает широкое применение этих соединений [5]. Производные кластерных анионов используют в создании каталитических систем, новых лигандов для синтеза координационных соединений [6–8], высокоэнергетических соединений [9, 10], соединений с люминесцентными свойствами и в биомедицине [11–13].

Основной подход к получению производных кластерных анионов бора заключается в модификации предварительно введенного экзополлиэдрического заместителя, которая включает различные методы классической органической, пептидной [14] и клик-химии [15]. Одним из важнейших классов соединений для дальнейшей модификации являются производные со связями бор–азот, в частности их аммониевые производные [16]. В

случае клозо-декаборатного аниона аммоний-клозо-декаборат существует в виде двух изомеров: [1-В₁₀Н₉НН₃][–] и [2-В₁₀Н₉НН₃][–] [17]. Наиболее изученным производным на сегодняшний день остается [2-В₁₀Н₉НН₃][–], содержащий аммониевый заместитель у одного из экваториальных атомов бора. Этот факт обусловлен простотой получения указанного производного с использованием в качестве стартового соединения нитрильных производных клозо-декаборатного аниона [18–20].

Недавно разработанные методы получения производных кластерных анионов бора по реакции *in situ*-замещения фенилиодониевого заместителя позволяют синтезировать широкий ряд замещенных клозо-декаборатов с апикальными заместителями [21–27].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса нуклеофильного замещения фенилиодониевого заместителя в анионе [1-В₁₀Н₉ИPh][–] аминами в среде органических нитрилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралом ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 см^{–1} с разрешением 1 см^{–1}. Образцы готовили в виде тонких пленок в СН₂Cl₂.

Спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{13}C растворов исследуемых веществ в CD_3CN или CD_2Cl_2 регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в ацетонитриле или метаноле снимали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония) в режиме прямого введения в диапазоне m/z 120–700 Да. Напряжение детектора составляло 1.55 кВ, напряжение ЭСИ – 4.50 кВ.

Органические нитрилы (ацетонитрил, изобутиронитрил, бензонитрил) и амины (*n*-бутиламин, бензиламин), $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ марок “х. ч.” и “о. с. ч.” приобретали в коммерческих источниках (“Химмед”, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Производное $(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{IPh}]$ (**1**) получали по методике [21].

Общая методика синтеза 1-аммио- и 1-амидин-клозо-декаборатов. Готовили раствор $(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{IPh}]$ (0.33 ммоль) в 5 мл органического нитрила (MeCN , $^i\text{PrCN}$, PhCN), затем добавляли *n*-бутиламин или бензиламин (1.0 ммоль). Полученный раствор помещали в толстостенную пробирку для синтеза под давлением и барботировали сухим аргоном. Затем реакционную смесь нагревали до 90°C и перемешивали в течение 2 ч. После завершения реакции раствор концентрировали на ротаторном испарителе, остаток растворяли в дихлорметане и промывали последовательно водным 0.05 М раствором лимонной кислоты (2×5 мл) и дистиллированной водой (2×5 мл). Органическую фазу отделяли, сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали на ротаторном испарителе. Образующиеся продукты разделяли колоночной хроматографией на силикагеле, в качестве элюента использовали смесь ацетонитрила и дихлорметана (1 : 5) с постепенным повышением полярности до чистого ацетонитрила.

$(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}^n\text{Bu}]$ (2**).** Из 0.099 мл *n*- BuNH_2 получено 0.061 г соединения **2** (42.0%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3273, 3216 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2499 $\nu(\text{B}-\text{H})$. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 8.5 (с, 1В, В–N), –1.0 (с, 1В, В(10)), –27.0 (с, 4В, В(2–5)), –28.5 (с, 4В, В(6–9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 3.5–0.0 (м, 9H, B_{10}H_9), 3.03 (10H, Bu_4N), 2.87 (т, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.55 (8H, Bu_4N), 1.32 (12H, Bu_4N , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.93 (12H, Bu_4N), 0.87 (т, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 58.3 (Bu_4N), 23.3 (Bu_4N), 19.4 (Bu_4N), 12.9 (Bu_4N), 48.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.9

($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). HRMS(ESI) m/z 190.2601 (найдено для $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{Bu}]^-$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 190.2599).

$(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHBn}]$ (3**).** Из 0.109 мл BnNH_2 получено 0.065 г соединения **3** (41.7%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3270, 3219 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2494 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1592 $\nu(\text{аром. C}-\text{C})$. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 9.5 (с, 1В, В–N), –1.5 (с, 1В, В(10)), –28.3 (с, 4В, В(2–5)), –30.3 (с, 4В, В(6–9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 3.5–0.0 (м, 9H, B_{10}H_9), 3.05 (10H, Bu_4N), 1.58 (8H, Bu_4N), 1.35 (8H, Bu_4N), 0.93 (12H, Bu_4N), 8.0–7.0 (м, 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.31 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 58.3 (Bu_4N), 23.3 (Bu_4N), 19.6 (Bu_4N), 12.9 (Bu_4N), 131.3 129.4, 128.2 127.1 (C_6H_5), 44.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). HRMS(ESI) m/z 224.2466 (найдено для $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{Bn}]^-$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 224.2442).

$(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}^n\text{Bu})\text{Ph})]$ (4**).** Из 5 мл PhCN и 0.099 мл *n*- BuNH_2 получено 0.081 г соединения **4** (45.1%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3414, 3283, 3229, 3211 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2495 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1634 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1595 $\nu(\text{аром. C}-\text{C})$. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 5.3 (с, 1В, В–N), 0.7 (с, 1В, В(10)), –28.1 (с, 4В, В(2–5)), –30.2 (с, 4В, В(6–9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 3.5–0.0 (м, 9H, B_{10}H_9), 8.82 (с, 1H, $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$), 8.0–7.30 (м, 5H, C_6H_5), 6.5 (с, 1H, $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$), 3.03 (10H, Bu_4N , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.55 (8H, Bu_4N), 1.35 (12H, Bu_4N , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95 (12H, Bu_4N), 0.78 (т, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 58.3 (Bu_4N), 23.3 (Bu_4N), 19.4 (Bu_4N), 12.9 (Bu_4N), 167.0 ($\text{NH}=\text{C}$), 131.5, 129.0, 128.1, 127.7 (C_6H_5), 44.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). HRMS(ESI) m/z 293.3048 (найдено для $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}\text{Bu})\text{Ph})]^-$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 293.3021).

$(\text{Bu}_4\text{N})[1-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}\text{Bn})\text{Me})]$ (5**).** Из 5 мл MeCN и 0.109 мл BnNH_2 получено 0.073 г соединения **5** (43.1%). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3452, 3271 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2499 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1637 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1601 $\nu(\text{аром. C}-\text{C})$. $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 5.8 (с, 1В, В–N), 0.6 (с, 1В, В(10)), –28.3 (с, 4В, В(2–5)), –30.1 (с, 4В, В(6–9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 3.5–0.0 (м, 9H, B_{10}H_9), 8.34 (с, 1H, $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$), 8.0–7.0 (м, 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.43 (с, 1H, $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$), 5.31 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.05 (8H, Bu_4N), 2.57 (с, 3H, CH_3), 1.57 (8H, Bu_4N), 1.37 (Bu_4N), 0.95 (12H, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 58.5 (Bu_4N), 23.3 (Bu_4N), 19.4 (Bu_4N), 13.0 (Bu_4N), 163.1 ($\text{NH}=\text{C}$), 131.4, 129.1, 128.5, 127.5 (C_6H_5), 42.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 19.3 (CH_3). HRMS(ESI) m/z 265.2728 (найдено для

[1-B₁₀H₉(NHC(NHBn)CH₃)]⁻, вычислено для {[A]⁻} 265.2708).

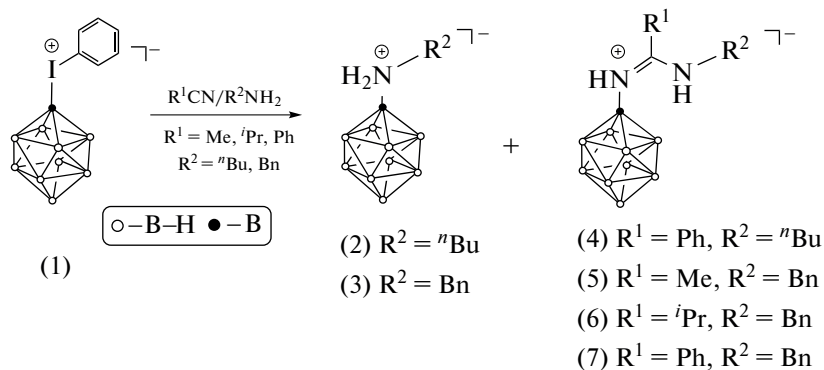
(Bu₄N)[1-B₁₀H₉(NHC(NHBn)C₃H₉)] (6). Из 5 мл ⁱPrCN и 0.109 мл BnNH₂ получено 0.068 г соединения **6** (36.8%). ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3411, 3274, 3211 ν(N-H), 2495 ν(B-H), 1636 ν(C=N), 1593 ν(аром. C-C). ¹¹B{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 5.3 (с, 1В, В-N), 0.8 (с, 1В, В(10)), -28.0 (с, 4В, В(2-5)), -30.1 (с, 4В, В(6-9)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 3.5-0.0 (м, 9H, В₁₀H₉), 8.42 (с, 1H, NH=C-NH), 8.0-7.0 (м, 5H, CH₂C₆H₅), 6.47 (с, 1H, NH=C-NH), 5.37 (д, 2H, CH₂C₆H₅), 3.71 (м, 1H, CH) 3.05 (8H, Bu₄N), 1.54 (8H, Bu₄N), 1.34 (Bu₄N), 1.23 (д, 6H, CH(CH₃)₂) 0.95 (12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 58.4 (Bu₄N), 23.3 (Bu₄N), 19.4 (Bu₄N), 13.0 (Bu₄N), 164.2 (NH=C), 131.6, 129.1, 128.3 127.5 (C₆H₅), 42.3 (CH₂C₆H₅), 28.2 (CH(CH₃)₂), 19.2 (CH(CH₃)₂). HRMS(ESI) *m/z* 307.3156 (найдено для [1-B₁₀H₉(NHC(NHBn)C₃H₉)]⁻, вычислено для {[A]⁻} 307.3177).

(Bu₄N)[1-B₁₀H₉(NHC(NHBn)Ph)] (7). Из 5 мл PhCN и 0.109 мл BnNH₂ получено 0.086 г соединения **7** (45.3%). ИК-спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 3414, 3277, 3235, 3201 ν(N-H), 2499 ν(B-H), 1637 ν(C=N), 1598 ν(аром. C-C). ¹¹B{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 5.2 (с, 1В, В-N), 0.7 (с, 1В, В(10)), -28.1 (с, 4В, В(2-5)), -30.2 (с, 4В, В(6-9)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 3.5-0.0 (м, 9H, В₁₀H₉), 9.08 (с, 1H, NH=C-NH), 8.0-7.0 (м, 10H, CH₂C₆H₅, C₆H₅), 6.99 (с, 1H, NH=C-NH), 5.35 (д, 2H, CH₂C₆H₅), 3.03 (8H, Bu₄N), 1.55 (8H, Bu₄N), 1.35 (Bu₄N), 0.95 (12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 58.4 (Bu₄N), 23.3 (Bu₄N), 19.4

(Bu₄N), 13.0 (Bu₄N), 162.9 (NH=C), 131.7 131.6, 129.1, 128.5, 128.3 127.5 (C₆H₅), 42.4 (CH₂C₆H₅). HRMS(ESI) *m/z* 327.2831 (найдено для [1-B₁₀H₉(NHC(NHBn)Ph)]⁻, вычислено для {[A]⁻} 327.2864).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент известно несколько реакций замещения арилиодониевых заместителей в производных кластерных анионов бора на амидиновые функциональные группы [28, 29]. Однако они требуют использования дорогостоящих и гидролитически неустойчивых свободных амидинов. Реакции *unco*-замещения PhI-группы на первичные амины для производных *клозо*-декаборатного аниона неизвестны, в отличие от существенно более реакционноспособного аниона [B₁₂H₁₁IPh]⁻ [30]. Эта работа была направлена на исследование реакции аниона [1-B₁₀H₉IPh]⁻ с первичными алифатическими аминами и предполагала получение 1-моноалкиламмоний-*клозо*-декаборатов. Обнаружено, что данный процесс сильно зависит от растворителя, в котором проводится процесс. Так, использование простых циклических эфиров (ТГФ, 2-Ме-ТГФ, 1,4-диоксан) осложняется плохой растворимостью компонентов и продуктов реакции, а в случае дихлорметана степень конверсии исходного фенилиодониевого производного не превышает 20%. Использование в качестве растворителя органических нитрилов позволяет достичь полной конверсии исходного *клозо*-декабората, при этом образуется смесь продуктов. В соотношении, близком к 1 : 1, образуются 1-алкиламмоний-*клозо*-декаборат и 1-амидин-*клозо*-декаборат.



Амидин образуется непосредственно в реакционной смеси при взаимодействии первичного амина и соответствующего нитрила, выступающего в роли растворителя. Продукты разделяются колоночной хроматографией на силикагеле.

Образующиеся в ходе реакции продукты были исследованы методом мультиядерной ЯМР-спектроскопии. Вид ¹¹B ЯМР-спектров полученных алкиламмониевых и амидиновых продуктов указывает на апикальное расположение заместителя.

В ^{11}B ЯМР-спектре соединения **2** наблюдаются четыре сигнала: сигнал от атома бора, связанного с заместителем, при 8.5 м.д. (1В, В–N), сигнал от незамещенного апикального атома бора при –1.0 м.д. (с, 1В, В(10)) и сигналы от атомов бора двух экваториальных поясов при –27.0 м.д. (4В, В(2–5)) и –28.5 м.д. (4В, В(6–9)). Аналогичная картина наблюдается в случае соединения **4**. Сигнал от атома бора при амидиновом заместителе фиксируется при 5.3 м.д. (1В, В–N), сигнал от незамещенного апикального борного атома – при 0.7 м.д. (1В, В(10)), а сигналы от атомов бора экваториальных поясов – при –28.1 м.д. (4В, В(2–5)) и –30.2 м.д. (4В, В(6–9)).

Строение экзополлиэдрических заместителей устанавливали с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. При этом амидиновая группа дополнительно может быть идентифицирована по данным ИК-спектроскопии поглощения. Так, в ИК-спектрах соединений **3–7** наблюдается расщепление полосы валентных колебаний связи N–H, характерное для продуктов амидинового типа [31, 32]. Кроме того, присутствует полоса поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ иминного фрагмента в области 1630–1640 cm^{-1} .

Образование продуктов алкиламмониевого и амидинового типа подтверждено масс-спектрометрией высокого разрешения с ионизацией электропылением. Так, отрицательная часть масс-спектра соединения **3** содержит интенсивный пик при 224.2466 а.е.м. (рассчитано для $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_2\text{Bn}]^-$ 224.2442 а.е.м.), а в случае соединения **5** наблюдается пик при 265.2728 а.е.м. (найдено для $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NHVn})\text{CH}_3)]^-$ 265.2708 а.е.м.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый способ получения замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона амидинового и моноалкиламмониевого типа с апикальным расположением заместителя. В его основе лежит процесс нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы аниона $[1-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{I}^-\text{Ph}]^-$ первичными аминами (на примере *n*-бутиламина и бензиламина) в среде органических нитрилов (MeCN, i PrCN, PhCN). Разработанный подход позволяет широко варьировать тип и природу заместителя и в дальнейшем может быть использован для конструирования бионеорганических систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spokoyny A.M.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 5. P. 903.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-13-01-13>
2. *Barth R.F., Coderre J.A., Vicente M.G.H. et al.* // Clinical Cancer Research. 2005. V. 11. № 11. P. 3987.
<https://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-05-0035>
3. *Olid D., Núñez R., Viñas C. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 8. P. 3318.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35441A>
4. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem. 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
5. *Evamarie Hey-Hawkins C.V.T.* // Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine, John Wiley & Sons Ltd, 2018.
6. *Geis V., Gutsche K., Knapp C. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 15. P. 2687.
<https://doi.org/10.1039/b821030f>
7. *Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al.* // Inorganics (Basel). 2022. V. 10. № 12. P. 238.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
8. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
9. *Rao M.H., Muralidharan K.* // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>
10. *Derziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T.* // Int. J. Hydrogen. Energy. 2019. V. 44. № 49. P. 27030.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158>
11. *Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A.* // Front. Chem. 2021. V. 9. № March. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>
12. *Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al.* // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
13. *Michiue H., Sakurai Y., Kondo N. et al.* // Biomaterials. 2014. V. 35. № 10. P. 3396.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.12.055>
14. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1390.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090096>
15. *Koganei H., Tachikawa S., El-Zaria M.E. et al.* // New J. Chem. 2015. V. 39. № 8. P. 6388.
<https://doi.org/10.1039/C5NJ00856E>
16. *Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. № 12. P. 3137.
<https://doi.org/10.3390/molecules23123137>

17. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
18. Sivaev I.B., Votinova N.A., Bragin V.I. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 657. № 1–2. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01419-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01419-5)
19. Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 563. <https://doi.org/10.1134/S1070328419080098>
20. Holub J., El Anwar S., Jelínek T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38. P. 4499. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700651>
21. Kaszyński P., Ringstrand B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
22. Rzeszotarska E., Novozhilova I., Kaszyński P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 22. P. 14351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
23. Kaszynski P., Huang J., Jenkins G.S. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 260. № 1. P. 315. <https://doi.org/10.1080/10587259508038705>
24. Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. № 6. P. 851. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
25. Jacob L., Rzeszotarska E., Koyioni M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 14. P. 6476. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
26. Kapuscinski S., Abdulmojeed M.B., Schafer T.E. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. № 4. P. 1066. <https://doi.org/10.1039/d0qi01353f>
27. Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // J. Mater. Chem. C.: Mater. 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
28. Zurawiński R., Jakubowski R., Domagała S. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10442. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01701>
29. Hietsoi O., Kapuściński S.P., Friedli A.C. et al. // J. Mol. Struct. 2023. V. 1284. P. 135324. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135324>
30. 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>
31. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
32. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.3/9

ИОДАТЫ $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$) – НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ
НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$

© 2023 г. О. П. Григорьева^а, *, С. Ю. Стефанович^а, Д. О. Чаркин^а, В. А. Долгих^а, К. А. Лысенко^а

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

*e-mail: oksankagrigoirevaa@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 22.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Взаимодействием оксидных производных РЗЭ (Pr, Tb, Er) с иодной кислотой или иодатом натрия в гидротермальных условиях в присутствии минерализатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ синтезированы сложные иодаты состава $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$. Указанные соединения для $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ получены впервые. Их кристаллические структуры, установленные на основе монокристалльных рентгенодифракционных данных, изоморфны описанным ранее изоформульным фазам для других РЗЭ и относятся к нецентросимметричной пр. гр. *Ce*. Поликристаллические образцы полученных соединений генерируют сигнал второй оптической гармоники, превышающий сигнал эталонного кристалла дигидрофосфата калия, характеризуются широкой областью оптической прозрачности и достаточно высокой термостабильностью.

Ключевые слова: иодаты РЗЭ, кристаллическая структура, генерация второй гармоники

DOI: 10.31857/S0044457X23600561, EDN: DJQAEK

ВВЕДЕНИЕ

Развитие квантовой электроники и лазерной оптики сопровождается расширением рабочего диапазона когерентного излучения как в коротковолновую, так и в длинноволновую области оптического спектра. В связи с тем, что многие широко используемые в настоящее время сложные оксиды металлов теряют прозрачность в важных для технического применения диапазонах прозрачности в ИК-области, актуальным является поиск и исследование новых лазерных и нелинейно-оптических материалов, пригодных для использования в окнах прозрачности атмосферы в средней (1.5–3 мкм) и дальних областях ИК-спектра. С целью создания подходящих материалов в настоящее время ведутся интенсивные исследования по получению монокристаллов и стекол на основе особо чистых полупроводниковых соединений селена и теллура, сульфидов и фосфидов. Одновременно растет интерес к оксидным и оксигалогенидным материалам, включающим элементы неметаллического характера, а именно: к боратам, иодатам, ванадатам, фосфатам. В этих группах особенно востребованы нецентросимметричные монокристаллы, в которых возможна реализация различных нелинейно-оптических эффектов, в том числе генерация второй оптической гармоники (ГВГ). Разра-

ботка методик синтеза неорганических соединений с нецентросимметричной кристаллической структурой, пригодных в качестве конвертеров лазерного излучения, является одной из ключевых задач в решении проблемы получения когерентного излучения в УФ- и ИК-диапазонах [1–3].

Гамма существующих ныне материалов видимого и среднего ИК-диапазонов [4–9] за последнее десятилетие удачно дополнилась новыми – иодатами и галоген-иодатами. При этом области глубокого ультрафиолетового излучения ($\lambda < 0.2$ мкм) и дальнего ИК-диапазона (2.5 мкм $< \lambda < 25$ мкм) по-прежнему остро нуждаются в эффективных материалах, химическая природа которых, вероятно, будет различной.

В рассматриваемом аспекте наибольший научный и прикладной интерес вызывают нелинейно-оптические кристаллы, обладающие оптической прозрачностью в среднем ИК-диапазоне, со значительно более высокими, чем у KDP, нелинейно-оптическими коэффициентами (d_{ij}), высоким порогом лазерного повреждения и достаточно большим двулучепреломлением ($\Delta n \sim 0.03$ – 0.10) для достижения фазового синхронизма в эффекте ГВГ. Отметим, что энергетический порог лазерного повреждения в значительной мере зависит от величины запрещенной зоны (E_g) [2, 3] и обыч-

Таблица 1. Состав исходной шихты при проведении гидротермального синтеза

Фаза РЗЭ		Иодсодержащий компонент		Минерализатор	
состав	количество, ммоль	состав	количество, ммоль	состав	количество, ммоль
Pr_2O_3	0.25	H_5IO_6	2.5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.25
Er_2O_3	0.25	H_5IO_6	5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	NaIO_3	4	–	–
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	NaIO_3	4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.25
		H_5IO_6	2.5		
Tb_2O_3	0.25	H_5IO_6	2.5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.25

но возрастает с увеличением E_g . Учитывая то обстоятельство, что увеличение значения E_g приводит к уменьшению нелинейно-оптических коэффициентов [10], сбалансированность этих параметров является одним из определяющих факторов эффективности материала, при этом очевидна сложность совмещения всех указанных характеристик в одном кристалле. Так, наиболее привлекательные для этих целей AgGaS_2 , AgGaSe_2 и ZnGeP_2 [10] демонстрируют генерацию второй оптической гармоники высокой интенсивности, однако некоторые их принципиальные недостатки, например малая устойчивость к лазерному воздействию, накладывают существенное ограничение на область их функционирования [11].

Вызывающие в последнее время повышенный интерес иодаты [12–14] термостабильны и прозрачны (для бесцветных соединений) от видимой части спектра до начала дальнего инфракрасного диапазона (12 мкм), включая три окна атмосферной прозрачности. В основном они повторяют свойства широко известного нелинейного кристалла LiIO_3 [15], и среди них пока не обнаружен материал с оптимальным набором параметров. Как новую тенденцию можно рассматривать осуществленный недавно синтез $\alpha\text{-AgI}_3\text{O}_8$ и $\beta\text{-AgI}_3\text{O}_8$ [16]. Кристаллографические и нелинейно-оптические особенности этих и родственных им иодатов во многом определяются стереохимическим эффектом неподеленной электронной пары I^{5+} , входящей в анионную группировку $(\text{IO}_3)^-$ или $(\text{IO}_4)^{3-}$. Такие группировки действуют как важнейшие структурные блоки полярного $(\text{IO}_3)^-$ или нецентросимметричного $(\text{IO}_4)^{3-}$ строения, которые обеспечивают нецентросимметричность кристалла в целом и его интенсивный нелинейно-оптический отклик (НЛО) на частоте второй гармоники под действием лазерного излучения. Группировки IO_x ($x = 3, 4$) способны конденсироваться в более сложные ансамбли [1, 17], что может серьезно сказаться на НЛО-характеристиках кристаллов. Виды таких полимерных единиц сейчас ограничены набором $[\text{I}_3\text{O}_8]^-$, $[\text{I}_4\text{O}_{11}]^{2-}$, $(\text{I}_5\text{O}_{14})^{3-}$ [1].

Вместе с тем пока отсутствуют четкие представления о возможном составе этих соединений и условиях их получения. Все известные полииодатные фазы синтезированы гидротермальным методом. Замечено, что образованию полииодатных группировок способствует введение в реакционную среду фосфорной кислоты [17, 18]. В связи с этим целью настоящей работы было более детальное изучение фазообразования при гидротермальном взаимодействии оксидов РЗЭ с иодноватой или иодной кислотой при использовании в качестве минерализатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали коммерческие Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (все не менее 99.9%), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HIO_3 (х. ч.), H_5IO_6 (ос. ч.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), 85% H_3PO_4 . Оксиды празеодима (III, IV) и тербия (III, IV) предварительно восстанавливали до Ln_2O_3 в потоке водорода при температуре 500°C. Остальные реактивы применяли без дополнительной обработки.

Исходной шихтой являлись смеси составов, представленных в табл. 1. Навески компонентов соответствующих смесей тщательно перетерли в агатовых ступках и перенесли в автоклавы объемом 18 мл с тефлоновым или *para*-полифеноловым вкладышем. Во все автоклавы вносили по 1 мл H_2O . Синтез проводили при температуре 215°C в течение 72 ч с последующим охлаждением до 40°C за 50 ч. Конечные твердые продукты отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре ~40°C.

Полученные порошкообразные препараты изучали методом РФА, а при осаждении кристаллов проводили их элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронном микроскопе LeoSupra 50 VP с ускоряющим напряжением 15 кВ, оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики полученных иодатов $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ и параметры рентгенодифракционного эксперимента

Параметр	Значение		
	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Pr}$	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Tb}$	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Er}$
Брутто-формула	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Pr}$	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Tb}$	$\text{I}_4\text{NaO}_{12}\text{Er}$
M , г/моль	863.50	881.51	889.85
Кристаллическая система	Моноклинная		
Пр. гр.	Cc (№ 9)		
Z (Z')	8 (2)		
a , Å	31.4771(13)	31.1633(10)	31.033(4)
b , Å	5.6272(2)	5.5531(2)	5.5287(7)
c , Å	12.7656(5)	12.5470(4)	12.4756(17)
β , град	90.7322(15)	91.0132(10)	91.126(6)
V , Å ³	2260.96(15)	2170.96(13)	2140.1(5)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	5.074	5.394	5.24
μ , см ⁻¹	153.3	179.92	194.86
$F(000)$	3024	3072	3096
$2\theta_{\text{max}}$, град (полнота, %)	58 (99.6)	58 (99.5)	55 (99.6)
Число измеренных отражений	15954	15052	8824
Число независимых отражений (R_{int})	5952 (0.0730)	5704 (0.0711)	4663 (0.0747)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5493	5542	4108
Количество уточняемых параметров	326	327	326
Параметр Флэка	0.54(4)	0.34(2)	0.56(3)
R_1	0.0368	0.0302	0.0521
wR_2	0.0819	0.0695	0.1249
GOF	1.025	0.939	1.020
Остаточная электронная плотность, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	1.298/−1.252	1.475/−1.566	1.663/−1.879

Рентгеновскую съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа STOE в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. Обработку рентгенограмм осуществляли с использованием программы WinXPow фирмы STOE & Cie.

Съемку монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА), выполняли при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенном детектором Photon-III (ф- и ω -сканирование), при использовании $\text{MoK}\alpha$ -излучения (оптика Монтея). Учет поглощения проводили полуэмпирически по программе SADABS [19]. Структуры были решены прямым методом по программе SHELXT [20] и уточнены по F^2 при помощи SHELXL-2018 [21]. При уточнении параметра Флэка (X) [22] — определении абсолютной конфигурации, несмотря на значительную величину аномального рассеяния для редкоземельных ионов и атомов иода, полученные значения указывали на рацемическое двойникование. Подобная величина может быть обусловлена как псевдоцентросимметричным расположением редкоземельных ионов, так и ламинарным двойникованием [23].

Основные кристаллографические постоянные и параметры уточнения приведены в табл. 2. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджском банке кристаллографических данных (CCDC 2238910, 2238911 и 2250590).

Дифференциальный термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409PC/PG в кварцевых контейнерах на воздухе в интервале температур от комнатной до 900°C. Масса образцов составляла не менее 10 мг, скорость нагрева — 10 град/мин.

ИК-спектр полученных фаз снимали на спектрометре Perkin—Elmer Spectrum One Fourier в интервале 8000—400 см⁻¹. Образцами служили таблетки исследуемых фаз, спрессованные с оптически чистым KBr.

Измерения генерации второй гармоники выполняли на кристаллических образцах в соответствии со схемой Куртца и Перри [24]. В качестве источника излучения использовали YAG: Nd-лазер Minilite-I ($\lambda = 1064$ нм, частота повторения 10 имп/с, длительность импульса 3 нс, регистрация излучения второй гармоники по схеме на от-

Таблица 3. Ближайшие межатомные расстояния М–О (М = Pr, Na) в структуре $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Pr(1)–O(6)	2.362	Pr(2)–O(8)	2.362	Na(1)–O(22)	2.340	Na(2)–O(8)	2.377
Pr(1)–O(5)	2.370	Pr(2)–O(7)	2.403	Na(1)–O(20)	2.476	Na(2)–O(20)	2.470
Pr(1)–O(2)	2.432	Pr(2)–O(21)	2.444	Na(1)–O(4)	2.482	Na(2)–O(22)	2.476
Pr(1)–O(1))	2.441	Pr(2)–O(12)	2.471	Na(1)–O(19)	2.518	Na(2)–O(12)	2.603
Pr(1)–O(19)	2.459	Pr(2)–O(9)	2.476	Na(1)–O(2)	2.544	Na(2)–O(23)	2.667
Pr(1)–O(4)	2.462	Pr(2)–O(15)	2.484	Na(1)–O(24)	2.629	Na(2)–O(7)	2.750
Pr(1)–O(1)	2.542	Pr(2)–O(11_)	2.501	Na(1)–O(23)	3.008	Na(2)–O(21)	2.855
Pr(1)–O(24)	2.636	Pr(2)–O(20)	2.508	Na(1)–O(5)	3.234	Na(2)–O(9)	2.919

ражение. Последнее позволило исключить зависимость величины регистрируемого сигнала от толщины слоя порошка, который рассматривался как полубесконечный.

Порошкообразные образцы для измерений ГВГ получали с различным размером кристаллических зерен. Эти образцы готовили измельчением в ступке кристаллов, отобранных в соответствии с характерным для них габитусом из общей массы продукта гидротермального синтеза. После измельчения порошки разделяли с помощью сит на фракции с размером зерен от 10 до 200 мкм. Тончайший порошок размером 3–5 мкм был получен путем длительного измельчения кристаллов в спирте до образования суспензии, которую затем высушивали. Эту фракцию использовали для сравнения нелинейно-оптической активности образцов с эталонным порошком α -кварца с тем же размером зерна для исключения размерного фактора. Интенсивность оптического сигнала на частоте второй гармоники $I_{2\omega}$ измеряли в долях интенсивности ГВГ от мелкодисперсного порошка кварца, которая была принята за единицу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермального взаимодействия компонентов шихты, представленной в табл. 1, наблюдали интенсивное формирование монокристаллов, которые, по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, содержали в своем составе Na, O, I и соответствующий Ln. Во всех партиях кристаллов удалось найти образцы, пригодные для РСА, который выявил изоструктурность полученных соединений (табл. 2) и принадлежность их к структурному типу $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ [25]. Их строение рассмотрим на примере $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$.

Эта структура относится к нецентросимметричной пр. гр. Cs и включает в себя два кристаллографически независимых атома празеодима, два атома натрия и восемь атомов иода. Все атомы

иода координированы тремя атомами кислорода с образованием группировок IO_3^- , в которых связи I–O имеют длину 1.769–1.836 Å. Непосредственно между собой эти группировки не связаны. Они служат поставщиками кислородных лигандов для полиэдров металлических ионов, ближайшие кислородные соседи которых расположены на расстояниях, приведенных в табл. 3. Сумма валентных усилий для атомов празеодима, рассчитанная по методике [26], для указанных восьми лигандов составляет 3.4 в. ед. Поэтому для Pr(1) в качестве координационного полиэдра следует выбрать семивершинник (рис. 1а), а для Pr(2), у которого два наиболее удаленных соседа находятся практически на эквивалентном расстоянии (табл. 3), логично выбрать восьмивершинник – сильно искаженную квадратную антипризму (рис. 1б).

Выбранные празеодимовые полиэдры сформированы семью и восьмью монодентатными группами IO_3 соответственно.

Катионы натрия находятся в двух неэквивалентных позициях Na(1) и Na(2). Сумма валентных усилий для обоих натриевых катионов восьми ближайших кислородных соседей (табл. 3) близка к единице (0.99 и 0.93 в. ед. соответственно), и координационные полиэдры в обоих случаях представляют собой искаженные квадратные антипризмы. В случае Na(1) антипризма сформирована двумя бидентатными и четырьмя монодентатными группами IO_3 , в другом случае – тремя бидентатными и двумя монодентатными группами IO_3 . В кристаллической структуре эти два полиэдра связаны общими ребрами так, что возникает зигзагообразная цепь вдоль оси b (рис. 2а).

Семивершинник Pr(1) O_7 обобщает одно ребро и одну вершину с бипирамидами Na(1) O_8 соседних “ступенек” натрий-оксидной цепи (рис. 2б), а бипирамида Pr(2) O_8 сочленяет вдоль направления c соседние цепи (рис. 2в). В итоге возникает слой из полиэдров металлов, параллельный плоскости (bc) (рис. 3).

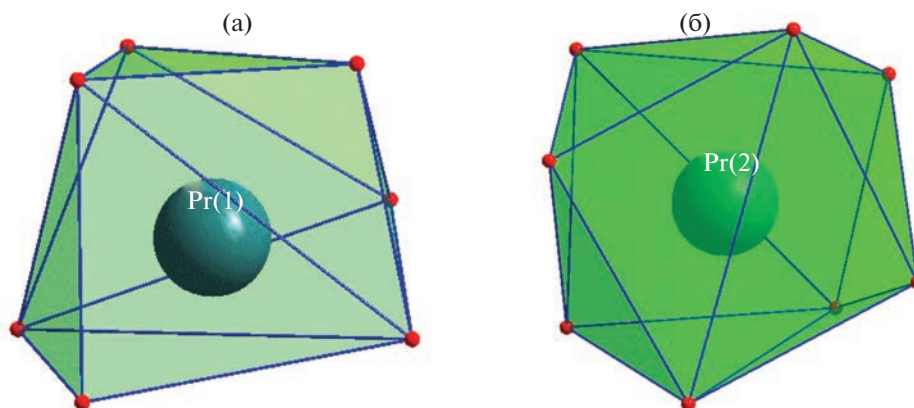


Рис. 1. Координационные полиэдры Pr(1)O₇ (а) и Pr(2)O₈ (б).

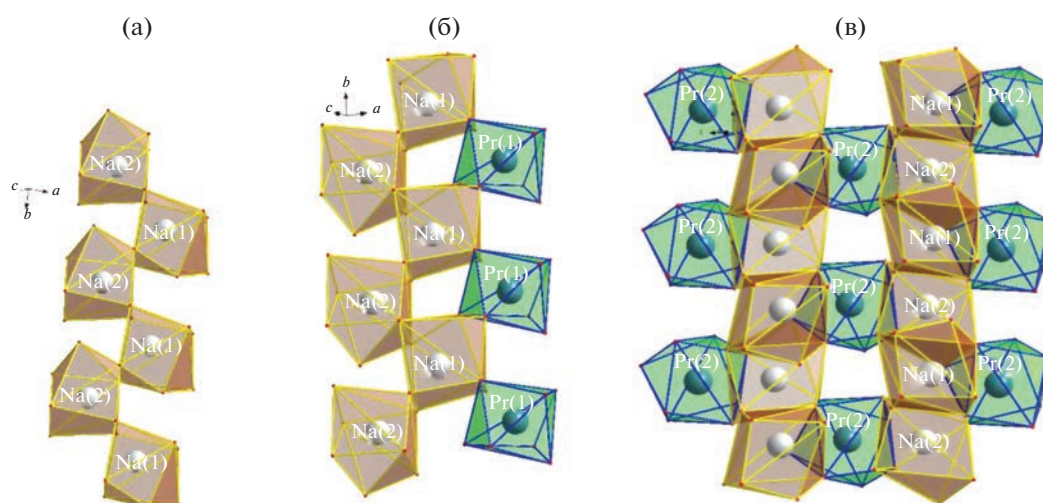


Рис. 2. Зигзагообразная цепь полиэдров NaO₈ (а); колонна из полиэдров NaO₈ (выделены коричневым цветом) и PrO₈ (выделены зеленым цветом) натрий-оксидных цепей (б); сочленение антипризм Pr(2)O₈ натрий-оксидных цепей (в).

Таким образом, кристаллическую структуру рассматриваемого соединения можно описать как слоистую, построенную из празеодим-натрий-оксидных слоев, декорированных группировками IO_3^- (рис. 4). Последовательное укладывание идентичных слоев формирует колонки вдоль оси b , которые проявляются в удлиненном габитусе кристаллов, имеющих вид удлиненных стержней.

По данным ДТГ-анализа (рис. 5), полученные соединения термически достаточно стабильны: фаза с Pr до температуры 320°C, с Er — до 410°C, с Tb — до 550°C. При дальнейшем нагревании происходит потеря веса. В случае NaPr(IO₃)₄ кривая потери веса заметно отличается от наблюдаемой у аналогов. Именно у тербиевого соединения гладкая ТГ-кривая (рис. 5а) имеет одноступенчатый вид, а у эрбиевого проявляет слабовыраженную двухступенчатость (рис. 5б). Максимальная поте-

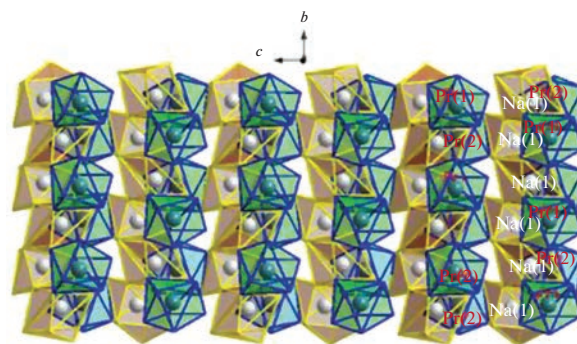


Рис. 3. Празеодим-натрий-оксидный слой в структуре NaPr(IO₃)₄.

ря веса у NaTb(IO₃)₄ наблюдается в интервале температур 545–605°C, у NaEr(IO₃)₄ — в интервале 560–680°C, где расположено по одному интен-

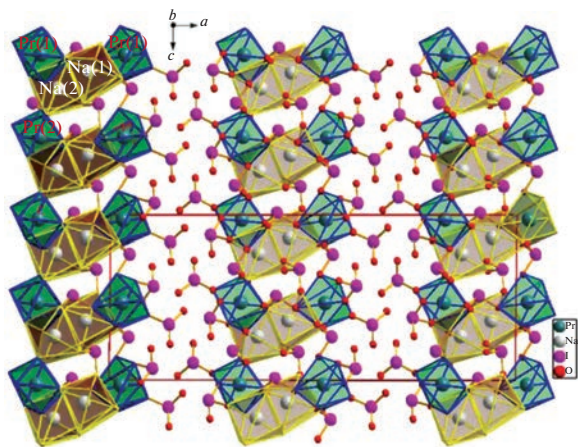


Рис. 4. Структура $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ (сплошной линией обозначен контур элементарной ячейки).

сивному эндотермическому пику при 579 и 568°C соответственно. Изменение веса обусловлено потерей иодатных групп при их распаде на свободные I_2 и O_2 . На указанных участках образцы в первом случае теряют 66.6% исходного веса, во втором – 59%. В тербиевой системе на кривой ДТА присутствует эндотермический эффект при 545°C, который может быть связан со структурной перестройкой. Такая особенность термического поведения $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ отмечалась ранее для производных лантаноидов конца ряда РЗЭ ($\text{Ln} = \text{Dy}–\text{Lu}$) [27].

Термическое поведение нового празеодимового соединения (рис. 5в) достаточно своеобразно. Начальное активное разложение $\text{NaPr}(\text{IO}_3)_4$ в интервале температур 320–463°C приводит к потере образцом 38.6% своего первоначального веса, что хорошо коррелирует с величиной (38.7%) улетучивания из вещества одной молекулы I_2 и 2.5 молекул O_2 . Дальнейшее нагревание образца приво-

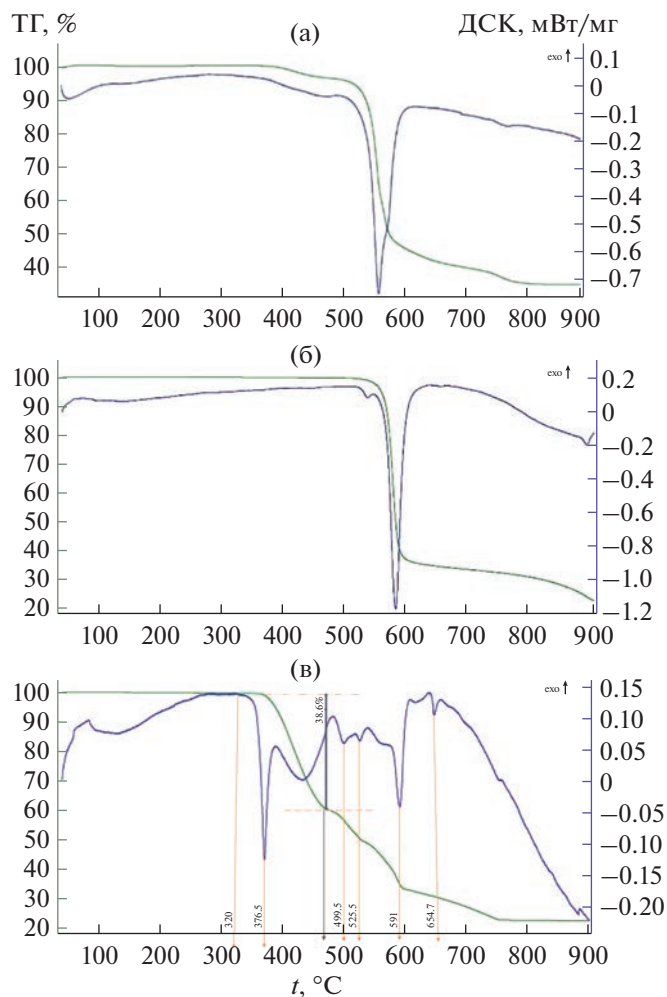


Рис. 5. ДТГ- и ДСК-кривые для $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$: $\text{Ln} = \text{Er}$ (а); Tb (б); Pr (в).

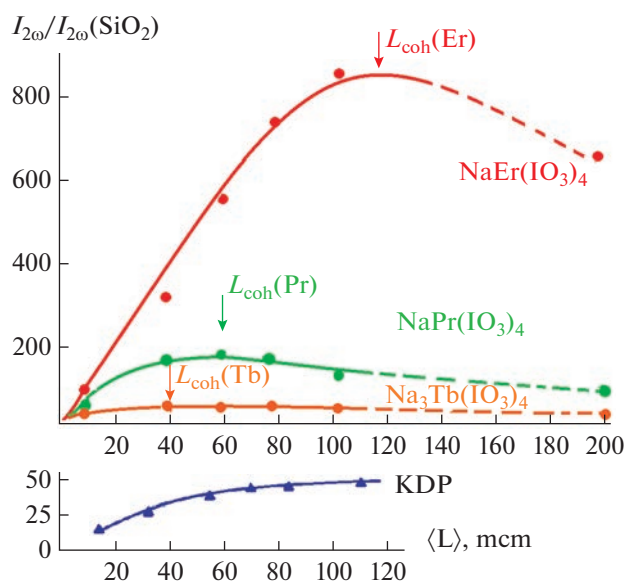


Рис. 6. Интенсивность сигнала второй гармоники в монодисперсных порошках $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Pr}, \text{Tb}$) в зависимости от размера составляющих их кристаллитов в сравнении с порошками KH_2PO_4 .

дит к появлению на ДТА-кривой ряда эндотермических пиков при 499.5, 525.5, 591 и 654.7°C.

Для соединений рассматриваемого структурного типа подобный ход ДТА-зависимости может быть отмечен только у $\text{NaBi}(\text{IO}_3)_4$ [28]. В упомянутой висмутовой системе в качестве конечного продукта описываемого термического процесса авторы [28] обнаружили новое неидентифицированное соединение. Не исключено, что и в нашем случае имеет место аналогичная ситуация.

Структуры синтезированных фаз относятся к нецентросимметричной пр. гр. (табл. 2), поэтому одним из значимых атрибутов изучаемых соединений является их способность к генерации второй оптической гармоники. Интенсивность сигнала второй гармоники (относительно кварцевого эталона), генерируемого новыми соединениями, и ее зависимость от размера зерна генерирующего поликристаллического образца приведены на рис. 6 в сравнении с соответствующими графиками для α -кварца и KH_2PO_4 . Из этого рисунка следует, что новые иодаты относятся к соединениям с высоким сигналом ГВГ, в десятки и сотни раз превышающим сигнал эталонного α - SiO_2 . Это ставит полученные нами новые вещества в один ряд со структурно близкими им иодатами $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$), ранее классифицированными как эффективные нелинейно-оптические кристаллы [25, 27, 29, 30].

Хотя оксидные полиэдры катионов металлов, как указывалось выше, в структурах $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$ сильно искажены, их вклад в макроскопическую не-

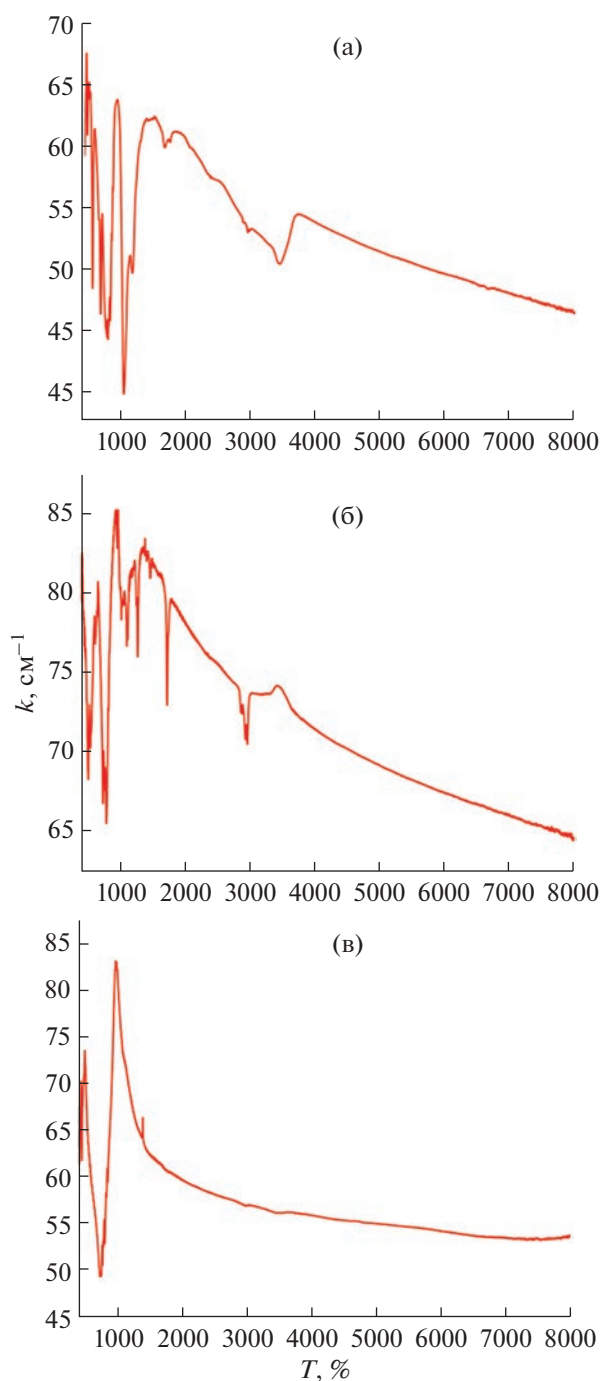


Рис. 7. ИК-спектры поглощения $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$: $\text{Ln} = \text{Er}$ (а); Pr (б); Tb (в).

линейность уступает вкладу от групп IO_3 с высокополяризуемой неподеленной парой электронов. Такая закономерность надежно прослеживается для всех нецентросимметричных иодатов и определяет их исключительную привлекательность для нелинейно-оптического применения. Наблюдаемая при этом разница в интенсивности сигналов ГВГ для изоструктурных соединений $\text{NaLn}(\text{IO}_3)_4$

вдоль ряда РЗЭ может быть связана с разной степенью компенсации групп IO₃⁻, расположенных в структуре взаимно противоположным образом.

С рассматриваемых позиций важнейшей характеристикой исследуемых кристаллов является область их оптической прозрачности. Их ИК-спектры пропускания представлены на рис. 7. Кривая пропускания NaTb(IO₃)₄ не содержит каких-либо полос поглощения вплоть до 7 мкм (до 1550 см⁻¹), а на кривых двух других образцов в этом же частотном интервале наблюдаются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к адсорбционной воде. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые кристаллы прозрачны в указанном спектральном диапазоне, хотя празеодимовый и эрбиевый образцы, по-видимому, подвержены воздействию атмосферной влаги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семейство сложных иодатов общего состава NaLn(IO₃)₄ изучено достаточно подробно [26, 28, 30]. В данной статье мы дополнили имеющиеся о них сведения информацией о синтезе и свойствах NaLn(IO₃)₄ для Ln = Pr, Tb, предложили модернизированную методику получения таких соединений. Структура новых кристаллов, как и их аналогов, относится к нецентросимметричной пр. гр. C₂, и они демонстрируют способность к генерации второй оптической гармоники высокой интенсивности, характеризуются термической стабильностью и широким интервалом оптической прозрачности. С учетом полученных нами соединений композиционная протяженность исследуемого семейства однотипных кристаллов NaLn(IO₃)₄ теперь охватывает почти целиком весь ряд РЗЭ, что указывает на общие кристаллохимические предпосылки существования данного структурного типа и общий механизм формирования нелинейно-оптических свойств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Т.Б. Шаталовой и А.Ф. Муртазоеву за помощь в проведении эксперимента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 20-03-00702А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J., Hu C.L., Kong F. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 2775.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00188>
2. *Gong P., Liang F., Kang L. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 380. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.011>
3. *Chen X., Ok K.M.* // *Chem. Asian J.* 2020. V. 15. I. 22. P. 3709.
<https://doi.org/10.1002/asia.202001086>
4. *Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D. et al.* // *Sci. Sin. Ser. B.* 1985. V. 28. P. 235.
5. *Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2002. V. 71. P. 651.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n08ABEH000716>
6. *Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D. et al.* // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1989. V. 6. № 4. P. 616.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000616>
7. *Boyd G.D., Nassau K., Miller R.C. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 5. P. 234.
<https://doi.org/10.1063/1.1723604>
8. *Haussuhl S.* // *Z. Kristallogr.* 1964. V. 120. P. 401.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1964.120.16.401>
9. *Bierlein J.D., Vanherzeele H.* // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1989. V. 6. P. 622.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000622>
10. *Liang F., Kang L., Lin Z. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 2254.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>
11. *Feng J.H., Hu C.L., Xu X. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 10933.
<https://doi.org/10.1002/chem.201702632>
12. *Phanon D., Bentría B., Benbental D. et al.* // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 1466.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.07.014>
13. *Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I.* // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 1123.
<https://doi.org/10.1039/B612677D>
14. *Hu C.L., Mao J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 288. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.005>
15. *Silambarasan A., Rajesh P., Ramasamy P. et al.* // *Bull. Mater. Sci.* 2017. V. 40. № 4. P. 783.
<https://doi.org/10.1007/s12034-017-1427-8>
16. *Xu X., Hu C.L., Li B.X. et al.* // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3219.
<https://doi.org/10.1021/cm500898q>
17. *Chen J., Hu C.L., Mao F.F. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 11666.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904383>
18. *Mao F.F., Hu C.L., Chen J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 3982.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00075>
19. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
20. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Advan.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Parson S.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2017. V. 28. P. 1304.
<https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2017.08.018>
23. *Torbeev V.Y., Lyssenko K.A., Kharybin O.N. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13523.
<https://doi.org/10.1021/jp0355881>
24. *Kurtz S.K., Perry T.T.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
<https://doi.org/10.1063/1.1656857>
25. *Ok K.M., Halasyamani P.S.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 9353.
<https://doi.org/10.1021/ic051340u>
26. *Bresse N.E., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr. 1991. V. B47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
27. *Liu H.M., Wang X.X., Meng X.G. et al.* // J. Synth. Cryst. 2020. V. 49. P. 1523.
28. *Jia Y.J., Chen Y.G., Wang T. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10320.
<https://doi.org/10.1039/C9DT01573F>
29. *Oh S.J., Kim H.G., Jo H. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 6973.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00531>
30. *Phanon D., Suffren Y., Taouti M.B. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 2715.
<https://doi.org/10.1039/C3TC32517B>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.74:546.98

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ Pd(II)
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Р. В. Борисов^{a, b, *}, О. В. Белоусов^{a, b}, М. Н. Лихацкий^a, А. М. Жижаев^a

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

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

*e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Исследованы процессы контактного взаимодействия металлических порошков никеля с размером агрегированных частиц 300–400 нм с водными растворами палладия(II) в автоклавах при повышенных температурах в кислых и щелочных средах. Установлено, что при контакте металлического никеля с водными растворами хлорида палладия(II) в 0.01 М соляной кислоте при температурах 100 и 130°C в течение 15 мин концентрация ионов двухвалентного палладия снижается до нуля; процесс сопровождается частичным переходом никеля в раствор. Осадки представляют собой смесь металлических частиц никеля и палладия переменного состава. В случае контакта металлического никеля с растворами хлорида тетраамминпалладия(II) при температурах 160 и 170°C в среде 0.1 М гидроксида калия образуются металлические частицы палладия размером 5–25 нм на поверхности более крупных частиц никеля. Рентгеновской фотоэлектронной микроскопией установлено строение биметаллических частиц.

Ключевые слова: нанопорошки, никель, палладий, биметаллы, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X23600573, **EDN:** DJLNBY

ВВЕДЕНИЕ

Контролируемый синтез биметаллических наночастиц и создание функциональных материалов на основе цветных и благородных металлов с заданными структурными характеристиками, химическим составом и строением относятся к ключевым проблемам современного материаловедения [1–5]. Такие материалы получили широкое распространение в самых разных областях ввиду особенностей структуры и сочетания физико-химических свойств.

К сожалению, использование моно- и биметаллических наночастиц цветных металлов, таких как никель, железо, кобальт, обладающих ярко выраженными ферромагнитными свойствами, ограничено вследствие невысокой химической стойкости [6, 7]. Поверхностная модификация подобных материалов химически инертными благородными металлами (золото, серебро, палладий, платина, родий) позволяет эффективно снизить скорость процесса окисления магнитных металлических наноматериалов, что расширяет возможности их применения [8, 9]. Среди ключевых областей использования указанных материалов можно отметить создание магнитных сенсоров, систем запи-

си и хранения информации [10, 11], применение в каталитических процессах органического синтеза и переработки нефтепродуктов [12, 13], в биологии и медицине (например, адресная доставка лекарств, контрастные вещества для диагностической визуализации и др.) [14, 15], электрохимии и электронике [16, 17].

В настоящее время для синтеза моно- и биметаллических наночастиц используют широкий спектр методов: осаждение из газовой фазы, совместное осаждение, золь-гель процесс, синтез в обратных мицеллах, термическое разложение двойных комплексных солей, цементацию, гидротермальный способ и другие [18–26]. Среди многообразия методов получения широкое распространение получило химическое восстановление из растворов соответствующих солей [22–27]. Наиболее часто синтез проводят в открытых системах в восстановительной среде в присутствии стабилизирующих агентов. Например, никель в виде наночастиц может быть синтезирован восстановлением солей в присутствии полиакрилатов натрия гидразингидратом [24] или тетрагидроборатом натрия [25–27]. Варьируя концентрацию стабилизатора и температуру процесса, можно получить ча-

стицы металла необходимого размера. В работе [27] синтезированы биметаллические частицы никель-золото с размерами ядра никеля 6–10 нм, покрытые слоем золота толщиной 1–2 нм. Материал получен восстановлением раствора сульфата никеля сверхстехиометрическим количеством тетрагидридобората натрия, а затем покрыт слоем золота цементацией.

Ввиду того, что наиболее часто восстановителем является газообразный водород, выделяющийся в ходе химических процессов, предпочтительнее использовать закрытые системы. Проведение процессов в автоклавах позволяет эффективно применять реагенты, практически не превышая стехиометрические соотношения, стандартизировать условия экспериментов и, что наиболее важно, снижать негативную нагрузку на окружающую среду [28–33]. Автоклавные процессы активно используются не только в гидрометаллургии цветных и благородных металлов, но и в биологических и химических исследованиях [28]. Например, ультратонкие частицы металлического никеля могут быть получены в закрытых системах при температурах $>110^{\circ}\text{C}$ [28, 30–32]. Так, в работе [31] соль никеля восстанавливали гидратом гидразина в присутствии поверхностно-активных веществ и щелочи в тефлоновом автоклаве. В [32] исследовано восстановление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до ультрадисперсного металлического никеля с размером частиц 10 нм в гидротермальных условиях этиленгликолем при температуре $\sim 160^{\circ}\text{C}$ без загрязнения окружающей среды [32]. В работе [33] был проведен процесс восстановления никеля гидразином под действием микроволнового излучения при 100 и 140°C в водно-этиленгликолевой смеси в присутствии стабилизирующего агента, который оказывает существенное влияние на морфологию и магнитные свойства продукта.

Таким образом, химические методы, в том числе гидротермальные с использованием автоклавных технологий, перспективно использовать для получения биметаллических функциональных материалов на основе цветных и благородных металлов. Представляет интерес разработка методов синтеза биметаллических частиц Ni–Pd, не загрязненных стабилизирующими агентами и побочными продуктами синтеза.

Цель настоящей работы – исследование процессов формирования и установление особенностей строения биметаллических частиц никеля-палладия, образующихся в результате контакта порошков высокодисперсного никеля с растворами палладия(II) в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, PdCl_2 “ч.”, соляную кислоту “ос. ч. 20–4”, аммиак вод-

ный “ос. ч. 23–5”, гидроксид калия “х. ч.”, 64% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, аргон газообразный высокой чистоты. Эксперименты проводили в лабораторных кварцевых и фторопластовых автоклавах объемом 30–45 см³, конструкция которых описана в работах [34–37]. Хлорид тетраамминпалладия(II) синтезировали по методике, представленной в работе [36].

Синтез исходных высокодисперсных металлических порошков никеля осуществляли восстановлением щелочных растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидразингидратом при температуре 110°C по методике, детально изложенной в работе [29].

Изучение растворимости высокодисперсных порошков никеля в растворах соляной кислоты различной концентрации проводили по следующей схеме. В кварцевый автоклав вливали определенный объем раствора соляной кислоты требуемой концентрации. Во фторопластовую чашечку, которую закрепляли на внутренней поверхности крышки автоклава, помещали требуемую навеску порошка никеля (обычно 100 мг). Через раствор с помощью капилляра в течение 1 ч пропускали аргон. Барботирование и герметизацию автоклава осуществляли в боксе, который заполняли аргоном. Затем автоклав в вертикальном положении вставляли в отверстие вала воздушного термостата, нагретого до заданной температуры (100 или 130°C). После прогрева реактора до необходимой температуры (40 мин) включали перемешивание, обеспечивая смешение твердой фазы и раствора. После термостатирования автоклав охлаждали проточной водой и разбирали. Аликвоту раствора отбирали для анализа, а осадок промывали деионизированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при температуре 100°C под вакуумом.

Формирование биметаллических частиц в результате взаимодействия металлического никеля с водными растворами палладия(II) проводили по аналогичной схеме. В кварцевый автоклав заливали свежеприготовленный раствор, полученный растворением навески хлорида палладия в соляной кислоте (обычно 0.01 моль/л) с добавлением хлорида калия до концентрации по хлорид-иону 0.1 моль/л. Добавление хлорида калия позволяло сохранить состояние палладия(II) в виде комплексного иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Другой способ получения биметаллических частиц Ni–Pd – разложение хлорида тетраамминпалладия(II) в щелочных средах при температурах 160 – 180°C . Данный подход был реализован в работах [35, 37] для формирования наночастиц металлов платиновой группы (Pd, Pt, Pt–Pd, Ir–Pd) на углеродных подложках. Для этого во фторопластовый реактор помещали навеску порошка металлического никеля, заливали 20 мл раствора, приготовленного растворением навески хлорида тетраамминпалладия(II) в 0.1 М растворе КОН,

затем продували систему аргоном и герметизировали. Автоклав помещали в нагретый до заданной температуры термостат на 40 мин и включали перемешивание в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую многократно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C.

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

Исследование морфологических особенностей частиц проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборах TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) и S5500 (Hitachi, Япония). При помощи рентгеноспектрального микроанализа оценивали равномерность распределения частиц по носителю и их морфологию.

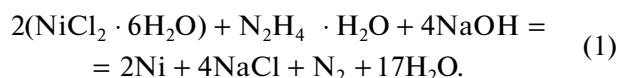
Регистрацию изотерм адсорбции азота для исследуемых материалов проводили на анализаторе ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при 77 К. Расчет удельных поверхностей осуществляли с использованием модели БЭТ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным $\text{MgK}\alpha$ -излучением анода рентгеновской трубки (1253.6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы). Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Максимум спектра $\text{C}1s$ (285.0 эВ) углеводородных загрязнений был использован для коррекции электростатической подзарядки. Спектры $\text{Pd}3d_{5/2, 3/2}$ после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали дублетами асимметричной гаусс-лоренцевой формы (параметры $\alpha = 1.1$, $\beta = 2.4$ и $\mu = 40$) со спин-орбитальным расщеплением 5.3 эВ и отношением интенсивностей 0.68 и 0.75 соответственно.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез исходных порошков металлического никеля в необходимом для работы количестве (10 г) проводили по ранее разработанной методике [29] при 110°C путем восстановления растворов хлорида никеля гидразин-гидратом в закрытых системах и последующего объединения материалов. Процесс получения никеля(0) в указанных условиях схематично может быть записан в виде уравнения:

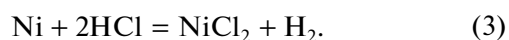


Согласно данным рентгенофазового анализа, твердая фаза представляет собой металлический никель с небольшим количеством (<1%) гидроксида никеля. Ранее в работе [29] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что несколько атомных слоев гидроксида покрывают ядро металлического никеля. По данным сканирующей электронной микроскопии, материал представлен частицами сферической формы с диаметром ~100–120 нм, которые агрегированы в более крупные образования размером 300–400 нм. Удельная поверхность материала составляет 8 м²/г. Все дальнейшие эксперименты проводили с использованием порошка никеля(0) с указанными выше структурными характеристиками.

Ввиду того, что в водных растворах хлористоводородной кислоты происходит растворение порошков металлического никеля, необходимо подобрать условия, которые позволят удалить поверхностные пленки окисленного никеля в соответствии с реакцией (2):



и не допустить значительного перехода в раствор металлического никеля, сопровождаемого выделением водорода (3):



Проведены эксперименты (табл. 1) по исследованию взаимодействия никеля с растворами соляной кислоты разной концентрации при температурах 100 и 130°C. С целью исключения процессов окисления никеля кислородом воздуха:



в автоклаве создавали инертную атмосферу.

Оптимальная концентрация соляной кислоты составляла не более 0.01 моль/л, что согласуется с расчетными данными. При такой концентрации соляной кислоты и температуре 130°C в раствор переходит <12% никеля, pH раствора смещается в нейтральную область. Процесс растворения никеля протекает в первые 15 мин, дальнейшее увеличение времени приводит к незначительным изменениям.

Взаимодействие металлического никеля с растворами Pd(II) в кислых средах

В предыдущих работах на примере систем Au–Pd, Au–Pt и других [34, 35, 38] было показано, что более электроположительным металлом можно восстанавливать благородные металлы из их водных растворов комплексных соединений. В результате формируются биметаллические частицы

Таблица 1. Доля растворенного никеля в зависимости от условий проведения автоклавных экспериментов (в атмосфере аргона)

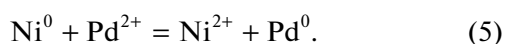
№ опыта	Условия экспериментов			α , %
	t , °C	τ , мин	C_{HCl} , моль/л	
1	100	15	0.001	3.3
2		30	0.001	3.4
3		60	0.001	3.9
4		120	0.001	4.0
5	130	15	0.1	98.1
6		60	0.1	100
7		15	0.01	7.6
8		60	0.01	12.8
9		15	0.001	5.5
10		60	0.001	7.3

Примечание. α – растворимость никеля.

Таблица 2. Изменение мольного соотношения $n(\text{Ni}/\text{Pd})$ в зависимости от условий проведения реакции контактного взаимодействия металлического никеля (100 мг) с хлоридом палладия(II) в 0.01 М растворе соляной кислоты

№ образца	Исходные условия				Твердая фаза после опыта
	t , °C	τ , мин	PdCl_2 , ммоль	$n(\text{Ni}/\text{Pd})$	
1	100	60	0.28	6.0	4.7
2		60	0.14	12.0	10.4
3		60	0.07	24.0	22.0
4	130	15	0.23	7.5	6.0
5		60	0.23	7.5	6.0
6		15	0.28	6.0	4.5
7		60	0.28	6.0	4.5

различного строения и заданного состава. Следует ожидать, что металлический никель будет восстанавливать Pd(II) из растворов:



Однако, в отличие от благородных металлов, расположенных в ряду напряжений правее водорода, никель в кислых средах способен растворяться с выделением водорода, который, в свою очередь, восстанавливает металлы платиновой группы. Поэтому эксперименты проводили при низких концентрациях соляной кислоты в растворе, чтобы предпочтительным был процесс контактного восстановления (цементации) палладия(II) металлическим никелем.

В табл. 2 приведены условия экспериментов и данные о составе осадков, полученных в результате процесса (5). В ходе гидротермальной обработки происходит растворение металлического никеля и восстановление палладия(II) до металла. Состав продуктов был рассчитан сведением

материального баланса количеств металлов в твердой и жидкой фазах. Процесс (5) при температуре 130°C протекает количественно уже в первые 15 мин. Варьируя начальные мольные соотношения ($n(\text{Ni}/\text{Pd})$), можно формировать осадки необходимого состава.

На рис. 1а приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов взаимодействия металлического никеля с ионами двухвалентного палладия в солянокислых растворах в гидротермальных условиях. Рефлексы на дифрактограммах соответствуют двум фазам индивидуальных металлов: никеля (параметр решетки $a = 0.3524$ нм, JCPDS 65-2865) и палладия ($a = 0.3889$ нм, JCPDS 89-4897). Образование твердых никель-палладиевых растворов в указанных условиях не зафиксировано. Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния с использованием уравнения Шеррера [42]. Размер кристаллитов палладия составил ~20 нм, а металлического никеля – ~30 нм.

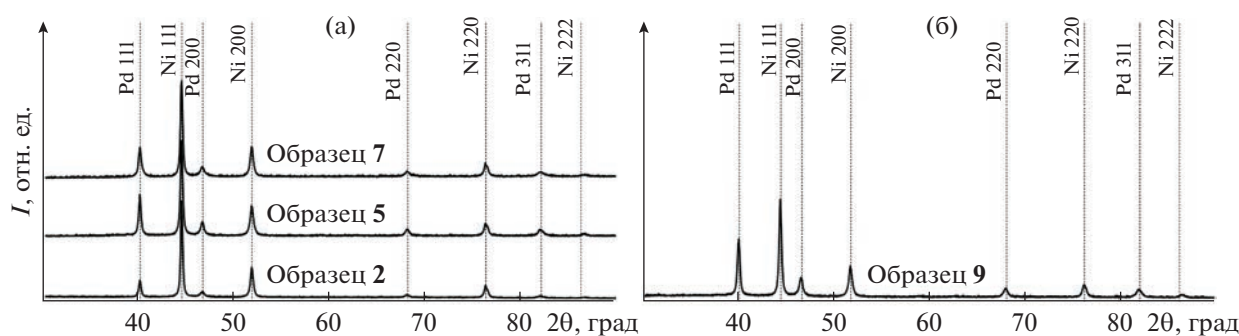


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов: а – материалы, полученные контактным восстановлением палладия(II) металлическим никелем (образцы 2, 5, 7, табл. 2); б – материал, полученный восстановлением хлорида тетраамминпалладия(II) на металлическом никеле при 170°C (образец 10, табл. 3).

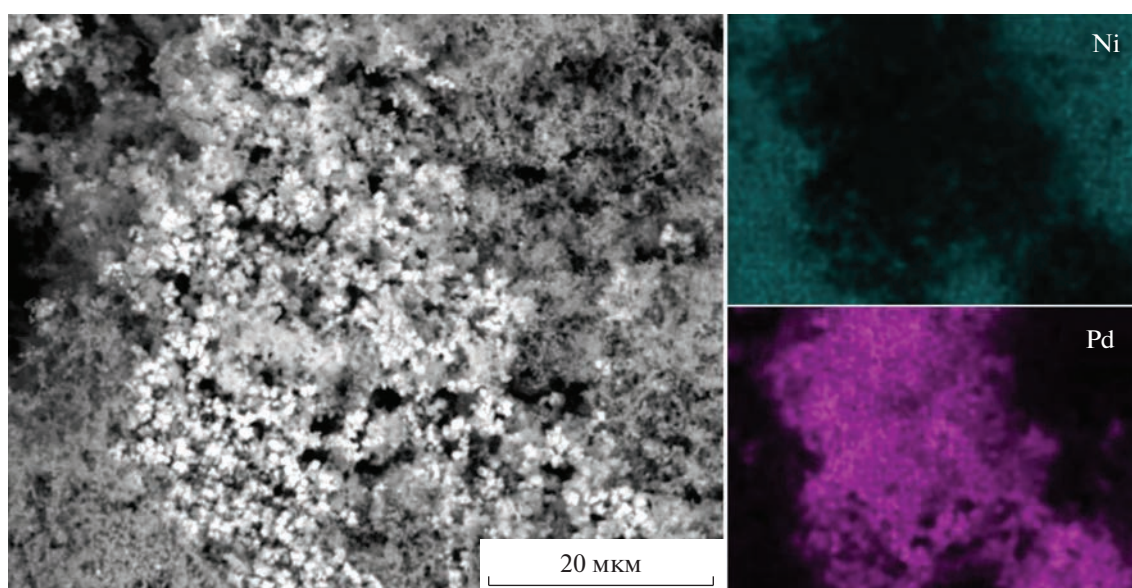


Рис. 2. СЭМ-изображение и карты распределения элементов согласно микрорентгеноспектральному анализу (образец 1, табл. 2).

На рис. 2 приведены результаты элементного картирования типичного материала (образец 1, табл. 2), полученного цементацией. Распределение палладия по исходному никелю неравномерно, при этом отдельно лежащие компактные частицы палладия не обнаружены. Разделить материал на магнитную и немагнитные фракции в слабом магнитном поле невозможно: частицы никеля и палладия прочно соединены. При большем увеличении обнаружено (рис. 3а), что материал (образец 1, табл. 2) представляет собой смесь частиц преимущественно сферической формы.

На рис. 4 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры до и после травления ионами Ag^+ для образцов с различным мольным соотношением Ni/Pd (образцы 1 и 3, табл. 2). Соотношение поверхностной концентрации никеля к палладию в образце 1 составило 5 : 1, а после

травления Ag^+ в течение 5 мин оно снизилось до 4.1 : 1. Поверхностный состав хорошо коррелирует с объемным составом образца. Данный факт, по всей видимости, обусловлен тем, что материал представляет собой смесь достаточно крупных агрегатов никеля и палладия. Модель “ядро никеля—оболочка палладия” в этом случае не реализуется. Аналогичная ситуация наблюдается и в образце 3 (табл. 2). Поверхностное соотношение Ni/Pd составило 24 : 1, а после травления ионами Ag^+ – 18 : 1 (при объемном соотношении 22 : 1). Некоторое увеличение поверхностной концентрации палладия наряду с небольшим увеличением интенсивности линии Ni2p может быть интерпретировано как экранирование крупными частицами Ni более тонких частиц Pd, ориентированных в сторону подложки. К тому же частицы никеля, обла-

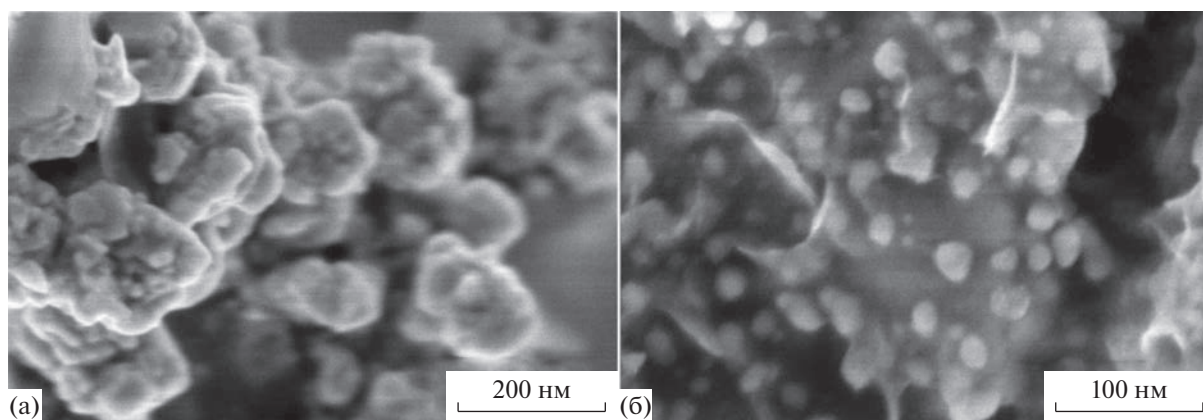


Рис. 3. СЭМ-изображение материалов: а – образец 1, табл. 2; б – образец 10, табл. 3.

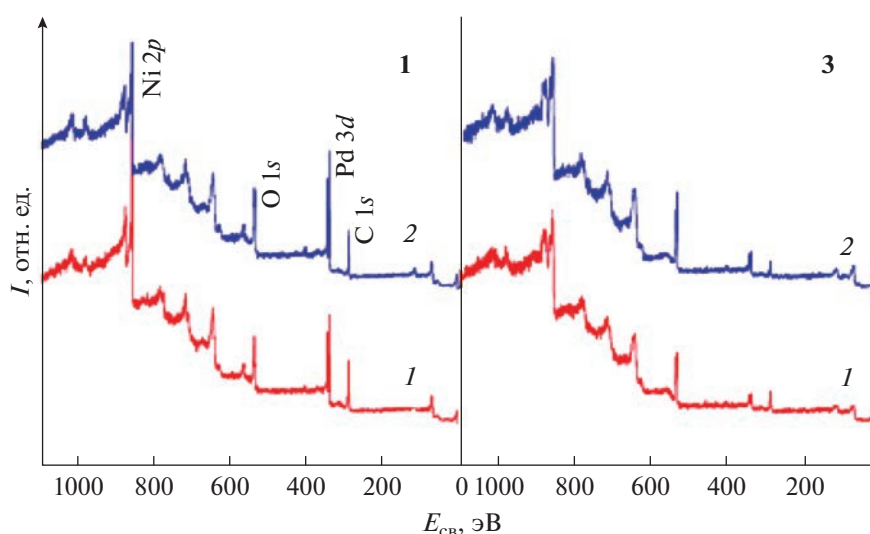
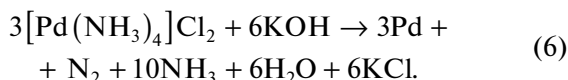


Рис. 4. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры материалов до (1) и после (2) травления ионами аргона в течение 5 мин 2.6 кВ для образцов, полученных контактным восстановлением (табл. 2).

дающие более низкой атомной массой, могут травиться ионами аргона более селективно.

Взаимодействие металлического никеля с щелочными растворами $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$

В работах [36, 37] были изучены процессы восстановления хлорида тетраамминпалладия(II) внутрисферным аммиаком при температурах $\geq 170^\circ C$ в растворе 0.05–0.1 М гидроксида калия до наноразмерных металлических частиц палладия:



При добавлении в систему высокодисперсного никеля процесс восстановления аммиачно-хлоридного комплекса внутрисферным аммиаком протекает на его поверхности аналогично, как и в случае

добавления углеродного носителя [37]. При этом никель в указанных условиях не растворяется (концентрация в растворе после экспериментов ниже предела обнаружения (< 0.1 мг/л)). Восстановление хлорида тетраамминпалладия(II) протекает количественно, что позволяет получать материалы с заданным содержанием металла (табл. 3). Попытка снизить температуру до $150^\circ C$ с целью замедления процессов возможного укрупнения частиц палладия приводит к неполному его восстановлению (остаточная концентрация в растворе 75 мг/л), поэтому дальнейшие эксперименты проводили при температурах 160 и $170^\circ C$. Полученные таким способом образцы состоят из двух металлических фаз: палладия и никеля (рис. 1б). Изменения уширения пиков никеля по сравнению с исходным материалом не наблюдается. Этот факт свидетельствует об отсутствии в данных условиях

Таблица 3. Условия экспериментов автоклавного взаимодействия металлического никеля (100 мг) с раствором хлорида тетраамминпалладия(II) в среде 0.1 М гидроксида калия

№ образца	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Твердая фаза после опыта
			$n(\text{Ni/Pd})$
8	160	240	3.5
9	170	120	3.4
10	170	240	3.5
11	170	240	10.5

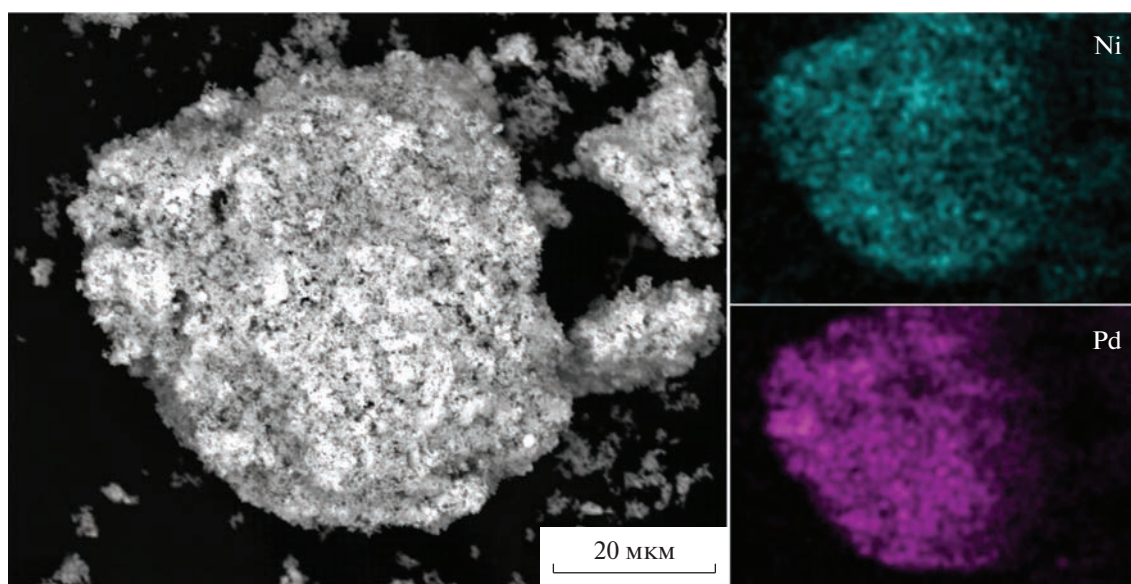
заметных эффектов укрупнения никелевых частиц, поэтому и не фиксируются твердые растворы замещения, что подтверждает описанный в работе [38] механизм их образования. Размер областей когерентного рассеяния палладия, рассчитанный из уширения рефлекса в направлении (111) по формуле Шеррера, составил 17 нм.

Электронно-микроскопические исследования с рентгеноспектральным анализом (рис. 5) показали, что палладий равномерно распределен по поверхности никеля с атомным содержанием ~20–30%. Сканирующей электронной микроскопией высокого разрешения (рис. 3б) установлено, что частицы палладия имеют размеры 5–25 нм и равномерно распределены по поверхности более крупных частиц никеля.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 6), поверхностное отношение Ni/Pd для образца **10** (табл. 3), рассчитанное из обзорных спектров, составляет 1.07, что существенно отличается от объемного мольного отношения (3.5). После травления ионами Ag^+ в

течение 5 мин поверхностное отношение Ni/Pd практически не меняется и составляет 1.02. Существенное отличие поверхностного и объемного атомных отношений Ni/Pd подтверждает факт покрытия частиц никеля тонкими частицами палладия, что согласуется с результатами сканирующей микроскопии высокого разрешения (рис. 3б).

Согласно рентгеновским фотоэлектронным спектрам высокого разрешения (рис. 6б), спектры $2p$ -линии никеля до травления представлены преимущественно окисленными формами, а после травления Ag^+ преобладает вклад металлической составляющей (энергия 852.9 эВ) [29, 39, 40]. По всей видимости, поверхность никеля в процессе нанесения палладия и последующей сушки материала несколько окисляется, что согласуется с данными для исходного никеля [29], когда металлический никель покрыт несколькими атомными слоями окисленных форм. Линия $\text{Pd}3d_{5/2, 3/2}$ (рис. 6в) до и после травления идентична по форме и подгоняется одной асимметричной компонентой

**Рис. 5.** СЭМ-изображение и карты распределения элементов для образца, полученного взаимодействием металлического никеля с раствором хлорида тетраамминпалладия(II) в 0.1 М КОН (170°C, 240 мин).

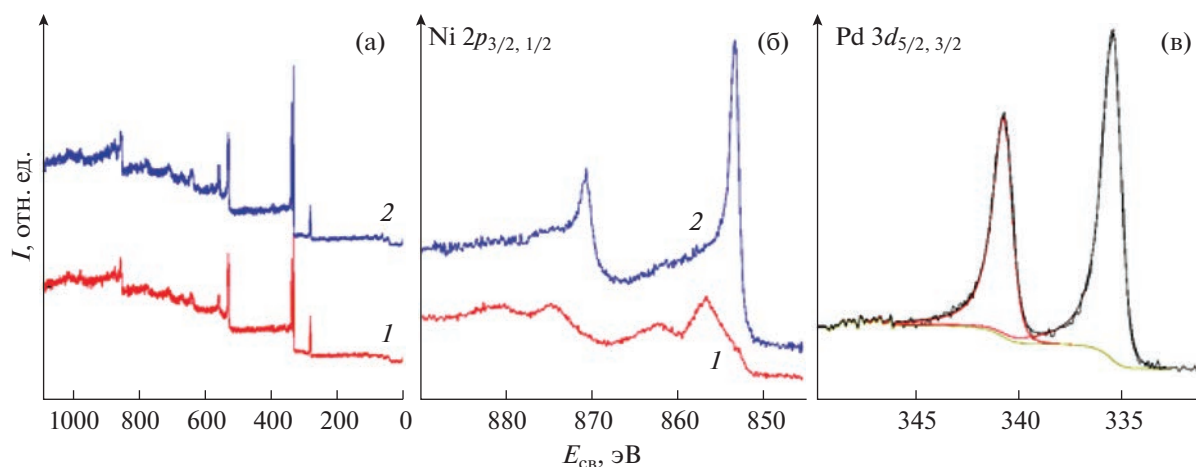


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (образец **10**, табл. 3): а – обзорные до (1) и после (2) травления ионами аргона в течение 5 мин; б, в – линии высокого разрешения Ni2p (б) и Pd3d (в).

с энергией связи 335.4 эВ, что подтверждает нахождение палладия в металлической форме [37, 41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы восстановления комплексных соединений палладия(II) из кислых и щелочных растворов в гидротермальных условиях в присутствии высокодисперсного металлического никеля. Восстановление палладия(II) из солянокислых растворов металлическим никелем протекает количественно за 15 мин при температуре 130°C. Образующиеся частицы палладия расположены неравномерно относительно никеля. Материал представлен индивидуальными металлическими фазами: никеля и палладия. Поверхностное атомное отношение Ni/Pd для таких образцов коррелирует с объемным, что говорит о хаотичном распределении металлов, т.е. структура ядро никеля–оболочка палладия в данных условиях синтеза не реализуется – материал представляет собой сродки палладия(0) и никеля(0).

При контакте дисперсного порошка никеля с растворами хлорида тетраамминпалладия(II) в среде 0.1 М гидроксида калия в автоклаве (170°C) образуются металлические частицы палладия размером 5–25 нм на поверхности более крупных частиц никеля. Распределение никеля и палладия равномерно. Поверхностное атомное отношение Ni/Pd, рассчитанное из рентгеновских фотоэлектронных обзорных спектров, значительно выше, чем объемное, что наряду с данными сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждает строение биметаллических частиц – по поверхности крупных частиц никеля расположены наноразмерные частицы металлического палладия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia M., Choi C., Wu T.S. et al. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 47. P. 8775. <https://doi.org/10.1039/C8SC03732A>
2. Ali S., Sharma A.S., Ahmad W. et al. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. № 5. P. 454. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1743964>
3. Jamila N., Khan N., Bibi A. et al. // J. Chem. 2020. V. 13. № 8. P. 6425. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.001>
4. Gour A., Jain N.K. // Artificial Cells, Nanomedicine, Biotechnol. 2019. V. 47. № 1. P. 844. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
5. Liu C.H., Liu R.H., Sun Q.J., Chang J.B. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 14. P. 6356. <https://doi.org/10.1039/C4NR06855F>
6. Soloveva A.Y., Eremenko N.K., Obratsova I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 444. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
7. Schnedlitz M., Fernandez-Perea R., Knez D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 32. P. 20037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05765>
8. Chen D., Liu S., Li J., Zhao N. et al. // J. Alloys Compoun. 2009. V. 475. P. 494. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.115>

9. Almeida C.V., Tremiliosi-Filho G., Eguiluz K.I., Salazar-Banda G.R. // *J. Catalysis*. 2020. V. 391. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.024>
10. Spasova M., Salgueiriño-Maceira V., Schlachter A. et al. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 21. P. 2095. <https://doi.org/10.1039/B502065D>
11. Correa-Duarte M.A., Grzelczak M., Salgueiriño-Maceira V. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 41. P. 19060–19063. <https://doi.org/10.1021/jp0544890>
12. Yin W., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. et al. // *Energies*. 2020. V. 13. № 1. P. 285. <https://doi.org/10.3390/en13010285>
13. Bumagin N.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. P. 832. <https://doi.org/10.1134/S1070363222050127>
14. Srinoi P., Chen Y.-T., Vittur V., Marquez M., Lee T. // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 1106. <https://doi.org/10.3390/app8071106>
15. Maduraiveeran G., Rasik R., Sasidharan M., Jin W. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 808. P. 259. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.027>
16. Šuljagić M., Stanković D., Mirković M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. Suppl. 1. P. S13. <https://doi.org/10.1134/S003602362260201X>
17. Sun J., Yang F., Zhao D. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 6860. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00434>
18. Sopoúšek J., Kryštofová A., Premović M. et al. // *Calphad*. 2017. V. 58. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.05.002>
19. Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 2018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
20. Jia F.L., Zhang L.Z., Shang X.Y., Yang Y. // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 5. P. 1050. <https://doi.org/10.1002/adma.200702159>
21. Senapati S., Srivastava S.K., Singh S.B., Mishra H.N. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 14. P. 6899. <https://doi.org/10.1039/C2JM00143H>
22. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 2127. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
23. Ioni Y.V., Chentsov, S.I., Sapkov I.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
24. Vorobyev A.M., Titkov A.I., Logutenko O.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. P. 430. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030100>
25. Yousefi S.R., Ghanbari D., Salavati-Niasari M. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 1244. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3882-6>
26. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. № 6. P. 489.
27. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 1. P. 1008. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
28. Shafiqe M.K., Muhmood T., Lin S. et al. // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. № 10. P. 108001.
29. Belousov O.V., Borisov R.V., Belousova N.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1463. <https://doi.org/10.1134/S003602362110003X>
30. Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 12. P. 1299. <https://doi.org/10.1134/S0020168518120038>
31. Du H., Wang Y., Yuan H. et al. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 196. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.190>
32. Zhang F., Chen Y., Zhao J. et al. // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. № 2. P. 146. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.146>
33. Kashid S. B., Raut R.W., Malghe, Y.S. // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 170. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.014>
34. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 308. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>
35. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 1474. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3242-z>
36. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1623. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100034>
37. Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. P. 1164. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3517-z>
38. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotnina A.V. et al. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 11697. <https://doi.org/10.1021/la202686x>
39. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S. et al. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. № 9. P. 1771. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>
40. Lenglet M., Hochu F., Durr J., Tuilier M.H. // *Sol. St. Comm.* 1997. V. 104. P. 793. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00273-1)
41. Jenks C.J., Chang S.L., Anderegg J.W. et al. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 6301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.6301>
42. Patterson A.L. // *Phys. Rev.* 1939. V. 56. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 66–977+661.635.41:661.15'2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ФОСФОРА ИЗ ФОСФОРИТА

© 2023 г. В. М. Скачков^а, *, Л. А. Пасечник^а, И. С. Медянкина^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Гидротермальным синтезом из фосфорита получены силикаты кальция с наноразмерной игольчатой структурой. В условиях автоклавной обработки фосфорита щелочным раствором в присутствии диоксида кремния при температуре 250°C из фосфорита извлекается фосфор в виде раствора фосфата натрия. Такой подход позволяет вовлечь в безотходную переработку сырье с низким содержанием фосфора за счет синтеза силикатов кальция, востребованных во многих отраслях промышленности. Полученные при этом растворы фосфатов пригодны для использования в сельском хозяйстве, а при соответствующей очистке – в пищевой промышленности. Определены режимы гидротермального синтеза: температура 250–300°C, время выщелачивания 3 ч, концентрация NaOH 150 кг/м³.

Ключевые слова: фосфорит, апатит, силикат кальция, фосфор, щелочной раствор

DOI: 10.31857/S0044457X23600810, EDN: DIWJBI

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты кальция, природные и синтетические, востребованы во многих отраслях: как наполнители [1, 2], модификаторы [3], сорбенты [4], детергентные добавки [5], для нужд строительства [6]. Способы получения силикатов кальция разнообразны [7, 8], давно отмечены перспективы их производства [9]. Апатиты можно рассматривать в качестве источника кальция, стоит только отделить его от фосфора. Традиционно для переработки минерального фосфорсодержащего сырья с целью извлечения фосфора применяют два основных способа: сернокислотное разложение фосфатов (сернокислотная экстракция) и термические методы восстановления фосфора, которые представляют собой сложные многостадийные гетерогенные процессы [10–15]. Эти производства несут экологическую угрозу и нуждаются в утилизации твердых отходов, очистке промышленных отходящих газов и сточных вод [16, 17], так как экологии в настоящее время уделяется большое внимание [18]. Потребление фосфатной продукции неуклонно растет. По данным геологической службы США на 2021 г., ежегодно в мире ее производится 220 млн т, из них 14 млн т в РФ [19], в 2022 г. мировое потребление фосфорных удобрений снизилось примерно до 48 млн т, мировая добыча фосфатной руды составила также 220 млн т, в том числе в России 13 млн т, что на 1 млн т меньше [20]. Фосфор – один из

главных элементов питания растений [21], но, кроме этого, его соединения имеют другое применение [22–24]. В классической технологической последовательности фосфорные удобрения производят из фосфорных кислот [25], полученных из апатитов. Необходим новый подход к комплексной переработке минерального фосфорсодержащего сырья, обеспечивающей его технико-экономическую эффективность и безотходность. В настоящей работе рассмотрена принципиальная возможность получения силикатов кальция из апатитов, а фосфорсодержащий раствор рассматривается как побочный, но ценный продукт. Гидротермальным синтезом, в том числе различных фосфатов, широко применяется в химической практике [26, 27]. Нами был проверен метод щелочной экстракции ионов PO₄³⁻ [28], перевод фосфора в растворимую форму в виде фосфата натрия и формирование силикатов кальция из апатитов и диоксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец сирийских фосфатов, предоставленный ООО “СТГ Логистик”, крупностью <5 мм. Морфологию и химический состав образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LA (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разре-

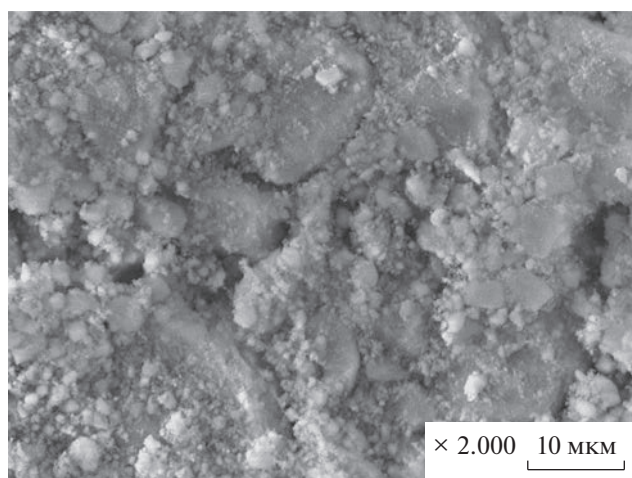


Рис. 1. Микрофотография измельченного фосфорита.

шающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03° , время 2 с) в Центре коллективного пользования “Рентгеноструктурный анализ” ИХТТ УрО РАН, идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки по базе рентгенографических стандартов JCD D PDF2 (USA, Release 2016).

Термодинамические расчеты выполняли с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Химический количественный анализ проводили на спектрометрической установке DELTA-300, на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и рентгенофлуоресцентном анализаторе Delta Series DS-2000 (Innov-X Systems, Inc., США) с программным обеспечением InnovX’s PC Software (v 2.5).

Минеральный состав фосфорита, мас. %: апатиты (гидроксиапатит, фторапатит, карбонатфторапатит) 76–80; карбонаты (кальцит, доломит) 10–12; кварц 5–7; глинистые минералы 3–4, прочие примеси в сумме менее 0.2 [29]. Радиационный фон материала (дозиметр Мастер 1) – 0.11 мкЗв/ч. Химический состав фосфорита по основным компонентам, мас. %: CaO 65.2–66.4; P_2O_5 24.2–28.0; SiO_2 2.4–5.4; F 1.5–1.9.

Синтез силикатов кальция проводили в автоклавной установке Parag 4560 (США) объемом 450 см^3 при температуре до 300°C и давлении до 20 МПа. Использовали NaOH (ч. д. а., ГОСТ 4328-77), КОН (ч., ГОСТ 24363-80), моло-

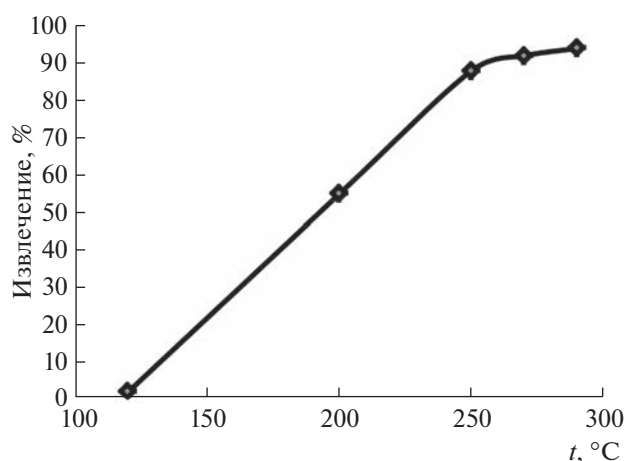


Рис. 2. Зависимость извлечения фосфора из гидроксиапатита от температуры.

тый кварц (трубка кварцевая) и кремниевую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ГОСТ 4214-78). Материалы измельчали в вибрационной мельнице с агатовой ступкой и шариком MLW 4000 KM 1 (Германия). Отделение растворов от твердых продуктов проводили на центрифуге ОС-6МУХЛ4.2 (Россия), скорость вращения ротора составляла от 600 до 3000 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фосфорит перед обработкой измельчали в вибрационной мельнице (загрузка материала в мельницу не более 10 г, время измельчения 8 ч до крупности частиц $<200 \text{ мкм}$, рис. 1).

Для определения температуры гидротермального синтеза фосфорит обрабатывали в автоклаве в присутствии кремниевой кислоты большим избытком щелочного раствора. Фосфорит смешивали с кремниевой кислотой или молотым кварцем в массовом соотношении 1 : 1 и заливали 30%-ным раствором NaOH до соотношения (по массе) ж : т = 5 : 1. Автоклавную обработку вели в течение 1 ч при различных температурах, о полноте взаимодействия судили по извлечению фосфора в раствор (рис. 2).

Установлено, что температура гидротермального синтеза в щелочном растворе должна быть не ниже 250°C , чтобы большая часть фосфора была извлечена из фосфорита в раствор в виде фосфатов натрия.

Предположено несколько механизмов протекания процесса разложения апатитов в щелочном растворе:

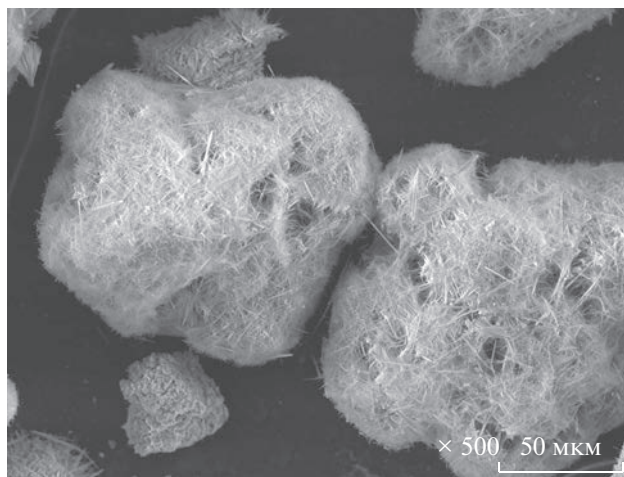
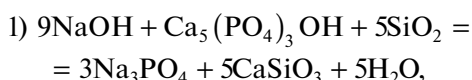
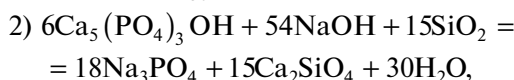


Рис. 3. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания фосфорита в NaOH.



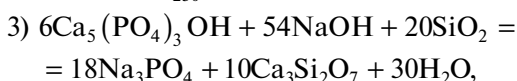
$$\Delta H_{250}^0 = -282 \text{ кДж}, \quad \Delta S_{250}^0 = 16.9 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{250}^0 = -291 \text{ кДж};$$



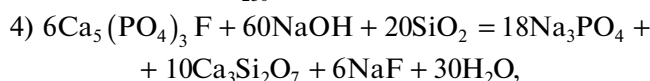
$$\Delta H_{250}^0 = -1039 \text{ кДж}, \quad \Delta S_{250}^0 = 73.3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{250}^0 = -1077 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{250}^0 = -1492 \text{ кДж}, \quad \Delta S_{250}^0 = 149.6 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{250}^0 = -1570 \text{ кДж};$$



$$\Delta H_{250}^0 = -1526 \text{ кДж}, \quad \Delta S_{250}^0 = 4.9 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta G_{250}^0 = -1528 \text{ кДж}.$$

Расчет изобарно-изотермических потенциалов показал возможность самопроизвольного протекания реакций при температуре 250°C.

Дальнейшая оптимизация гидротермального синтеза в лабораторном автоклаве показала лучшие результаты при следующих условиях: измельченный фосфорит в количестве 10 г смешивали с 8 г SiO₂ в виде измельченного кварца (или 8–8.5 г кремниевой кислоты), добавляли 15 г NaOH и заливали 0.1 л воды (~150 кг/м³), далее вели обработку в автоклаве в течение 1–3 ч при постоянном перемешивании, температуре 250°C и давлении 3.7 МПа. После охлаждения жидкость центрифугированием отделяли от осадка. Промытый дистиллированной водой осадок (рис. 3)

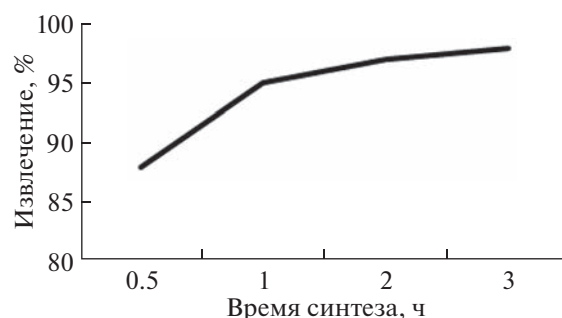


Рис. 4. Зависимость извлечения фосфора в раствор от времени автоклавной обработки.

имел следующий химический состав, мас. %: CaO 29.2–30.2; P₂O₅ 0.2–1.2; SiO₂ 56.5–57.7. Средняя длина образовавшихся крупных игл составляла 10–15 мкм, толщина – 200–400 нм. Тонкие волосоподобные структуры, опутывающие, как паутина, основной каркас, имели наноразмерную толщину порядка 20–50 нм и длину примерно 2–5 мкм.

Извлечение фосфора из фосфорита с учетом его содержания в нерастворимом остатке достигает 98% за 3 ч автоклавной обработки (рис. 4).

Величина извлечения зависит от времени операции при выбранной температуре, достичь высоких показателей удается за 3 ч. Полученные растворы фосфата натрия анализировали на содержание фосфора. Содержание P₂O₅ в растворах составляло 16.8–25.9 кг/м³.

Взаимодействие КОН с апатитом с целью синтеза силиката кальция и экстракции фосфора в раствор в виде фосфатов калия может протекать по реакции:

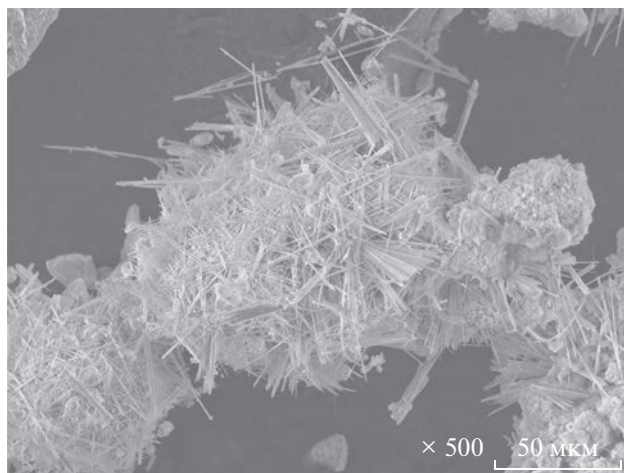


Рис. 5. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания фосфорита в КОН.

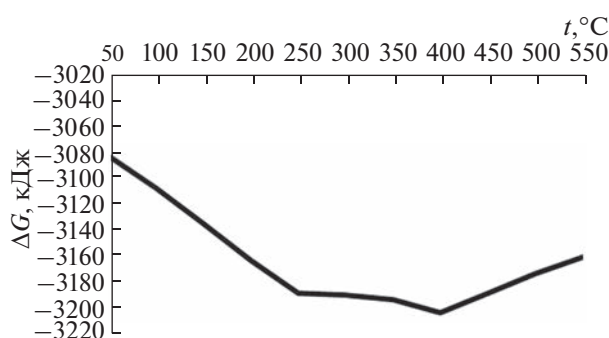
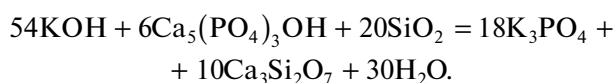


Рис. 6. Изменение энергии Гиббса реакции взаимодействия гидроксиапатита с SiO_2 и КОН в зависимости от температуры.



Автоклавная обработка фосфорита раствором КОН при температуре 250°C показала недостаточное извлечение фосфора в раствор, оно не превышает 50%. Образующийся силикат кальция имеет игольчатую морфологию (рис. 5). Расчет энергии Гиббса реакции взаимодействия апатита с КОН показал минимум при 400°C (рис. 6), следовательно, нужны более высокие температуры обработки.

Полученные силикаты кальция имеют наноразмерную игольчатую морфологию. По данным рентгенофазового анализа (рис. 7), они состоят из Ca_2SiO_4 ($50 \pm 2\%$), $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10–20%) и CaSiO_3 (25–35%), их сумма составляет >90 мас. %, остальное приходится на примесные фазы: $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Время автоклавной обработки (1–3 ч) мало влияет на фазовый состав силикатов кальция, при увеличении времени обработки происходит небольшое смещение в сторону образования фазы CaSiO_3 за счет снижения $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка фосфорита щелочным раствором в автоклаве в присутствии диоксида кремния приводит к гидротермальному синтезу силикатов кальция с игольчатой морфологией, в раствор переходит более 90% фосфора в виде фосфата натрия, который после соответствующей очистки может быть использован в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности. Синтезированные силикаты кальция могут применяться в различных областях промышленности в качестве микроармирующего наполнителя к резинотехническим изделиям, а также в пластмассах и строительных бетонах. В лабораторных условиях установлены следующие режимы автоклавной обработки: соотношение

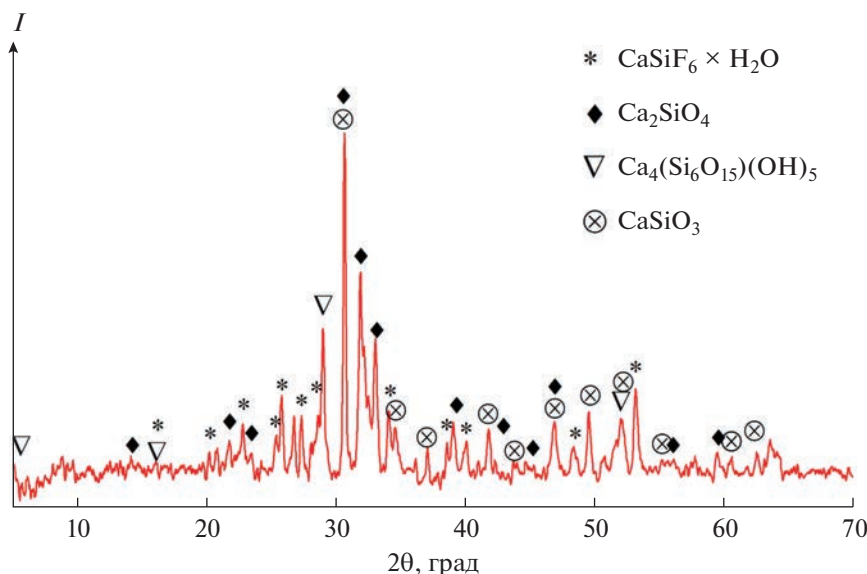


Рис. 7. Дифрактограмма синтезированных в NaOH силикатов кальция.

фосфорит : SiO_2 : NaOH : H_2O = 10 : 8 : 15 : 100, температура $\geq 250^\circ\text{C}$, время гидротермальной обработки 3 ч. При использовании КОН для синтеза силикатов кальция теоретически необходима температура 400°C , что требует соответствующей проверки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишагин К.А., Твердов И.Д., Готлиб Е.М. и др. // Южно-Сибирский научный вестник. 2022. Т. 43. № 3. С. 67. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.43.3.008>
2. Готлиб Е.М., Ха Ф.Т.Н., Хасанова А.Р. и др. // Вестн. Белгородского гос. тех. ун-та им. В.Г. Шухова. 2021. № 1. С. 66. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-1-66-73>
3. Данилова С.Н., Ярусова С.Б., Охлопкова А.А. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 1. С. 105. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6681>
4. Yarusova S.B., Somova S.N., Kharchenko U.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1135. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080316>
5. Mishra C. // Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 11–15, 2012 (Light Metals 2012). New Jersey: Wiley John Wiley Sons, 2012. P. 207. <https://doi.org/10.1002/9781118359259.ch37>
6. Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13. № 6. С. 350. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-350-357>
7. Акатьева Л.В., Иванов В.К., Гладун В.Д. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 4. С. 199.
8. Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. и др. // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 3. С. 101.
9. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 201.
10. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Гуманит. изд. центр "ВЛАДОС", 2000. Т. 1. 368с.
11. Мухортова Д.Д., Зубова Н.Г. // Сб. тр. IV Междунар. научно-практ. конф. Балаково, 2022. С. 87.
12. Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У. // Universum: техн. науки. 2021. № 2–3. С. 71. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.83.2-3.71-76>
13. Репина Е.А., Христофорова И.А. // Дни науки студентов ИАСЭ. М., 2021. С. 216.
14. Еришов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996. 248с.
15. Пат. РФ 2643049 (опубл. 2018). Устройство для получения и производства фосфорной кислоты из дыма, получаемого в процессе горения в печи.
16. Новикова Д.А., Андреева А.Н., Колесникова Т.А. и др. // Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения. Материалы междунар. науч.-пр. конф. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41.
17. Долгова О.В., Матвеев А.А., Козачек А.В. // Вопр. совр. науки и практ. 2022. № 4 (86). С. 14. <https://doi.org/10.17277/voprosy.2022.04.pp.014-021>
18. Современные проблемы экологии // Докл. XXIX Всерос. науч.-пр. конф. Тула, 2022. 257 с.

19. U.S. Geological Survey. 2022. 202 p.
<https://doi.org/10.5066/P9KKMCP4>
20. U.S. Geological Survey. 2023. 210 p.
<https://doi.org/10.3133/mcs2023>
21. Соловьев А.В., Сидирова Ю.В. // Вестн. Рос. гос. агр. заочн. ун-та. 2022. № 40. С. 17.
22. Жиляева Н.А., Елизарова В.И., Миронова Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 291.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600918>
23. Седов В.А., Гляделова Я.Б., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 96.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601602>
24. Шапкин Н.П., Сурков М.В., Тутов М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 230.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020155>
25. Мамуров Б.А., Шамидинов И.Т. // Universum: техн. науки. 2022. № 7–3. С. 13.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14014>
26. Тронеv И.В., Шейченко Е.Д., Разворотнева Л.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 318.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601869>
27. Еловиков Д.П., Томкович М.В., Левин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 782.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2206006X>
28. Turaev D.Y., Pochitalkina I.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522020142>
29. Макеев А.Б., Карташов П.М. // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>

УДК 547.979.733

ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ИНТЕРМЕДИАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. Е. Ю. Тюляева*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

**e-mail: teu@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Большой набор координационных чисел катионов-комплексобразователей в сочетании с их степенями окисления, разнообразные окислительно-восстановительные свойства, высокая устойчивость координационного центра, а также уникальная электронная структура определяют каталитическую активность порфириновых комплексов благородных металлов в разнообразных реакциях с органическими субстратами. В обзоре представлены типы каталитических реакций с участием соединений рутения, родия, иридия, палладия, платины и золота с порфиринами с акцентом на особенностях интермедиатов в зависимости от природы металла, электронных и стерических эффектов периферийных заместителей макроцикла. Представленные данные являются теоретической базой, которая может способствовать разработке инновационных материалов для катализа на основе металлопорфиринов, а также созданию новых гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Ключевые слова: благородные металлы, металлопорфирины, катализ, интермедиат

DOI: 10.31857/S0044457X23600330, **EDN:** DJUMZV

ВВЕДЕНИЕ

Высокая термостойкость и сохранение активности при нагревании до температур, более высоких, чем выдерживают гомогенные катализаторы, позволяют осуществлять реакции, протекающие с большим активационным барьером, не проводя специальную настройку свойств гетерогенного катализатора. Металлические катализаторы на основе благородных металлов (палладий, платина, родий, рутений, иридий) являются одним из наиболее распространенных классов гетерогенных катализаторов [1–3], которые можно оптимизировать созданием наноразмерных катализаторов и/или пришивкой селективных металлоорганических катализаторов к поверхности твердого носителя [4–13]. Нанесенные металлические катализаторы на основе благородных металлов (платина [10–12, 14–18], палладий [13, 19–28], родий [18], серебро [20, 21, 28], рутений [29], осмий [30], золото [11, 31]) широко используются в промышленности и в лабораторной практике благодаря высокой активности, термической стабильности и простоте отделения от реакционной смеси. Однако неоднородность структуры активных центров, являющаяся причиной различия их адсорбционно-каталитических характеристик и термодинамической стабильности, а также координационной насыщенности атомов металла, расположенных на

плоскостях, гранях и вершинах металлической частицы, приводит к образованию побочных продуктов и снижению селективности процесса.

Частичное решение структурных проблем и возможность получения представлений о процессах с участием гетерогенных катализаторов на молекулярном уровне обеспечивают область одноцентрового катализа. Наличие четко определенных активных сайтов в одноцентровых катализаторах (SAC – single-atom catalyst) значительно облегчает понимание механизмов реакции, расширяя перспективы применения теоретических знаний в практике синтеза и тестирования катализаторов [32–36]. Природа носителя напрямую определяет координационную структуру и электронное состояние SAC. Будучи настраиваемыми, эти факторы играют решающую роль в катализе, влияя на интермедиаты и механизм взаимодействия с субстратами. Таким образом, носители в SAC имеют функции, сходные с функциями лигандов в гомогенных катализаторах, и определяют стабильность, локализацию и электронные свойства изолированных атомов, обеспечивая платформу для адаптации гетерогенных катализаторов к целевому применению. Концепция изолированных атомов, обладающих уникальной реакционной способностью, существует уже давно и обеспечивает эффективную стратегию модуляции как элек-

тронных, так и стерических эффектов в ферментативных и гомогенных катализаторах. Поэтому знания по координационной химии гомогенного катализа могут быть эффективно использованы для изучения и создания гетерогенных катализаторов с конкретными каталитическими центрами.

SACs на основе металлов платиновой подгруппы, серебра и золота уже отлично зарекомендовали себя в качестве катализаторов окисления, гидрирования и дегидрирования углеводородов, активации связей C—C и C—H [32–34], восстановления кислорода, превращения вода–пар и др. [37–47], а также в электро- и фотокатализе [48–51]. Исключение не составляет даже осмий, довольно непопулярный в производстве катализаторов из-за высокой цены, токсичности и летучести его оксида. В одном из экспериментальных исследований подтверждается действие одноатомного катализатора на основе осмия в реакции восстановления кислорода [52].

Недавние подробные исследования показали, что способ координации активного металла с атомами углерода и азота в некоторых SACs аналогичен таковому в комплексах металлов с порфиринами и их аналогами, где катион-комплексобразователь связан с атомами азота тетрапиррольного макроциклического лиганда ковалентными и донорно-акцепторными связями. Так называемые “порфириноподобные SACs” имитируют действие молекул порфиринов и биологических ферментов во многих каталитических системах, вследствие чего широко используются и активно изучаются как важная часть этой группы соединений [44, 53]. Особенность анализа каталитической активности металлопорфиринов — возможность рассматривать их как одноцентровые катализаторы и изучать их работу на молекулярном уровне [54, 55]. В этой связи данные по реакциям с участием металлопорфиринов и их аналогов в качестве катализаторов (в основном гомогенных, что предоставляет возможность исследования механизма каталитического процесса с помощью различных спектральных методов, позволяющую оптимизировать хемо-, регио- и стереоселективность катализатора), накопленные к настоящему времени, — уникальный источник информации, используемой при разработке новых каталитических систем. В свою очередь, исследование устойчивых координационных соединений благородных металлов с порфиринами и их аналогами, характеризующихся набором уникальных свойств и специфической реакционной способностью [56–58], способствует созданию интересных структурных, спектральных и функциональных моделей природных ферментов, в которых катионы железа с 3d-конфигурацией замещены на катионы благородных и редких 4d- или 5d-металлов.

В настоящей работе представлен обзор публикаций за последние 15 лет по каталитическим свойствам комплексов благородных металлов. Основная цель работы — систематизация результатов исследований механизмов реакций, методов идентификации интермедиатов и оценка их реакционной способности в зависимости от активного центра и его координационного окружения как теоретическая база практического применения соединений этого класса, которые можно рассматривать как связующее звено между гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Интермедиаты реакций с участием порфириновых комплексов благородных металлов

Катализаторы на основе металлопорфиринов (MP¹) — важные экологически чистые биомиме-

¹ Принятые сокращения: MP — металлопорфирин
 H₂TTP — 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфирин
 H₂TTP — 5,10,15,20-тетратолил-21H,23H-порфирин
 H₂OEP — 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфирин
 H₂MPOEP — 5-монофенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфирин
 H₂^{5,15}DPOEP — 5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфирин
 H₂TetPOEP — 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфирин
 H₂T(*p*-OMe)PP — 5,10,15,20-тетра(4-метокси)-21H,23H-порфирин
 H₂T(*p*-CF₃)PP — 5,10,15,20-тетра(4-трифторметил)-21H,23H-порфирин
 H₂T(*p*-SO₃)PP — 5,10,15,20-тетра(4-сульфонатофенил)-21H,23H-порфирин
 H₂TMP — 5,10,15,20-тетра(мезитил)-21H,23H-порфирин (мезитил — 2,4,6-триметилфенил)
 H₂TDCPP — 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)-21H,23H-порфирин
 H₂F₂₀TTP — 5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)-21H,23H-порфирин
 H₂TCPP — 5,10,15,20-тетра(4-карбоксифенил)-21H,23H-порфирин
 H₂TFcP — 5,10,15,20-тетраферроценил-21H,23H-порфирин
 H₂F₂₀TTP — 5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)-21H,23H-порфирин
 H₂TtIPP — 5,10,15,20-тетра(2,4,6-триизопропилфенил)-21H,23H-порфирин
 H₂TPyrP — 5,10,15,20-тетра(1-пиренил)порфирин
 H₂TMPy₃Pyr₁P — 5,10,15-трис(4-метилпиридиний-4-ил)-20-(1-пиренил)порфирин
 H₂DAP — 5,15-диаза-10,20-ди(2,4,6-триметил)порфирин
 H₂Pc — фталоцианин
 H₂(^tBu)₄Pc — тетра(трет-бутил)фталоцианин
 H₂PcF₁₆ — гексадекафторфталоцианин
 H₂(salen) — N,N'-бис(салицилидиен)этилендиамин
 ТВНР — трет-бутилгидропероксид
 mCPBA — m-хлорпероксибензойная кислота
 IO₄ — периодат
 PhI(OAc)₂ — йодбензол диацетат
 PPh₃ — трифенилфосфин
 Py — пиридин
 TEMPO — (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

тические катализаторы, проявляющие высокую эффективность и селективность. Это координационно ненасыщенные производные переходных металлов, которые представляют собой π -электронные комплексы, способные к координации субстрата. Кроме того, в координационной сфере металла-комплексобразователя могут содержаться молекулы растворителя или слабокоординирующиеся лиганды, которые могут быть замещены на молекулу активируемого субстрата. Роль тетрапиррольного лиганда, прочно координированного с металлом, заключается в предотвращении осаждения катализатора и создании правильного стереоэлектронного баланса комплекса (электронная плотность на металлоцентре, стерический и *транс*-эффекты, стереохимия комплекса) через π -электронную систему путем варьирования периферийных заместителей в макроцикле и аксиальных лигандов.

Как отмечалось выше, наиболее перспективными с точки зрения каталитической активности являются благородные металлы в свободном виде и в виде соединений, к числу которых относятся и высокоустойчивые координационные соединения с порфиринами и их аналогами. Специфическая реакционная способность выделяет их в ряду макроциклических комплексов других металлов, а более выраженное прямое или обратное дативное $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ -связывание из-за большего пространственного расширения радиальной протяженности *4d*- и *5d*-орбиталей по сравнению с *3d*-аналогами, а также устойчивость к фотохимической деструкции и необратимому окислению благоприятствуют моделированию ферментов с замещенным металлоцентром. Так, авторами работ [59–64] получены и исследованы каталитические свойства синтетических металлоферментов на основе миоглобина и атомов Ru, Rh, Pd, Ag и Ir с неизменным природным центром связывания для органических молекул внутри белка. По результатам исследований, реакционная способность и селективность таких систем оказалась существенно выше в отношении небιологических реакций, чем у природных ферментов.

Рутений. В классе порфириновых комплексов благородных металлов ведущее место в огромном разнообразии каталитических преобразований, несомненно, принадлежит соединениям рутения. Реакции аминирования и амидирования [65–70]; эпоксицирование и циклопропанирование алкенов и олефинов в хинолонах, пиридонах (оксипиридинах) и амидах [61, 71–73]; окисление алканов, алкенов, циклических эфиров, сульфидов, стирола [74–77]; реакции внедрения по связям C–H, N–H, S–H, O–H [61, 72, 78–86]; эпоксицирование холестерина [87]; олигомеризация алкинов [88]; реакции межфазного переноса карбеноидов [89] и циклоприсоединения [90]; синтез азиридинов [91] и циклических карбонатов [92] – это

далеко не полный перечень реакций, опосредованных порфириновыми соединениями данного металла. Каталитическое окисление органических соединений, являющееся характерным и для порфириновых комплексов других благородных металлов, как будет видно из дальнейшего изложения, составляет наиболее существенную часть преобразований. Представители этой группы соединений, а также их окисленные формы являются высокозарядными аналогами железа и подходящими моделями синтетических макроциклов, позволяющими генерировать и значительно стабилизировать миметики одно- и двухэлектронно-окисленных интермедиатов реакций, ответственные за перенос кислорода в каталитическом цикле цитохрома P450 или пероксидаз [93, 94].

Ферментоподобные катализаторы окисления взаимодействуют с окислителями (ТВНР, *m*-CPBA, IO_4 , $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и др.) с образованием высоковалентной (чаще металл-оксо-) формы – частицы-переносчика атома кислорода, окисляющей затем субстрат. Снятие электрона с электронной системы МР проходит по центральному атому или макрокольцу и сопровождается повышением степени окисления катиона-комплексобразователя в составе комплекса либо образованием окисленной по макроциклу π -катион-радикальной формы молекул $\text{MP}^{\cdot+}$. Как известно, именно π -катион-радикал $(\text{CysS}^-)\text{P}^{\cdot+}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$, называемый соединением I (Cpd I), является активной формой фермента цитохрома P450, содержащего оксожелезопорфирин $\text{O}=\text{FeP}$, связанный с цистеиновым фрагментом (CysS^-) в качестве шестого лиганда [95, 96].

Два типа π -катион-радикалов металлопорфиринов (${}^2\text{A}_{1u}$ и ${}^2\text{A}_{2u}$) различаются распределением спина неспаренного электрона на кольце: в случае радикала ${}^2\text{A}_{1u}$ плотность спина сосредоточена на атомах $\text{C}_{\text{мезо}}$ метиновых мостиков и внутрициклических атомах N, в то время как ${}^2\text{A}_{2u}$ -форма характеризуется небольшой плотностью спина на атомах углерода в мезоположениях [97]. Из-за близости энергий ВЗМО электронные спектры поглощения π -катион-радикалов обоих типов аналогичны и весьма характерны для окисленных форм МР. Результатом генерации последних становится резкое увеличение поглощения на границе УФ- и видимой областей спектра, появление новых полос в ближней ИК-области и сравнительное падение адсорбции на месте исходных Q-полос, наблюдаемое в спектрах одноэлектронно-окисленных форм МР [98]. Наличие или отсутствие полос поглощения МР в области 550–700 нм является основой интерпретации имеющихся экспериментальных данных для идентификации окисленных по макроциклу соединений [98–100], поскольку метод ЭПР информативен лишь в случае ${}^2\text{A}_{2u}$ -формы [97]. Использование методов РСА, ИК- и ЯМР-спектро-

Таблица 1. Потенциалы одно- и двухэлектронного окисления по макроциклу порфириновых комплексов рутения(II) при 25°C (CH₂Cl₂, vs Fc⁺⁰)

Комплекс	$E_{\text{ox},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox},2}^{1/2}$, В	Ссылка
[(H ₂ O)(NO)RuTPP]BF ₄	0.78	1.14	[106]
[(H ₂ O)(NO)RuOEP]BF ₄	0.71	1.13	[106]
(NO)(Cl)RuOEP	0.51	1.04	[107]
(NO)(Cl)RuT(<i>p</i> -OMe)PP	0.57	1.01	[107]
(NO)(Cl)RuT(<i>p</i> -CF ₃)PP	0.84	1.21	[107]
(^t BuNC) ₂ RuTPP	-0.023 ^a	0.713	[110]
(FcNC) ₂ RuTPP	0.033 ^a	0.997	[110]
(ppyr)(CO)RuTTP ⁶	0.35	0.90	[111]
(ppyr) ₂ RuTTP	-0.06 ^a	0.86; 1.29 ^b	[111]
(NO)(C ₆ F ₄ HO)RuT(<i>p</i> -OMe)PP	0.59		[112]
(NO)(CF ₃ (O=)CO)RuT(<i>p</i> -OMe)PP	0.62		[112]

^a Ru^{II}/Ru^{III}; ⁶ ppyr – пиридилпиразин; ^b двухэлектронное окисление по макроциклу.

скопии, фемтосекундной переходной спектроскопии поглощения и квантово-химических расчетов позволяет значительно расширить возможность оценки распределения спиновой плотности неспаренного электрона по всем атомам макроциклических комплексов с *d*-металлами [75, 101–110].

Порфириновые комплексы рутения являются одними из наиболее изученных биомиметических катализаторов окисления благодаря большому набору степеней окисления этого металла (от +2 до +6, которые можно стабилизировать за счет варьирования лигандного окружения), богатой координационной и окислительно-восстановительной химии соединений рутения в степени окисления +2 (табл. 1), +4 [113], +6 [114], а также наиболее близкой аналогией электронного строения атома рутения с биологически значимым железом [74, 75, 115, 116].

Среди рутениевых комплексов до недавнего времени диоксорутений(VI)порфирины считались активными окисляющими частицами в каталитических окислительных реакциях, в то время как производные оксорутения(IV) были отнесены к числу слабых электрофилов аналогично частицам (L)(O)Fe^{IV}P [117]. Однако при исследовании оксокомплексов рутения(V) с [2-гидрокси-2-(2-пиридил)этил]бис[2-(2-пиридил)этил]амином стало очевидно, что Ru^V-оксоформы в окружении макроциклических лигандов могут быть более активными катализаторами [118], но выделить и охарактеризовать физико-химическими методами предполагаемую активную форму (L)(O)Ru^VP не удавалось.

Метод DFT позволил авторам [119] сравнить между собой соединения рутения и железа Cp^d I(Ru) и Cp^d I(Fe) с тиолатным лигандом. Результаты показали, что основным состоянием в газовой фазе для Cp^d I(Ru) является (HS)(O)Ru^VP, тогда как в поляризирующей среде он существует в равновесии с (HS)(O)Ru^{IV}P^{•+}-формой.

Таким образом, состояние ^{4,2}A_{2u}, характерное для Cp^d I(Fe), в Cp^d I(Ru) находится в близком равновесии с двумя низколежащими ²Π_{xz}- и ²Π_{yz}-состояниями (L)(O)Ru^VP, что определяет электрофильность оксочастиц рутения, превышающую таковую для оксоформ комплексов железа. При этом повышение донорной способности шестого алкильного лиганда ведет к смещению равновесия в сторону O=Ru^V-формы. Большая эффективность рутенийсодержащего катализатора (стереоселективность, устойчивость, меньший энергетический барьер) по сравнению с аналогом железа продемонстрирована на модельной реакции гидроксирования метана.

Кинетическим методом на примере комплексов рутения(II), рутения(IV) и рутения(VI) с H₂F₂₀TPP исследована каталитическая эффективность этих соединений путем сравнения скоростей стехиометрических и каталитических (с участием окислителя 2,6-дихлорпиридин N-оксида) реакций с субстратом в реакции оксигенирования [120]. Предложенный механизм реакции опосредован образованием высокоактивных форм (CO)Ru^{II}F₂₀TPP^{•+}, Ru^{III} и Ru^V-оксо (схема 1).

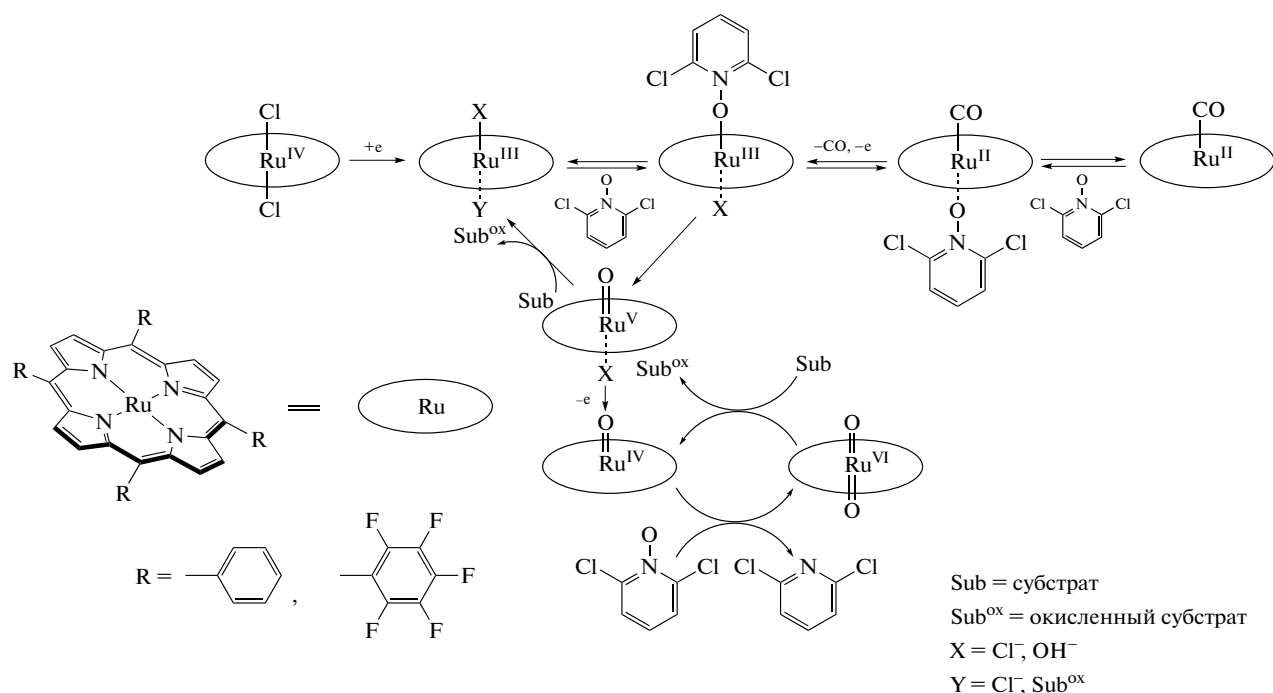


Схема 1. Механизм окисления углеводородов с участием порфириновых комплексов рутения в разных степенях окисления [120].

Экспериментально формы оксорутений(V)порфиринов, предполагаемые в качестве интермедиатов реакции аэробного окисления углеводородов с использованием видимого света и атмосферного кислорода, были зафиксированы и кинетически изучены методом лазерного импульсного фотолиза [115, 121]. Облучение комплекса [(OH)Ru^{IV}TPP]₂O лазером (355 нм) при 22°C в ацетонитриле ведет к образованию высокореакционного интермедиата с интенсивной полосой Core при 390 нм, которая быстро исчезает, сопровождая образование соединения с полосой Core при 410 нм и Q-полосой при 530 нм (рис. 1). Спектр конечного соединения идентичен спектру (MeO)Ru^{III}TPP, полученного независимым методом. Эффективностью фотолиза может быть повышена добавлением бензофенона или антрацена, которые действуют как фотосенсибилизатор. Квантовый выход фотолиза [(OH)Ru^{IV}TPP]₂O в присутствии антрацена (10 мМ) равен 1.1×10^{-3} , что в 10 раз больше величины, полученной при фотолизе аналогичного комплекса железа(III) [115].

Интермедиаты (OH)O=Ru^VP также были получены в результате фотолиза аддуктов N-оксида с рутений(III)порфиринами [121] и продемонстрировали удивительно высокую реакционную способность по сравнению с хорошо охарактеризованными *транс*-диоксорутений(VI)порфиринами и катион-радикальными формами O=Fe^{IV}P, уступающую, однако, реакционной способности производного O=Fe^V (k_{ox} , M⁻¹ c⁻¹: 1.8×10^3 , $6.0 \times$

$\times 10^{-3}$, 4.1×10^{-2} , 2.2×10^6 и 68 для (OH)ORu^VTPP, O₂Ru^{VI}TPP, O₂Ru^{VI}(F₂₀TPP), (ClO₄)OFe^VTPP и (ClO₄)OFe^{IV}TMP⁺ соответственно).

Методом DFT подробно исследован механизм окисления стирола, катализируемого комплексом рутения(VI) с H₂F₂₀TPP с образованием альдегида, включающий реакционные формы O=Ru^V (диоксо- и монооксосупероксо-) [122]. Для возможных интермедиатов выполнен расчет величин энергии НВМО и ΔE_g , уменьшение которых при переходе от одной окисленной формы к другой определяет возрастание реакционной способности вследствие большего перекрытия граничных орбиталей комплекса и субстрата, а также дана оценка влияния электроноакцепторных свойств аксиального *транс*-лиганда на окислительную способность промежуточных соединений. Аналогичная корреляция скорости окисления субстрата (β -каротина) и электронных свойств одно- и двухэлектронно-окисленных интермедиатов, полученных реакцией Ru^{II}(^tBu)₄Pc с ТВНР, наблюдалась и в работе [123]. Самая высокая экспериментальная реакционная способность была отмечена для дикатиона Ru^{II}(^tBu)₄Pc²⁺ (НВМО -9.98; $\Delta E_g = 0.64$ эВ), идентифицированного методами УФ-видимой, ИК-спектроскопии и электрохимии, по сравнению с (H₂O)Ru^{II}(^tBu)₄Pc⁺ и (O)Ru^{III}(^tBu)₄Pc⁺ (НВМО и ΔE_g -7.05; 0.65 и -7.03; 0.94 эВ соответственно). Высокая реакционная способность рутениевого комплекса именно

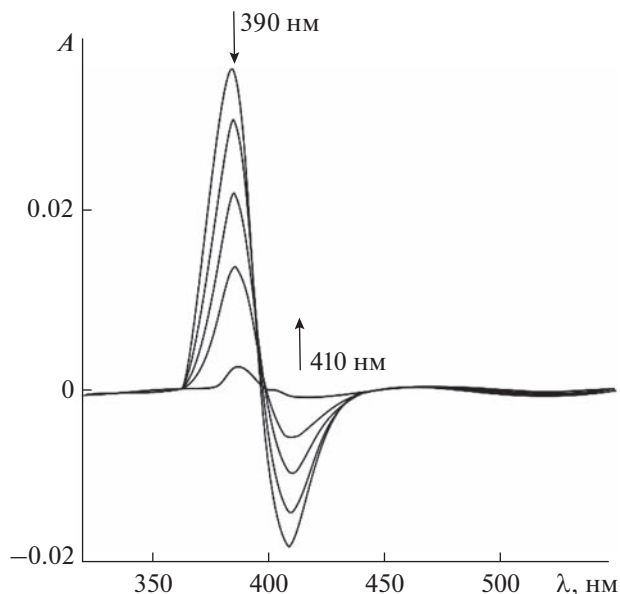


Рис. 1. Изменение дифференциального спектра $[(\text{OH})\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}]_2\text{O}$ во времени (0.2, 1, 2, 5, 8, 10 мс) при облучении (355 нм) в CH_3CN в присутствии бензофенона при 25°C [115].

с $\text{H}_2\text{F}_{20}\text{TPP}$ [122] находится в соответствии с величинами редокс-потенциалов аналогичного бис-имидокомплекса рутения(VI), определяющими относительную легкость перехода $\text{Ru}^{\text{VI}}/\text{Ru}^{\text{V}}$ ($E_{\text{red}} = -0.12 \text{ V vs } \text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$) и каталитическое участие $(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Ru}^{\text{VI}}\text{P}$ в реакции амидирования углеводов [114]. В цитируемой работе величина $\text{Ru}^{\text{VI}}/\text{Ru}^{\text{V}}$ в диапазоне от -0.41 до -0.12 V варьируется в зависимости от донорно-акцепторной способности порфиринового и аксиального лигандов и максимальна для наиболее электрофильного пентафторфенилзамещенного макроцикла.

Наиболее полная идентификация производных рутения(V) с H_2TDCPP , генерированных реак-

цией $(\text{Ph})(\text{OEt}_2)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{TDCPP})$ с *m*-CPBA и устойчивых в течение 1 мин, проведена в работах [75, 92] методами электронной, ЭПР-, RR-спектроскопии, ESI-MS-спектрометрии, кинетическим методом и расчетами DFT (B3LYP-GD3BJ/def2-SVP) (табл. 2). Стабилизация во времени и идентификация высокореакционной оксоформы рутения(V) становится возможной спектроскопическими методами благодаря электронодонорному влиянию аксиального арильного σ -лиганда в составе координационной сферы комплекса.

Напротив, электроноакцепторные свойства феноксилигандов в $(\text{PhO})_2\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}$ способствуют стабилизации степени окисления металла и прохождению окисления по макроциклу в реакциях с окислителями [124]. При нагревании комплекса в аэрированной смеси $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{SO}_4$ выше 340 K образуется π -катион-радикал $(\text{PhO})_2\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}^{\cdot+}$, фиксируемый по характерным полосам в спектре поглощения в области $600\text{--}660 \text{ nm}$ [124]. Такое же влияние акцепторных заместителей на периферии макроцикла наблюдается и в случае комплекса рутения(IV) с порфириновым аналогом фталоцианином μ -карбидодимера $(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{BuPc})_2\text{C}$. Взаимодействие $(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{BuPc})_2\text{C}$ с ${}^t\text{BuOOH}$ при комнатной температуре приводит к удалению электрона с π -системы соединения и генерации катион-радикальной формы, для которой зафиксирован ИК-спектр с характерной полосой при 1363 cm^{-1} [116].

Появление в ИК-спектрах полос колебаний связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha\text{--N}$ в пиррольных кольцах в области $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ при прохождении редокс-процессов является следствием изменения электронной структуры порфиринового комплекса [125]. Самыми заметными из этих полос, подтверждающих тип порфирина, а не состояние симметрии, являются полосы при $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ для π -катион-радикальных комплексов H_2TPP и $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ для комплексов H_2OEP [106, 107]. Однако присутствие и природа как аксиальных, так и периферийных заместителей

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики соединений рутения(III) и рутения(V) на примере комплекса с H_2TDCPP (в CH_2Cl_2 по [75, 85])

Метод	$(\text{Ph})(\text{OEt}_2)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{TDCPP})$	$(\text{O})(\text{Ph})\text{Ru}^{\text{V}}(\text{TDCPP})$
ЭСР: λ_{max} (lgε)	405 (5.10); 522 (4.11); 615 (3.79 пл)	416; 512
ESI-MS, <i>m/z</i>	1067 $[\text{M--OEt}_2]^+$ 990 $[\text{M--OEt}_2\text{--Ph}]^+$	1082.85 $[\text{M}]^+$ 923.2 ^B
RR	$\nu(\text{Ru=O}) 810 \text{ cm}^{-1}$	—
ЭПР ($S = 1/2$): $g_x; g_y; g_z; g_{\text{iso}}$	2.831; 2.253; 2.037; 2.374 ^A 2.53; 2.12; 1.89; 2.18 ^G	2.038; 1.983; 1.890; 1.970 ^B 2.042; 2.015; 1.946; 2.001 ^A 2.05; 1.97; 1.80; 1.94 ^Г

^A Расчетные значения; ^B экспериментальные значения для $(\text{OEt})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{F}_{20}\text{TPP})$ [120]; ^B экспериментальные значения для $(\text{Cl})(\text{N}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Cl})\text{Ru}^{\text{V}}(\text{TDCPP})$ [85]; ^Г экспериментальное значение.

(в частности, в мезофенилах) значительно влияют на величину частотного сдвига указанных типов колебаний в окисленных формах комплексов. Переход к двухэлектронно-окисленным диканион-радикальным формам димерных комплексов характеризуется увеличением интенсивности полос с небольшим их смещением [108, 126, 127].

Полоса колебания связей, характерная для π -катион-радикалов, не проявляется при окислении $L(Ru^IVBuPc)_2C$, в координационную сферу которого введено электронодонорное N-основание (L – имидазол, метилимидазол) вследствие образования высокоокисленной формы соединения

$O=Ru^V$, обладающего большей каталитической активностью в реакции окислительного разложения β -каротина (происходит мгновенно) по сравнению с $[(Ru^IVBuPc)_2C]^{*+}$ (наблюдаемая константа $k_{эф} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) [116]. В данной работе наглядно продемонстрировано смещение равновесия между изоэлектронными окисленными формами в зависимости от природы аксиального лиганда в соответствии с экспериментальными данными, полученными кинетическим, электрохимическим и спектральными (УФ-видимая, ИК-спектроскопия) методами (схема 2).

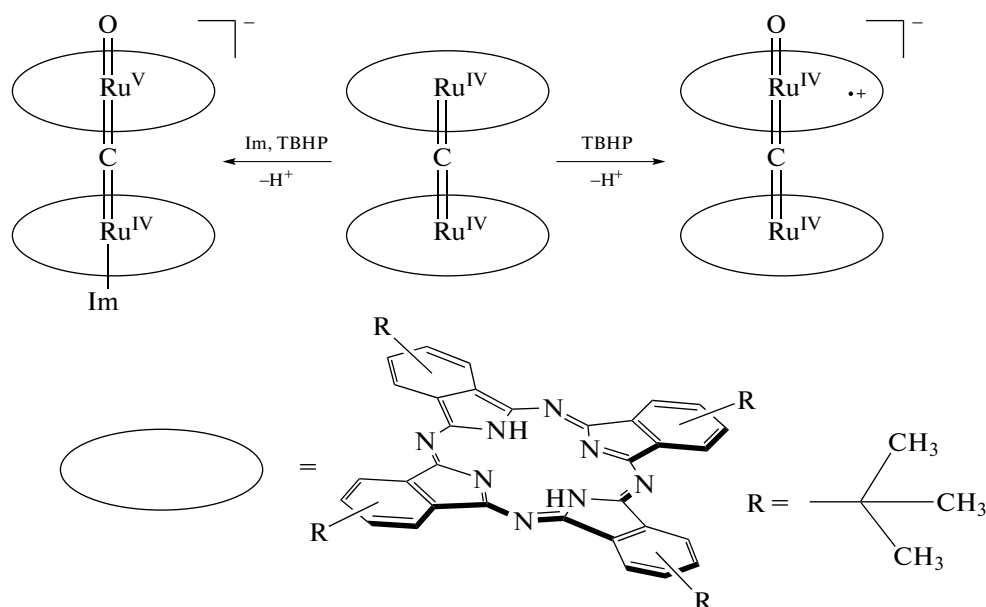


Схема 2. Образование высокоокисленных форм $(Ru^IVBuPc)_2C$ в бензоле при 25°C [116].

Необходимо отметить, что X-мостиковые ($X = O, N, C$) биядерные комплексы рутения на основе порфиринов и их аналогов в настоящее время рассматриваются в качестве платформы для получения высоковалентных активных окислителей [116, 128–130], аналогичных димерным высокоэлектрофильным соединениям железа [131–133]. Они уже зарекомендовали себя как эффективные химические катализаторы в реакциях окисления β -каротина, циклопропанирования ароматических олефинов и в реакции внедрения карбена по связям N–N ароматических или алифатических аминов [116, 128]. Так, по данным DFT-расчетов (UB3LYP, UBP86), окислительная способность оксоформы μ -нитридокомплекса с азазамещенным порфириновым аналогом порфиразином $(RuPz)_2N$ в реакции с метаном превышает таковую для производного железа благодаря меньшей свободной энергии активации лимитирующей стадии отрыва атома водорода (на 8 ккал/моль ниже,

что соответствовало бы увеличению скорости более чем в 10^6 раз) [130].

Родий. Каталитические свойства порфириновых комплексов родия успешно обеспечивают преобразование, связанные с активацией кинетически инертных связей углерод–углерод органических субстратов. С практической точки зрения это необходимо для процессов крекинга, превращающего нефть в товарные виды топлива путем разрушения длинных цепочек в углеводородах и способствующего эффективному использованию органического сырья и сокращению отходов. Кроме того, в ходе таких реакций образуются промежуточные продукты со связью металл–углерод, исследование которых способствует развитию фундаментальной металлоорганической химии.

Порфириновые соединения родия в степенях окисления +1, +2, +3 участвуют в реакциях активации алифатических связей углерод(sp^3)–угле-

род(sp^3) в кетонах [134], глюкозе [135, 136], аминах [137, 138], циклоалканах [139–142], нитробензоле [143], в реакциях окисления [144–147], гидробро-

мирования [148] и других реакциях [149–154]. Препукурсорами производных родия(I) и родия(II) обычно являются комплексы родия(III) (схема 3).

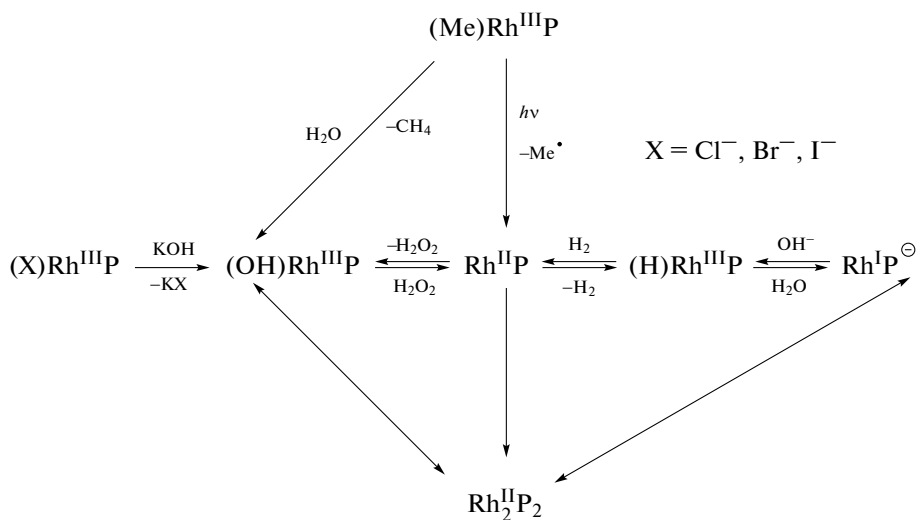


Схема 3. Равновесия между формами порфириновых комплексов родия в разных степенях окисления [146–148, 150].

В результате фотолиза связи Rh–C в алкилпроизводных $(Alk)Rh^{III}P$ происходит образование мономерного $\cdot Rh^{II}P$, существующего в виде металлорадикала с неспаренным электроном на пограничной молекулярной d_z^2 -орбитали в равновесии с менее стерически искаженным димером $[Rh^{II}P]_2$ (энергия разрыва связи Rh–Rh 12–16.5 ккал/моль) [155]. Димерная форма также может быть получена гидролизом связи Rh–C в $(Alk)Rh^{III}P$ в нейтральной среде или замещением аксиального лиганда в $(X)Rh^{III}P$ ($X = Cl, Br$ или I) в среде KOH посредством восстановительного элиминирования интермедиата $(OH)Rh^{III}P$. Равновесие между $\cdot Rh^{II}P$ и $(OH)Rh^{III}P$ квазиобратимо, и оба эти комплекса обладают высокой реакционной способностью, отвечая за активацию различных типов химической связи по двум механизмам: 1) гомолитическое радикальное замещение связи C–C металлорадикалом порфирина родия(II); 2) метатезис σ -связи C–C с гидроксидным комплексом родия(III) (схемы 4, 5).

Ковалентное связывание двух металлорадикалов в молекулярную единицу (схема 6) может способствовать значительному повышению скорости в реакции с субстратами, что наглядно было продемонстрировано кинетическим методом и с помощью 1H ЯМР на примере *m*-ксилил-диэфир-дипорфиринового комплекса родия(II) в его реакции с CH_3R ($R = H, CH_3, OH, C_6H_5$) [151].

Развитие новых стратегий в катализе на основе металлорадикальных производных приводит к повышению селективности и минимизации побочных продуктов. Так, получение формамидов из CO и аминов, индуцируемое порфириновым комплексом родия(II) с радикалом на металле в мягких условиях без каких-либо окислителей, происходит без образования побочных продуктов с количеством оборотов каталитического цикла до 224 [146].

Металлорадикал может быть стабилизирован обратимой координацией трифенилфосфина с образованием $(PPh_3)Rh^{II}P$ благодаря смешиванию σ -донорной орбитали PPh_3 с наполовину заполненной d_z^2 -орбиталью $Rh^{II}P$ (сигналы ЭПР для низкоспиновых ($S = 1/2$) d^7 -комплексов: $g_1 = g_2 = 2.65$; $g_3 = 1.915$ (для $Rh^{II}TMP$); $g_1 = g_2 = 2.823$; $g_3 = 1.852$ (для $Rh^{II}TTiPP$)) [156]. Взаимодействие димерной формы с сильными σ -донорными лигандами, например с пиридином, приводит к гетеролитическому разрыву связи Rh–Rh и диспропорционированию Rh^{2+} с образованием катиона $(Py)_2Rh^{III}P^+$ ($\lambda_{max} = 404, 518, 548$ нм) и аниона $Rh^I P^-$ ($\lambda_{max} = 380, 480, 520$ нм) [157].

Исследование $(OH)Rh^{III}P$ затруднено вследствие его высокой реакционной способности. Однако гидроксипроизводные комплексов были успешно изучены в водных [158] и органических растворителях [134, 159].

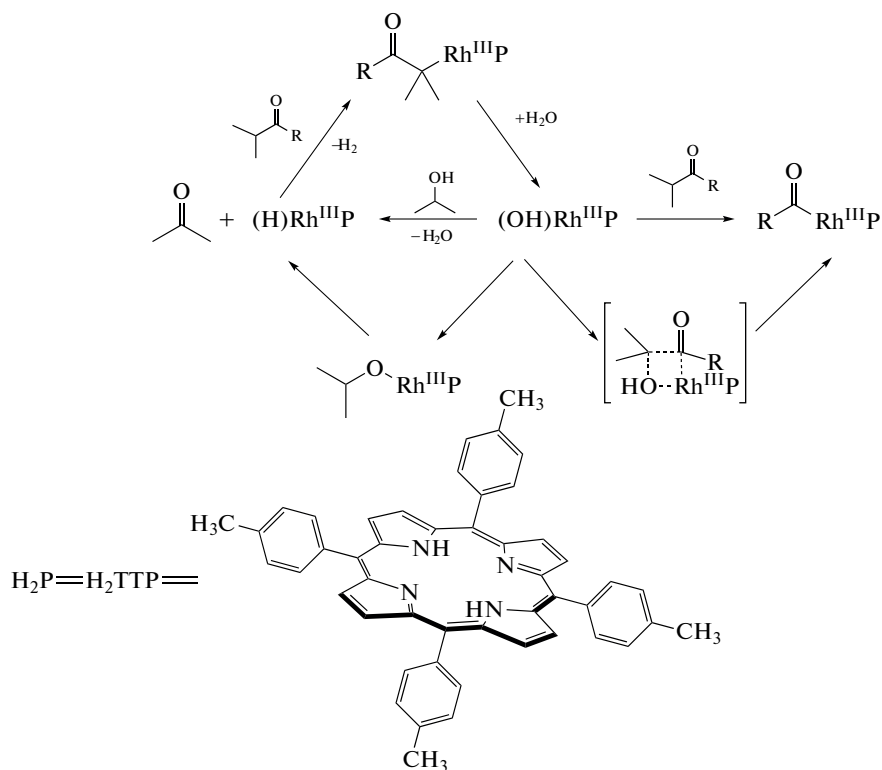


Схема 4. Селективная активация связи C(CO)-C(α) кетонов с участием родий(III)порфирина [134].

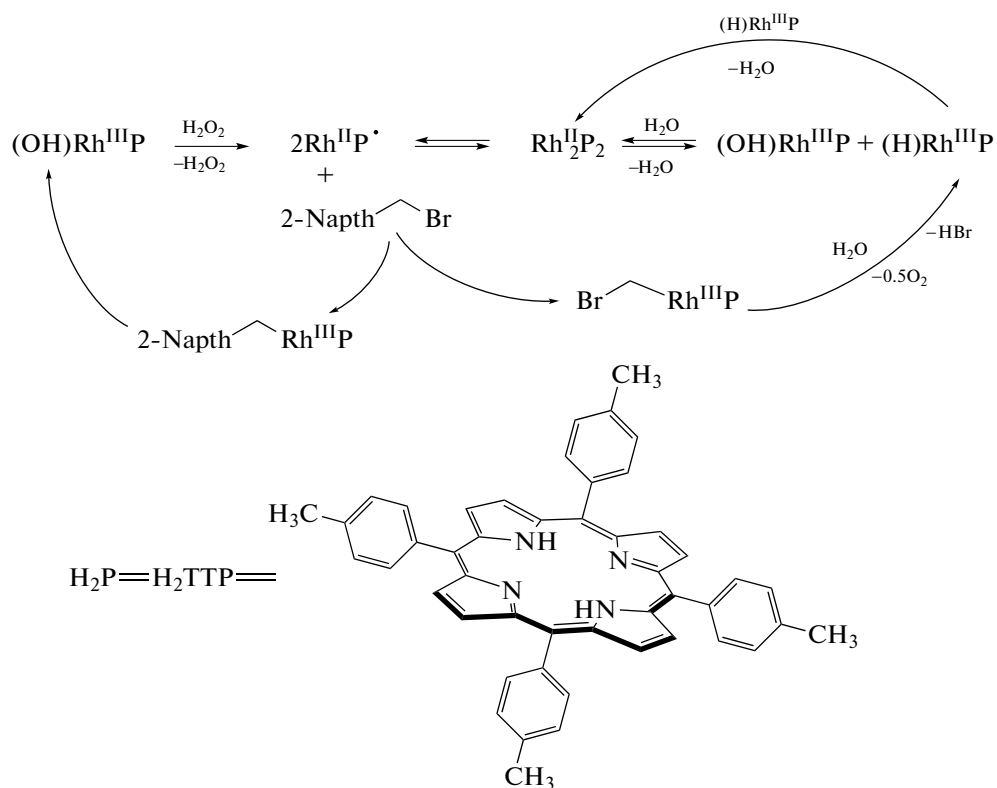


Схема 5. Каталитическое гидродебромирование бензилбромидов с участием родийпорфиринов [148].

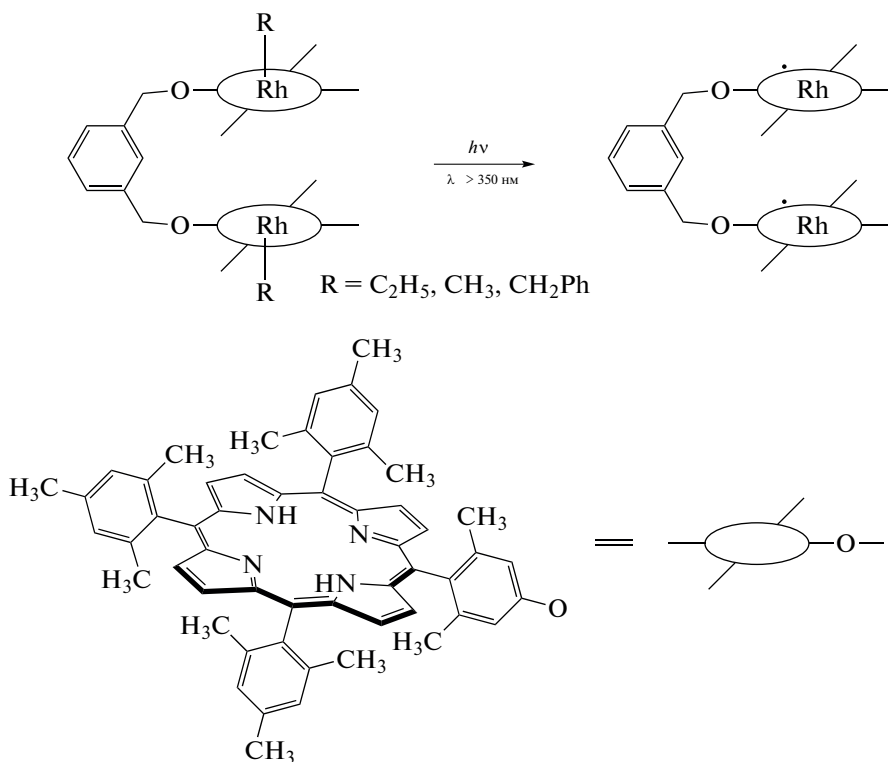


Схема 6. Образование ковалентно связанного бирадикала родийпорфирина [151].

Способность порфириновых комплексов родия электрохимически окислять CO с образованием CO₂ (схема 7) выделяет их среди связывающих оксид углерода катализаторов, применяемых в источниках топлива.

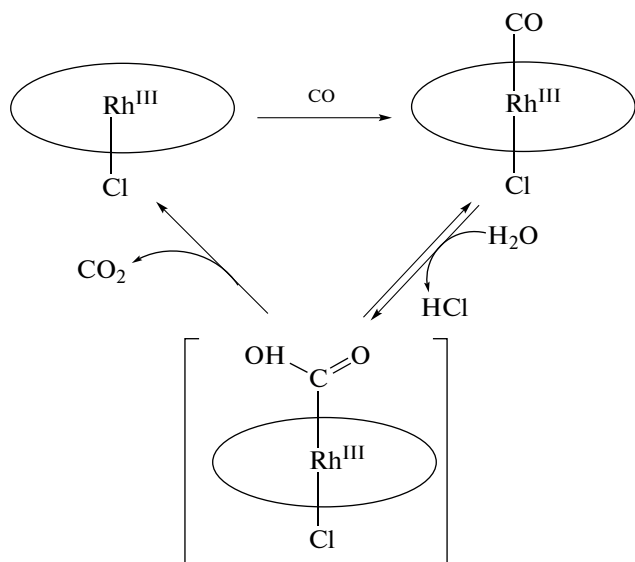


Схема 7. Каталитическое окисление CO с участием порфириновых комплексов родия(III) [160, 161, 164–167].

Использование анода Rh^{III}ОЕР/С в топливном элементе с полимерным мембранным электролитом для конверсии CO повышает фактическую производительность в 15 раз по сравнению с

аналогами и делает конверсию CO селективной, препятствуя разрушению анода и не влияя на окисление H₂ [160]. Анализ продукта присоединения при взаимодействии (Cl)Rh^{III}ОЕР с CO методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии указывает на относительно слабое обратное π-донорное связывание Rh–C и, следовательно, легкость нуклеофильной атаки H₂O [161]. Механизм окисления CO родийпорфиринами полностью отличается от такового для окисления CO электрокатализаторами на основе платины, который предполагает активацию молекулы воды для окисления CO Pt-катализаторами [162, 163]. Использование порфириновых комплексов родия предполагает активацию CO через координацию по атому металла, а активация молекулы воды при этом не происходит. Такой механизм реакции объясняет низкие перенапряжения для электрокаталитического окисления CO комплексов родия, поскольку величины перенапряжения для активации молекулы воды гораздо выше [160].

Эффективность систем для избирательного окисления CO в потоках H₂ с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя может быть повышена за счет увеличения электроноакцепторной способности порфирина-лиганда [164, 165], а также использования углеродных наноструктур в качестве пористой основы для Rh^{III}Р/С-электродов [166]. Так, введение фтора в β-положения и

фенильные заместители $\text{H}_2\text{T}(p\text{-SO}_3)\text{PP}$ повышает эффективность его комплексов с родием(III) в каталитическом низкотемпературном селективном окислении CO в буферных водных растворах ($4 \leq \text{pH} \leq 13$) за счет сдвига редокс-потенциала $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ (-0.214 В в 1,2-дифторбензоле и -0.161 В в бензоле для $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{F}_{28}\text{TPP})/[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{F}_{28}\text{TPP})]^-$ [167] и увеличения кислотности комплекса родия, контролирующего восстановление протонов [165]. Изменения в ЭСП и в спектрах ^{19}F ЯМР комплексов родия(III) свидетельствуют об образовании интермедиата родия(I) при окислении CO.

Таким образом, стратегия настройки эффектов заместителей лиганда в данном случае обеспечивает рациональную основу для создания более надежных, активных и селективных катализаторов на основе порфириновых соединений родия.

Иридий. Работа устойчивых редокс-интермедиатов порфириновых соединений иридия в катализируемых ими процессах отмечается во многих исследованиях [59, 60, 62–64, 168–175]. Электрохимически возможно окисление и восстановление этих комплексов с получением большого набора соединений как с различной степенью окисления центрального катиона Ir^{n+} ($n = 1, 3, 4, 5$) [59, 60, 62, 64, 168–176], так и окисленных/восстановленных по макроциклическому лиганду (π -катион/анион-радикалы) [177–180]. Кроме того, σ -связанные по аксиальной оси $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{IrOEP}$ и

$(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{CO})\text{IrOEP}$ могут быть обратимо окислены по алкильному лиганду в среде тетрагидрофурана (при 0.68 и 0.80 В соответственно) [181]. Стоит отметить, что изоструктурные комплексы родия(III) с порфиринами, в том числе и алкилсвязанные по аксиальной оси, подвергаются одно- ($+0.94\dots+1.27$ В vs SCE) и двухэлектронному окислению ($+1.35\dots+1.70$ В vs SCE) исключительно по макроциклической части молекулы [121, 183]. Для аналогов иридия стабилизация углеродного радикала в ходе каталитических превращений не является редкостью [168–170, 184]. Так, окисление аксиальной части молекулы было обнаружено при взаимодействии $(\text{CH}_2\text{COAr})\text{IrTTP}$ с ТЕМПО, когда предполагаемый интермедиат с локализацией радикала на атоме углерода $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{CHR}^{\cdot})$ был стабилизирован центральным катионом, а результатом реакции являлся комплекс $\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CH}_2=\text{CHR})$ с неспаренным электроном на металле [184]. В реакции внедрения карбенов, полученных из этил-, метил-, метилфенил- и метил(*n*-толил)диазоацетата, в S–H-связи ароматических и алифатических тиолов, а также в реакциях между этилдиазоацетатом или метилфенилдиазоацетатом и различными арильными, алифатическими, первичными и вторичными аминами, катализируемых $(\text{CH}_3)\text{IrTTP}$ при 23°C , интермедиатом реакции служит нейтральная форма катализатора с избыточным электроном на иридии (схема 8) [168, 169].

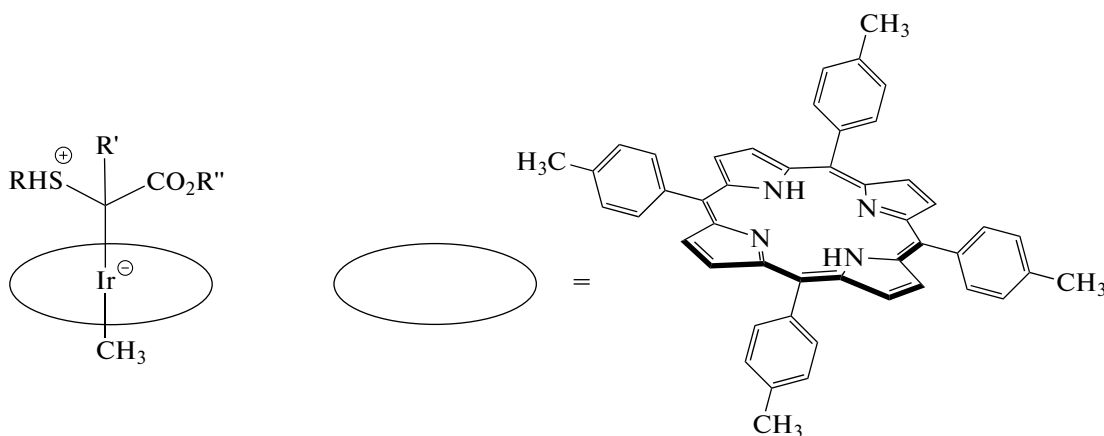


Схема 8. Интермедиат реакции внедрения карбенов с участием $(\text{CH}_3)\text{IrTTP}$ [168, 169].

В случае каталитической системы на основе $(\text{Cl})\text{IrTSP}$ интеграция свойств комплекса иридия как катализатора и фотосенсибилизатора позволила стабилизировать углеродный радикал и получить синергетический эффект взаимодействия металл-лиганд при активации C–H-связей в алканах в мягких условиях при облучении видимым светом. Механизм реакции включает образование карбен-иридий(III)порфиринового интермедиата, переходящего в возбужденное состояние под действием

света с дальнейшим переносом электрона и формированием состояния с разделением заряда с Ir^{4+} и углерод-анион-радикалом (схема 9) [170].

Механизмы каталитической гидрогенизации σ -связи C–C в [2.2]парациклофане с H_2O в бензоле с участием $[\text{Ir}^{\text{II}}\text{P}]_2$ и $(\text{L})\text{Rh}^{\text{III}}\text{TTP}$ оказались схожими (схема 10) [154], что объясняется элект-

тронной конфигурацией d^7 двухзарядных катионов родия и иридия, соединения которых выступают в роли интермедиатов, а также равновесием

между формами их существования (для порфириновых комплексов иридия схема аналогична схеме 3) [134, 148, 173].

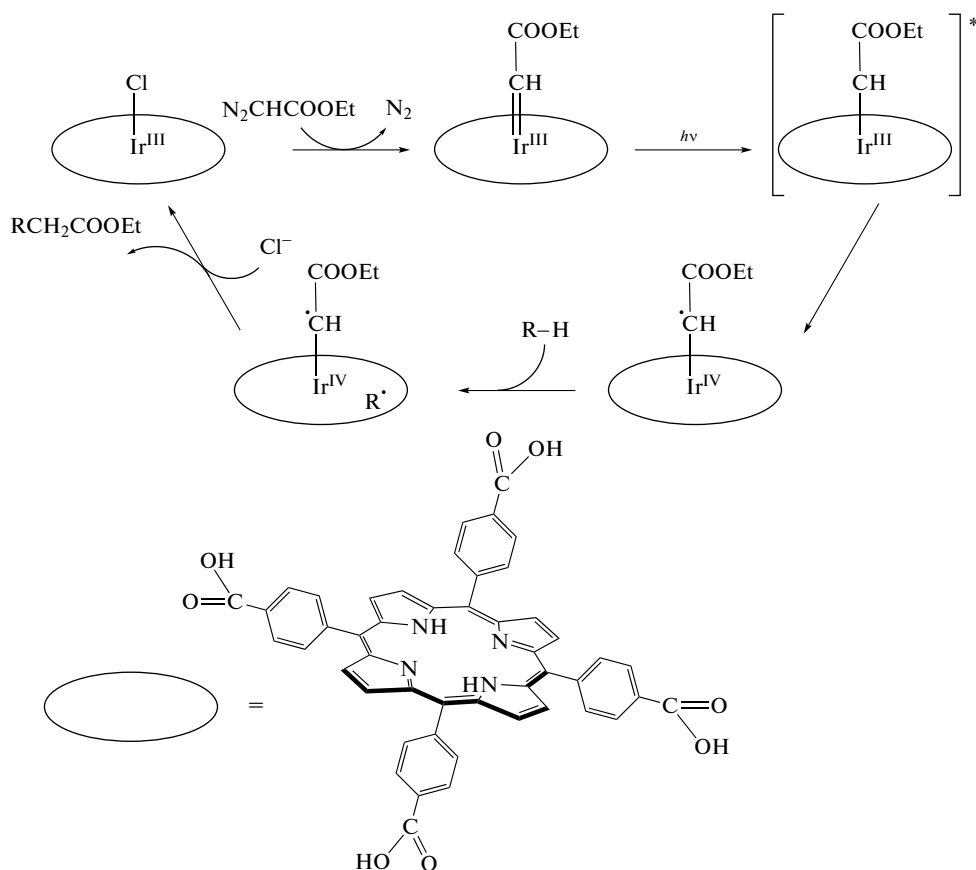


Схема 9. Фотокаталитическая активация связей С–Н в алканах с участием (Cl)IrTCPP [170].

Интересно, что при использовании в такой реакции в нейтральных условиях в качестве катализатора ковалентно связанных димерных аналогов родия и иридия (диэфирные линкеры *m*-ксилил и *p*-ксилил, схема 6) их активность была очевидна, однако ожидаемого увеличения скорости не происходило, в отличие от реакции с участием $(L)M^{III}TTP$ и $[M^{III}P]_2$ ($M = Rh, Ir; L = Me, iPr$) вследствие разрыва связи в эфире-линкере в процессе гидролиза [174].

Участие в каталитических превращениях высокозарядных форм порфириновых комплексов иридия (степень окисления $>+3$) отличает соединения этого металла от родиевых аналогов [170, 175]. Во взаимодействии $(CH_3)IrTTP$ с силанами ($HSiR_3$) с образованием аксиальной связи Ir–Si в качестве предполагаемого интермедиата выступает соединение Ir^{5+} , образующееся в результате реакции окислительного присоединения (схема 11) [175, 185]. Реакция такого типа отмечена и при трансформации комплекса иридия(I) с молекулярным порфирином $[IrCl(H_2O)_2]_2H_2TTP$ (SAT-комплекс) в HOAc с образованием производного иридия(III) (схема 12) [186].

Химическое окисление порфириновых комплексов иридия(III) ($Ir^{3+} \rightarrow Ir^{5+}$) под действием двухэлектронных окислителей (пиридин-N-оксид и триметиламин-N-оксид, H_2O_2 и *m*-CPBA) затруднено. Взаимодействие ограничено процессами аксиальной координации или замещения аксиальных лигандов. По данным, полученным методами 1H ЯМР и масс-спектрометрии, в ходе реакции $(Cl)(CO)Ir^{III}TTP$ с $(PhIO)_n$ наблюдалось образование окисленной парамагнитной формы комплекса, предположительно иридия(V), с потерей аксиального CO, но интермедиат не был идентифицирован [187]. На основе отнесения редокс-потенциалов и результатов РСА для σ -комплекса $(C_8H_{13})IrTTP$ продемонстрирована возможность как химического окисления одноэлектронным окислителем $[(4-BrC_6H_4)_3N](SbCl_6)$ по алкильному заместителю, так и стабилизации центрального катиона с зарядом $4+$ в результате прохождения реакций аксиального присоединения и замещения лигандов $PPh_3, Cl^-, (L_{OEt})Ru(N)Cl_2$ ($L_{OEt} = (\eta^5-C_5H_5)Co\{P(O)(OEt)_2\}_3^-$) [178].

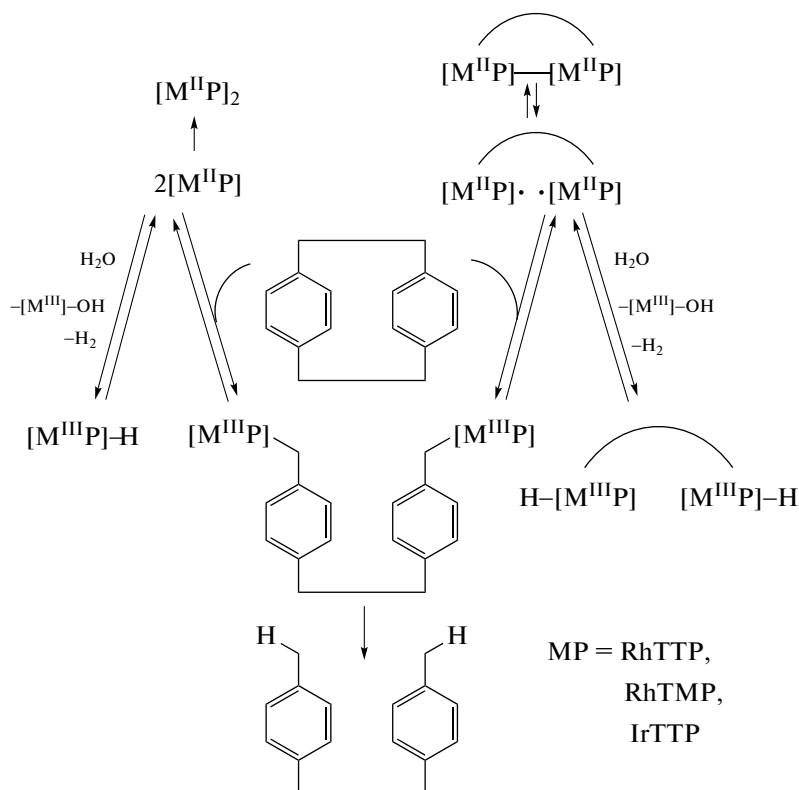


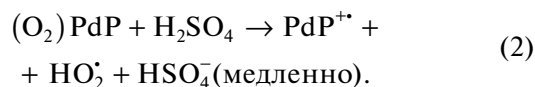
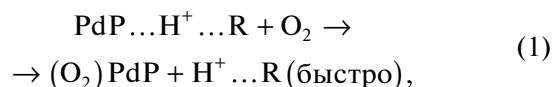
Схема 10. Гидрогенизация σ -связи С–С в [2.2]парацicloфане в бензоле с участием мономерных и димерных порфиринов родия и иридия [154].

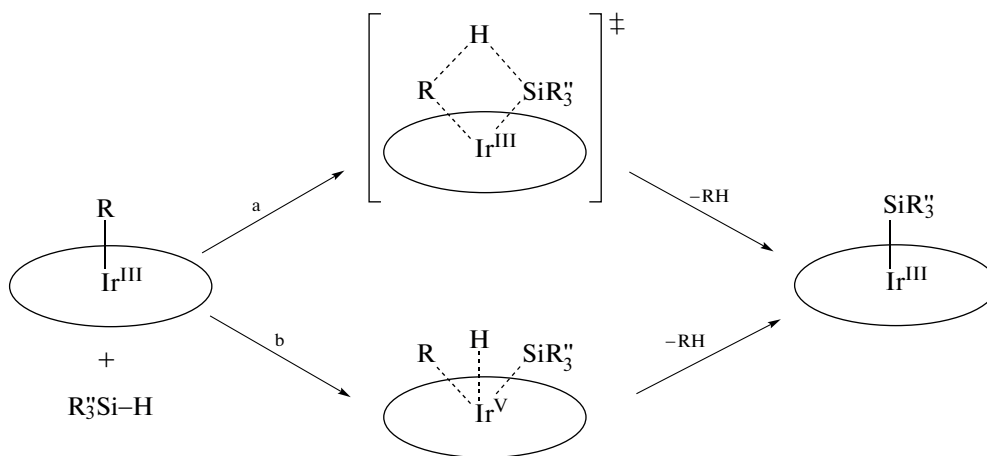
Природа аксиальных лигандов наряду с кислотностью среды оказалась определяющей и при образовании различных высокоокисленных форм $(H_2O)(Cl)Ir^{III}TTP$ под действием атмосферного кислорода и при содействии протонов при нагревании [188, 189]. В 100%-ной HOAc комплекс медленно образует π -катион-радикальную форму $(HOAc)(AcO)Ir^{III}TTP^{\cdot+}$, в CF_3COOH имеет место окисление по центральному катиону металла до $(CF_3COO)_2Ir^{IV}TTP$, а в концентрированной H_2SO_4 последовательно проходят оба этих процесса с конечным продуктом реакции $(HSO_4)_2Ir^{IV}TTP^{\cdot+}$.

В отличие от комплекса иридия, $(Cl)RhTTP$ в средах с разной кислотностью ($H_2SO_4/HOAc$ и концентрированная водная H_2SO_4) образует одинаковые формы, окисленные по ароматической части с неизменной степенью окисления металла Rh^{3+} [190, 191]. Меньшая устойчивость $(H_2O)(Cl)IrTTP$ в реакциях химического окисления в аэрированных системах по сравнению с родиевым аналогом объясняется менее эффективным участием атома иридия в π -взаимодействии с макроциклом из-за его меньшей электроотрицательности по сравнению с Rh^{3+} и большей реакционной способности по аксиальным направлениям. Более низкие по сравнению с комплексами родия значения окис-

лительных потенциалов иридий-порфириновых комплексов, отнесенные к образованию одно- и двухокисленных форм (табл. 3), находятся в соответствии с этими выводами.

Палладий. Несмотря на то что палладий(II)порфирины остаются наиболее спорными соединениями с точки зрения аксиальной координации на центральном катионе [192], известны примеры, демонстрирующие взаимодействие координационного центра Pd^{2+} с молекулами, подтверждаемое различными физико-химическими методами [193–197]. Комплексы $PdTTP$ и $PdOEP$ с возрастающим числом мезофенильных заместителей ($n = 0, 1, 2, 4$) наряду с комплексами рутения, родия и иридия также оказались в числе соединений, для которых обнаружена генерация окисленных форм в химической реакции с аэрированными кислотами на основе HOAc, H_2SO_4 и их смесей [198–200], протекающая вследствие взаимодействия координационного центра с молекулярным O_2 в соответствии с уравнениями:





R = Me, SiR₃

a – метатезис σ-связи

b – окислительное присоединение

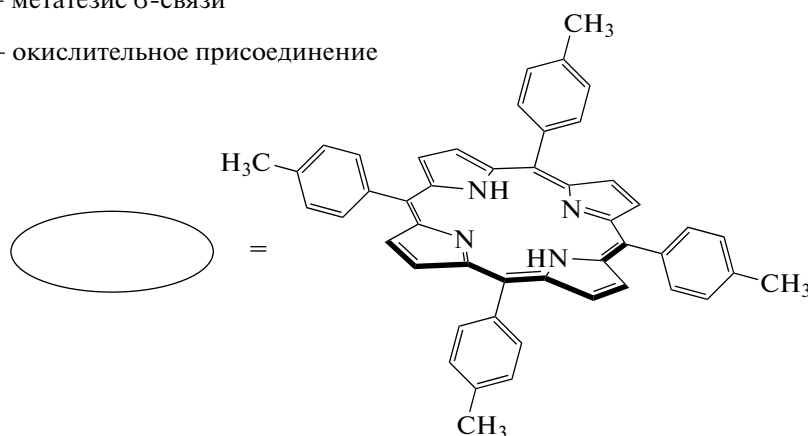


Схема 11. Предполагаемые интермедиаты реакции (CH₃)IrTPP с силанами [185].

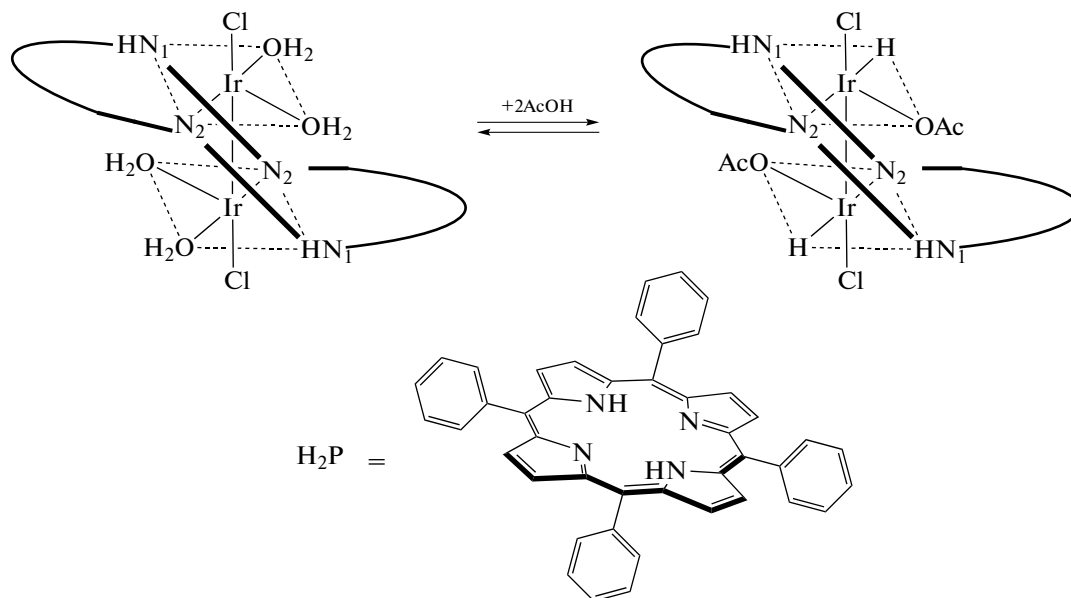


Схема 12. Окислительное присоединение HOAc к [IrCl(H₂O)₂]₂H₂TPP [186].

По устойчивости к окислению по макроциклу (0.05) > PdTPP > PdOEP (0.93) > Pd5, 15DPOEP комплексы располагаются в ряд PdTetPOEP (0.55) > PdMPOEP (0.54) в соответствии с ростом

Таблица 3. Потенциалы одно- и двухэлектронного окисления по макроциклу порфириновых комплексов родия(III) и иридия(III) при 25°C

Комплекс (растворитель, электрод)	$E_{\text{ox},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox},2}^{1/2}$, В	Ссылка
(CO)(Cl)Ir ^{III} TPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.25		[177]
(CO)(Cl)Ir ^{III} OEP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.05	1.45	[177]
(C ₈ H ₁₃)IrOEP (THF, vs SCE) ^a	0.68		[181]
(C ₈ H ₁₃)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰) ^b	0.37		[178]
(C ₈ H ₁₃)(PPh ₃)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.35		[178]
(C ₈ H ₁₃)Ir[(μ-N)RuCl ₂ (L _{OEt})] (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.44		[178]
(PPh ₃)(Cl)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.72		[178]
(NHC)(Cl)IrTMP ^b (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.51–0.54	1.15–1.19	[179]
[Ir(NHC) ₂ OEP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.72–0.79	1.25–1.29	[179]
[(NHC) ₂ IrTTP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.73–0.85	1.37–1.45	[179]
(NHC)(Cl)IrTF ₂₀ PP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.73	1.37	[179]
[Ir(NHC)F ₂₀ TTP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	1.31		[179]
(C ₂ H ₅)RhTPP (THF, vs SCE)	1.12		[183]
(C ₂ H ₅)RhTPP (PhCN, vs SCE)	0.97	1.35	[183]
(C ₃ H ₆ Cl)RhTPP (THF, vs SCE)	1.17		[183]
(C ₃ H ₆ Br)RhTPP (THF, vs SCE) ^г	1.11	1.32	[183]
(C ₆ H ₁₂ I)RhTPP (PhCN, vs SCE)	0.99	1.35	[183]
(PPh ₃) ₂ RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.22	1.64	[182]
(PPh ₂ Me) ₂ RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.18	1.70	[182]
(PF ₃)(OH)RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.05	1.48	[182]
(NHMe ₂)(Cl)RhTPP (PhCN, vs SCE)	1.00	1.43	[182]

^a Окисление по аксиальному лиганду; ^b Ir^{III}/Ir^{IV}; ^b NHC – N-гетероциклический карбен; ^г при –75°C.

потенциалов окисления, которые варьируются в зависимости от природы интермедиатов реакции и дестабилизации π-сопряженной системы макроциклов, сопровождаемой значительным ростом энергии ВЗМО и небольшим изменением энергии НСМО. В целом эти данные согласуются с временем фосфоресценции комплексов и квантового выхода синглетного кислорода (указан в скобках после соответствующего комплекса), свидетельствующим об эффективности процесса передачи электрона с металлопорфирина и резко снижающимся при постепенном увеличении числа фенильных заместителей и стериче-

ских взаимодействий между периферийными заместителями (с 0.54–0.93 для незамещенного, моно- и дифенилзамещенных PdOEP до 0.05 для PdTetPOEP) [201]. Взаимодействие O₂ с координационным центром продемонстрировано и при исследовании сенсорного отклика тонких пленок соединений палладия с порфириновыми аналогами фталоцианинами (PdPc, PdPcF₁₆) на воздействие водорода путем непрерывной регистрации сопротивления пленок. Промежуточный этап связывания молекулы O₂ с PdPcs в этом случае облегчает взаимодействие с молекулами водорода, кото-

рый напрямую взаимодействует с комплексом $\text{PdPc}^+\text{O}_2^-$, что подтверждается квантово-химическими расчетами [196].

Механизм превращений палладий(II)порфиринов в кислотах, упомянутый выше, включает стадию взаимодействия соединения с протонами растворителя, приводящую к образованию Н-ассоциата (реагент в уравнении (1)). Это становится важным в связи с влиянием кислотности среды на эффективность катализаторов в фото- и электро-

каталитических процессах с участием этих соединений. Так, добавление HOAc к реакционной смеси при фотоиндуцированном (400 нм) окислительном цианировании третичных аминов, катализируемом $\text{PdF}_{20}\text{TPP}$ за счет генерации комплексом синглетного кислорода при световом возбуждении, увеличивает селективность по целевому продукту до 85% по сравнению с 47% в реакции без кислоты и значительно уменьшает время реакции (схема 13) [202].

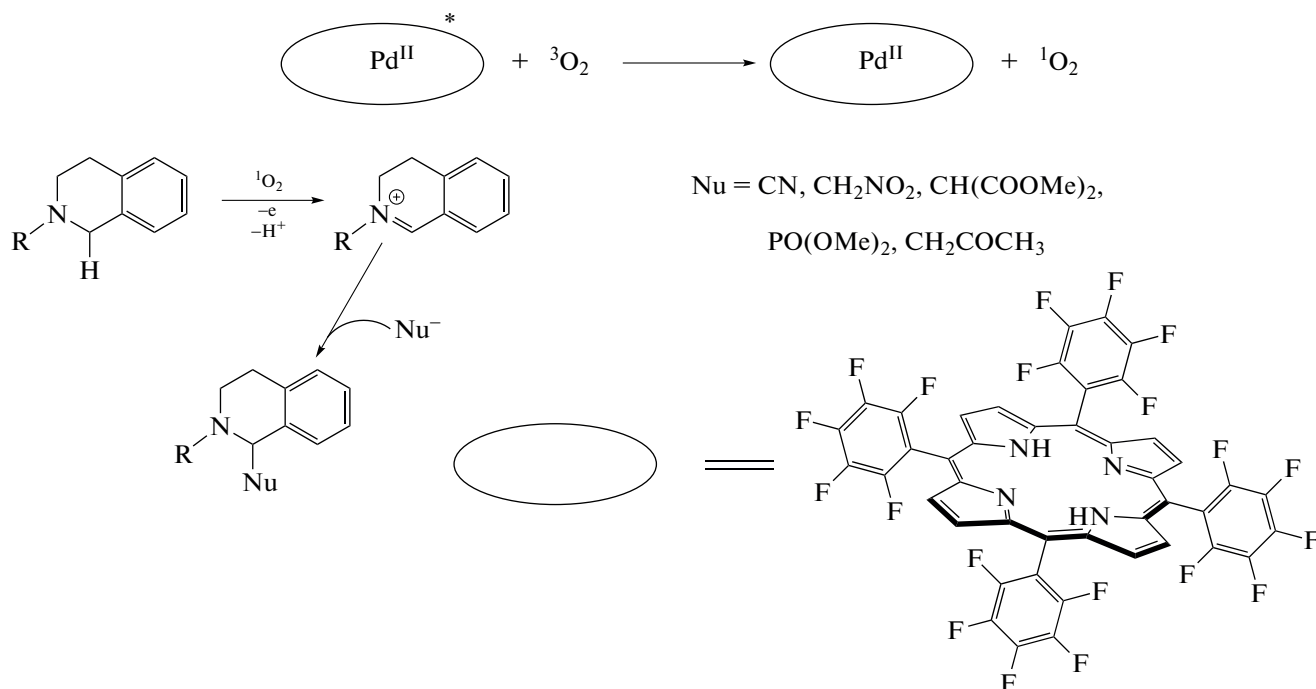


Схема 13. Предполагаемый механизм фотохимического аэробного окисления N-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с участием $\text{PdF}_{20}\text{TPP}$ [202].

Включение PdTCPP , обладающего свойствами фотосенсибилизатора, в состав нанокompозита [203] повышает эффективность разложения фенолов в сточных водах за счет генерирования под действием синглетного кислорода $\cdot\text{OH}$ -радикалов, доминирующих в реакции с фенолами. Константа скорости реакции с участием фотокаталитической системы $\text{CdS}-\text{HAP}-\text{HQ}-\text{Pd}-\text{TCPP}$ в 5.3 раза выше, чем константа для CdSQD , а деградация фенолов до CO_2 и H_2O достигает 98%.

При электрохимическом восстановлении протонов на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{DMF}-\text{CF}_3\text{COOH}$, опосредованном соединениями палладия с H_2TPP и H_2TFcP , потенциал восстановления молекулярного водорода изменяется от -2.5 до -2.2 и -2.0 В (vs $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$) для PdTPP и PdTFcP соответственно и зависит от

pK_a растворителя [204]. Прохождение процесса с участием макроцикла, а не центрального катиона металла — главное отличие от приведенных выше примеров восстановления протона с участием металлопорфиринов. Механизм электрокаталитического производства водорода представлен на схеме 14, смещение равновесия в которой между интермедиатами (флорин/хлорин) может регулироваться периферийными заместителями макроцикла (электронодонорные свойства, объемность) и природой иона металла (степень окисления, электроотрицательность) в металлопорфирине. Преимущество использования ферроценпроизводного соединения продемонстрировано сравнительными квантово-химическими расчетами энергий граничных орбиталей нейтральных, анионных и дианионных форм PdTPP и PdTFcP (B3PW91 и 3-21G* basis set in Gaussian 09).

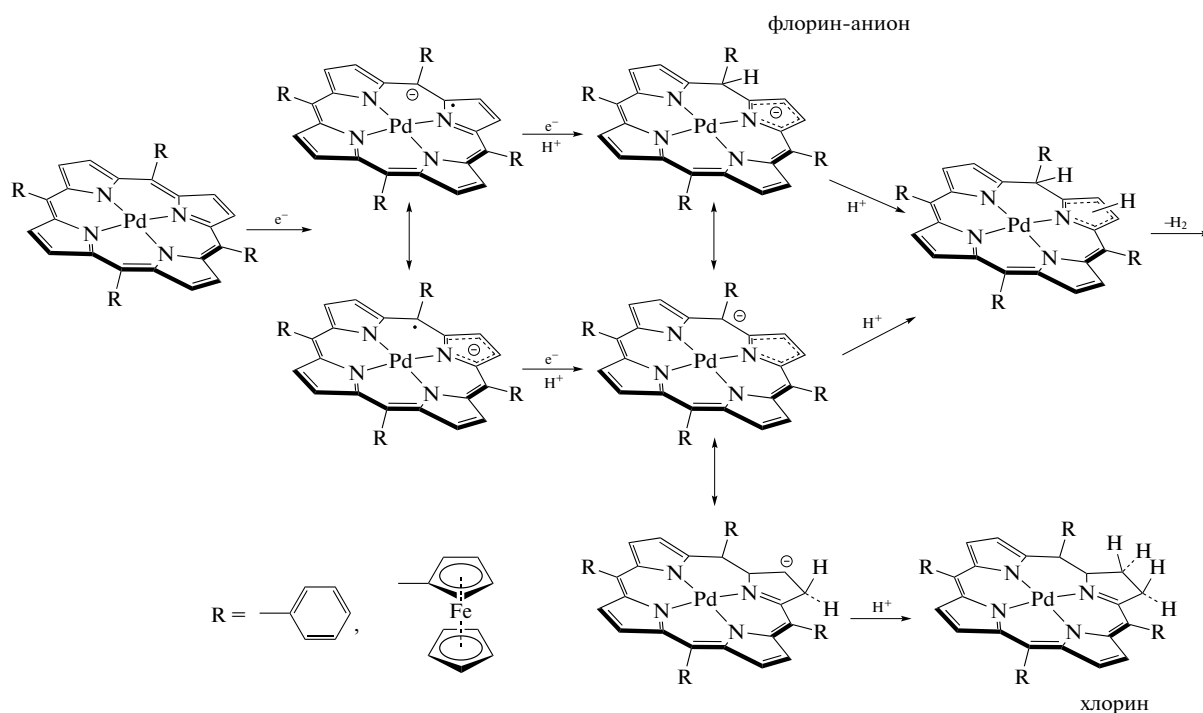


Схема 14. Предполагаемые интермедиаты реакции при электрохимическом восстановлении водорода с участием $\text{Pd}^{\text{II}}\text{P}$ ($\text{P} = \text{TRP}^{2-}, \text{TFcP}^{2-}$) [204].

Как известно, реакции образования связей C–C посредством окислительной функционализации связей C–H, опосредованные палладием (реакции кросс-сочетания *Suzuki-Miyaura* и *Mizoroki-Heck*), – один из самых распространенных методов синтеза органических соединений в лабораторной практике и промышленности из-за высокой селективности субстратов при устойчиво-

сти к функциональным группам (схема 15) [205]. Использование в этом методе высокоустойчивых фотоактивных комплексов палладия с порфиринами в аэробном окислении обеспечивает движущую силу и/или альтернативный путь реакции с более низким активационным барьером и делает процесс экологически безопасным.

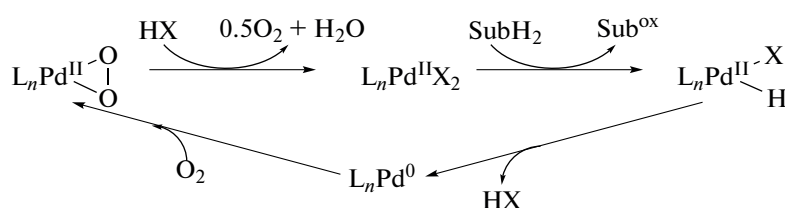


Схема 15. Каталитический цикл реакций аэробного окисления, катализируемых соединениями $\text{Pd}^{\text{I}}/\text{Pd}^0$ [205].

Данные последних лет демонстрируют эффективность применения палладий(II)порфиринов (в том числе водорастворимых) для такого типа реакций между арилидами и акрилатом [206], арилбромидами и фенилбороновой кислотой [207], арилтрифторборатом калия [208], трет-бутил- или этилакрилатом в ДМФА [209], йодбензолом и фенилбороновой кислотой [210], в реакции самосочетания арилтрифторборатов калия [211], причем значительное количество процес-

сов протекает в мягких условиях в воде при стандартной температуре [207, 208, 210, 211].

Катализаторы на основе соединений палладия активируют субстраты с низкой реакционной способностью, значительно сокращают время и температуру протекания реакции, уменьшая количество побочных продуктов и отходов. Однако из-за возможного одновременного присутствия в реакционной смеси в каталитическом цикле соединений Pd^0 и Pd^{2+} важным становится вопрос

их разделения и исключения превышения допустимого остаточного количества металла в продукте, например при производстве фармацевтических препаратов.

Датчик на основе соединения безметалльного порфирина и кумарина PPIX-L2 позволяет опре-

делять содержание палладия в разных степенях окисления в пределах одного флуоресцентного зонда (схема 16) и демонстрирует предел обнаружения Pd⁰ (75 нМ) и Pd²⁺ (382 нМ) соответственно в 38 и 10 раз ниже по сравнению с другими устройствами [212, 213].

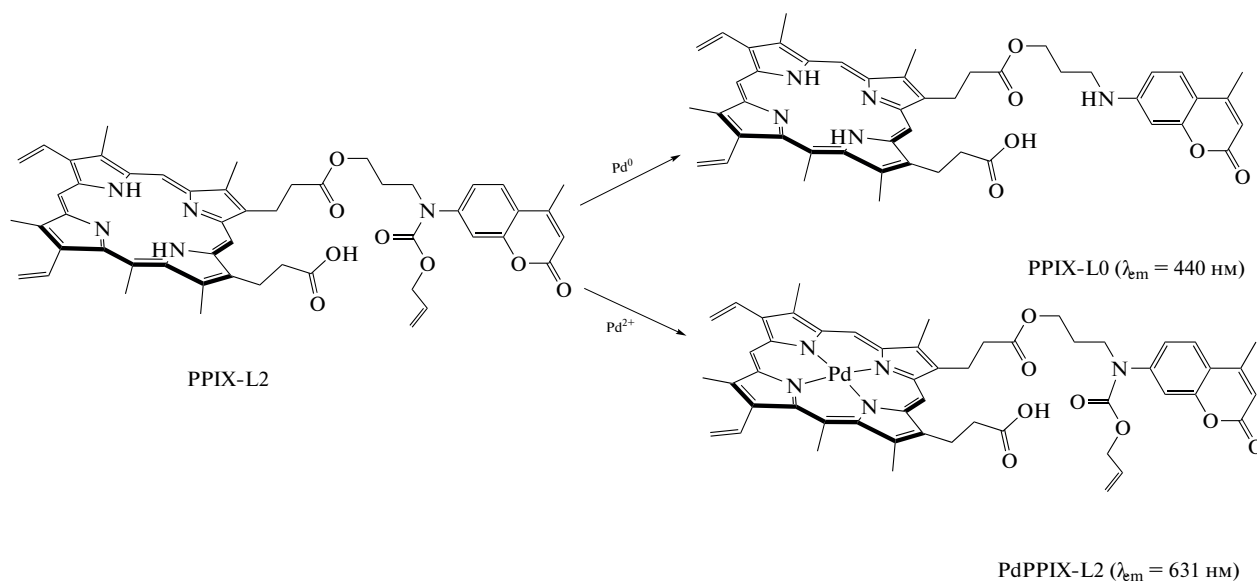


Схема 16. Определение содержания соединений палладия(0) и палладия(II) методом флуоресценции [232].

Платина. Порфириновые комплексы платины характеризуются высокой фотостабильностью и устойчивостью к окислению (высокие окислительные потенциалы) (табл. 4), что, по-видимому, обуславливает редкость их использования в качестве катализаторов в реакциях окисления [214, 215].

Электрохимически соединения Pt²⁺ с порфириновыми лигандами могут подвергаться одному, двум и трем последовательным одноэлектронным окислениям с образованием максимально окисленной π -катион-радикальной формы Pt^{IVP⁺} [202, 214, 216–218]. Результатом первого окисления комплексов платины(II) (независимо от природы заместителей в макроцикле) является стабильная π -катион-радикальная форма с неизменной степенью окисления металла. В случае комплексов с тетраарилпорфиринами при втором окислении электронодонорные заместители в фенильных кольцах стабилизируют дикатион Pt^{IIIP²⁺}, тогда как усиление электроноакцепторных свойств заместителей способствует внутримолекулярному переносу электрона с образованием [Pt^{IVP}]²⁺ с неокисленным макроциклом, что подтверждается данными электронной и ЭПР-спектроскопии [216, 217].

Продукт третьего окисления Pt^{IVP⁺} неустойчив и восстанавливается до [Pt^{IVP}]²⁺ даже в условиях электрохимического эксперимента в присутствии

протонодонорного агента за счет образования водородных связей между H⁺ и аксиальными лигандами соединения платины(IV) [214]. Этот результат согласуется с результатами исследования устойчивости (Cl₂)Pt^{IV}TRP в аэрированной концентрированной H₂SO₄, когда вместо ожидаемого окисления по макроциклу, наблюдаемого для аналогичных соединений палладия, рутения, родия, иридия и рения [219], имело место образование формы с частичным переносом электрона – ионно-молекулярного ассоциата с протоном растворителя [220], препятствующего окислению (Cl₂)Pt^{IV}TRP, с последующей диссоциацией комплекса по связям Pt–N, а Pt^{II}TRP в условиях эксперимента оставался в неизменной молекулярной форме (устойчивым и к окислению, и к диссоциации) [221].

Химическое трехэлектронное окисление порфириновых комплексов платины(II) и одноэлектронное окисление комплексов платины(IV) возможно под действием сильных окислителей – PhIO или *m*-CPBA. Полученные в результате высокоокисленные частицы являются активными в каталитических циклах окисления олефинов [214] и сульфидов [215] с селективностью до 100% (схема 17). Изучение реакций с участием соединений металла в разных степенях окисления с макроциклическими лигандами различной электронодонорно-акцепторной природы (TMP²⁻, TRP²⁻,

$F_{20}TTPP^{2-}$) демонстрирует достижение максимальной конверсии при включении в цикл электроноакцепторных пентафторфенилзамещенных ком-

плексов вследствие более высокой активности образующейся формы $Pt^{IV}P^{+}$, содержание которой снижается в присутствии донора протонов [214].

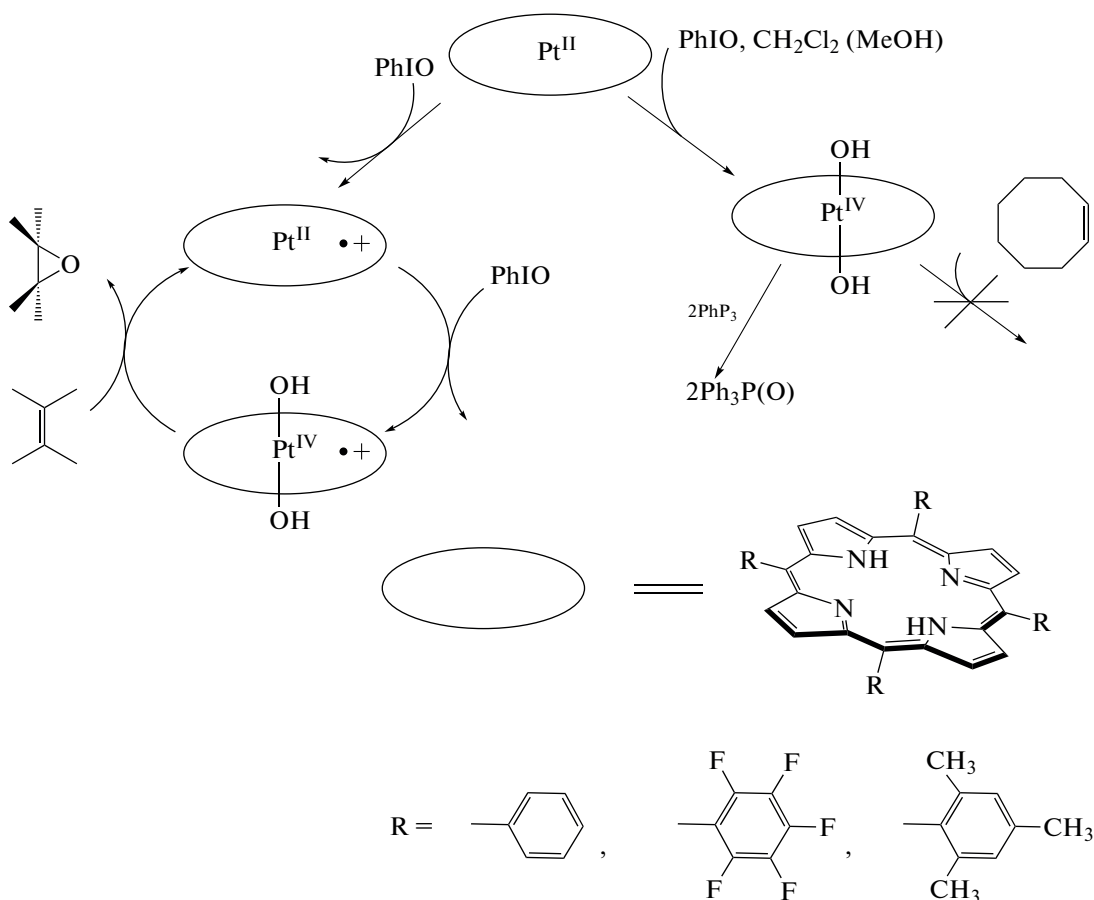


Схема 17. Каталитический цикл с участием порфириновых комплексов платины [214].

Золото — особый элемент среди переходных металлов, в том числе из-за своего низкого электрохимического потенциала, означающего, что во всех степенях окисления золото легко восстанавливается до Au^0 в присутствии восстанавливающих агентов. Кроме того, золото — самый электроотрицательный металл, что подтверждает его благородный характер, но делает его соединения термодинамически метастабильными к восстановлению. Высокая фото- и биоактивность при лечении ряда заболеваний, уникальные каталитические свойства соединений, считавшихся каталитически инертными, и постоянное расширение возможностей наночастиц или нанокластеров золота — все это выделяет химию соединений элемента для использования во многих современных областях исследований [222].

Способность порфиринов стабилизировать золото в высшей степени окисления Au^{3+} при комплексообразовании в растворах, действуя в качестве акцептора электронов [223, 224], делает соедине-

ния этого металла эффективными катализаторами в превращениях органических субстратов, а также сильнодействующими медицинскими агентами со специфической активностью [225–228]. Так, рециркулируемая каталитическая система на основе $[AuTTPP]Cl$ и CF_3COOH продемонстрировала выход продукта до 98% в реакции циклоизомеризации алкенонов с получением соответствующих фуранов и активность в гидроаминировании и гидратации фенилацетилена с выходом 73 и 87% соответственно [225]. Каталитическая активность $[AuTTPP]Cl$ подтверждается теоретическими расчетами и основана на его способности снижать энергетический барьер циклизации благодаря π -сопряженной плоской ароматической структуре, которая способствует электронной стабилизации переходного состояния по сравнению с реакцией без катализатора или, например, с участием $[Au(salen)]Cl$ [226].

Водорастворимые соединения $[Au^{III}(TPYRP)]^+(CH_3COO^-)$ и

Таблица 4. Потенциалы окисления порфириновых комплексов платины(II) и платины(IV)

Комплекс (растворитель, электрод)	$E_{\text{ок},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ок},2}^{1/2}$, В	Ссылка
Pt ^{II} TMP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.19	1.67	[214]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.23	1.60	[214]
Pt ^{II} F ₂₀ TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)		1.7	[214]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.20	1.52	[216]
(Cl ₂)Pt ^{IV} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.36 ^a		[216]
(Br ₂)Pt ^{IV} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.34 ^a	–	[216]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.20	1.52 ^b	[217]
Pt ^{II} TMP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	0.98	1.40 ^b	[217]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.84		[202]
Pt ^{II} F ₂₀ TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	1.20		[202]
Pt ^{II} DAP	0.93		[218]

^a Образование Pt^{IV}P^{•+} ($\lambda_{\text{max}} = 418, 630 \text{ нм}$); ^b образование Pt^{IV}P ($\lambda_{\text{max}} = 405, 418, 523 \text{ нм}$); ^b образование Pt^{II}P²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 413, 423, 529 \text{ нм}$).

[Au^{III}(TMPy₃Pyr₁P)]Cl₄ можно рассматривать как фотонуклеазы в последовательно-специфическом расщеплении ДНК [227, 228]. На основании исследований фосфоресценции [Au^{III}(TMPy₃Pyr₁P)]Cl₄ расчетная величина редокс-потенциала его возбужденного состояния (+1.29 В vs Fe^{+/0}, +1.93 В vs NHE) в процессе фотоиндуцированного переноса электрона является одной из самых высоких среди потенциалов окисления в семействе металлопорфириновых фотосенсибилизаторов, что делает термодинамически возможным прямое фотоиндуцированное окисление азотистых оснований (для гуанина $\geq 1.29 \text{ В vs NHE}$) [227, 228]. Стабилизация степени окисления золота +3 в водорастворимых комплексах золота с порфириновыми лигандами, достигаемая функционализацией заместителей в тетрапиррольном кольце, и оптимизация вариантов доставки лекарственных препаратов на основе нанотехнологий имеют решающее значение и при использовании этих соединений в качестве биомаркеров, терапевтических и транспортных средств для целевой доставки лекарств в организм [229–234].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальная электронная структура и способность порфириновых лигандов стабилизировать металлы в высоких степенях окисления обуславливают активность металлопорфиринов-катализаторов в реакциях с различными органическими субстратами. Координационные свойства, участие в окислительно-восстановительных и фотохимических процессах, высокая устойчивость

связей центрального металла с макроциклическим и аксиальными лигандами выделяют порфириновые комплексы благородных металлов среди других представителей этого класса соединений и определяют их каталитические функции, механизм действия и природу интермедиатов в процессах. Рутений, образующий формы Ru^{II}P^{•+}, Ru^{III}P^{•+}, O=Ru^{IV}P^{•+}, O=Ru^VP и O₂Ru^{VI}P, является лидером по генерированию ультравысокозарядных форм – аналогов ферментов цитохрома P450 для биомиметического катализа. Высокореакционноспособные металлорадикалы родия и иридия M^{II}P (электронная конфигурация катиона d^7), образующиеся при термическом гомолитическом разрыве связи M–M в димере, наряду с производными (OH)M^{III}P отлично зарекомендовали себя в реакциях активации связей C(sp³)–C(sp³), которые по-прежнему остаются одной из самых сложных задач при функционализации органических субстратов. Устойчивость к окислению, фотостабильность и долгоживущее возбужденное триплетное состояние порфириновых комплексов палладия и платины делают их надежными фотокатализаторами для фотоиндуцированных аэробных окислительных реакций с высокой хемо- и региоселективностью. Потенциал применения порфириновых производных золота(III) основан на их действии в качестве фермента в последовательно-специфическом расщеплении ДНК и свойствах кислот Льюиса, обеспеченных порфириновыми лигандами, способными стабилизировать высокозарядные ионы металлов в растворе.

Усиление каталитически значимых свойств за счет варьирования электронных и стерических

эффектов периферийных заместителей макроцикла – основной инструмент настройки эффективности катализаторов на основе металлопорфиринов, целью которой является достижение синергетического эффекта действия активного центра и его координационного окружения. Безусловное преимущество сочетания теоретических расчетов с различными физико-химическими экспериментальными методами обеспечивает возможность предсказания и исследования интермедиатов процессов в условиях, в которых они являются долгоживущими, для более полной их идентификации и анализа реакционной способности. Надеемся, что данные, представленные в обзоре, помогут расшифровать механизмы известных трансформаций и обнаружить еще нераскрытые преобразования, а также разработать инновационные материалы для катализа на основе порфириновых комплексов благородных металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Программы государственных академий наук (№ 122040500043-7). Собственные данные авторов получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грязнов В.М., Орехова Н.В.* Катализ благородными металлами. Динамические особенности. М.: Наука, 1989. 224 с.
2. *Кинжалов М.А., Лузянин К.В.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22010068>
3. *Федосеев И.В., Васекин В.В., Шевельков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1176.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090026>
4. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
5. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
6. *Ларичев Ю.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 483.
7. *Джардималиева Г.И., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е. и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 195.
8. *Song Z., Li X., Liang F.* // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 9646.
<https://doi.org/10.1039/D2CC03083G>
9. *Narayan N., Meiyazhagan A., Vajtai R.* // Materials. 2019. V. 12. P. 3602.
<https://doi.org/10.3390/ma12213602>
10. *Porter N.S., Wu H., Quan Z. et al.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. № 8. P. 1867.
<https://doi.org/10.1021/ar3002238>
11. *Hu Y., Zhang H., Wu P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 9. P. 4083.
<https://doi.org/10.1039/c0cp01998d>
12. *Taufany F., Pan C.J., Chou H.L. et al.* // Chemistry. 2011. V. 17. № 38. P. 10724.
<https://doi.org/10.1002/chem.201100556>
13. *Zhang H., Jin M., Xiong Y. et al.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. № 8. P. 1783.
<https://doi.org/10.1021/ar300209w>
14. *Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P. et al.* // J. Catal. 2023. V. 418. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.004>
15. *Li H., Vequizo J.J.M., Hisatomi T. et al.* // EES Catal. 2023. V. 1. P. 26.
<https://doi.org/10.1039/D2EY00031H>
16. *Su L., Jia W., Li C.M. et al.* // ChemSusChem. 2014. V. 7. № 2. P. 361.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300823>
17. *Zhang X., Li H., Yang J. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 22. P. 13316.
<https://doi.org/10.1039/d0ra05468b>
18. *Horn R., Williams K., Degenstein N. et al.* // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.01>
19. *Zhang S., Geng J., Zhao Z. et al.* // EES Catal. 2023. V. 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1039/D2EY00038E>
20. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 662.
21. *Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 152.
22. *Федорова П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 794.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
23. *Шапалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110143>
24. *Бумагин Н.А.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 5. С. 769.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22050122>
25. *Бумагин Н.А.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 1. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010115>
26. *Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Трунина В.М. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 12. С. 1884.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22120095>
27. *Kurimoto A., Nasser S.A., Yunt C. et al.* // Nature Communications. 2023. V. 14. P. 1814.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37257-7>
28. *Chala S.A., Tsai M.-C., Su W.-N. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 2. P. 1770.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07487>
29. *Ткаченко В.Ю., Джабиева З.М., Шилов Г.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 350.
<https://doi.org/10.1021/10.31857/S0044457X21030181>
30. *Biriukov K.O., Afanasyev O.I., Godovikova M.I. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 9. RCR5045.
<https://doi.org/10.1070/RCR5045>

31. *Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 10. С. 1603. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22100110>
32. *Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H.* // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.011>
33. *Darby M.T., Stamatakis M., Michaelides A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 5636. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>
34. *Hannagan R.T., Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12044. <https://doi.org/10.1021/10.1021/acs.chemrev.0c00078>
35. *Han J., Lu J., Wang M. et al.* // Chin. J. Chem. 2019. V. 37. P. 977. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201900185>
36. *Kaiser S.K., Chen Z., Akl D.F. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11703. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00576>
37. *Zhou L., Martinez J.M.P., Finzel J. et al.* // Nat. Energy. 2020. V. 5. P. 6170. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0517-9>
38. *Lang R., Du X., Huang Y. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00797>
39. *Han Z.-K., Sarker D., Ouyang R. et al.* // Nature Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1833. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22048-9>
40. *Ji S., Chen Y., Wang X. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11900. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00818>
41. *Babucci M., Guntida A., Gates B.C.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11956. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00864>
42. *Wei Y.-S., Zhang M., Zou R. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12089. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00757>
43. *Yu X., Deng J., Liu Y. et al.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1239. <https://doi.org/10.3390/catal12101239>
44. *He T., Chen S., Ni B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 13. P. 3493. <https://doi.org/10.1002/anie.201800817>
45. *Li X., Yang X., Huang Y. et al.* // Adv. Mater. 2019. 1902031. <https://doi.org/10.1002/adma.201902031>
46. *Zhang J., Gu Y., Lu Y. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2023. V. 325. P. 122316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122316>
47. *Zhang L., Xue L., Lin B. et al.* // ChemSusChem. 2022. V. 15. e202102494. <https://doi.org/10.1002/cssc.202102494>
48. *Gao C., Low J., Long R. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12175. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00840>
49. *Li Z., Li B., Hu Y. et al.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 779. <https://doi.org/10.1039/d1ma00858g>
50. *Wang Y., Su H., He Y. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12217. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00594>
51. *Zhang F., Zhu Y., Lin Q. et al.* // Energy Environ. Sci. 2021. V. 14. № 5. P. 2954. <https://doi.org/10.1039/d1ee00247c>
52. *Kim J.H., Shin D., Lee J. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 1990. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08494>
53. *Yang H., Shi R., Shang L. et al.* // Small Structures. 2021. V. 2. № 6. P. 2100007. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100007>
54. *Knecht P., Ryan P.T.P., Duncan D.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 5. P. 3215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10418>
55. *Huang C.-X., Lv S.-Y., Li C. et al.* // Nano Research. 2022. V. 15. № 5. P. 4039. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-4009-4>
56. *Buchler J.W., Dreher C., Kunzel F.M.* Synthesis and coordination chemistry of noble metal porphyrins // Metal complexes with tetrapyrrole ligands III. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 1–71.
57. *Tyulyaeva E.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1775. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140110>
58. *Tyulyaeva E.Y.* // J. Organomet. Chem. 2020. P. 121484. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121484>
59. *Dydio P., Key H.M., Hayashi H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 5. P. 1750. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11410>
60. *Hartwig J.F., Key H.M., Dydio P. et al.* // Int. Publication Number WO 2017/066562 A2.
61. *Wolf M.W., Vargas D.A., Lehnert N.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 10. P. 5623. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03148>
62. *Sreenilayam G., Moore E.J., Steck V. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2017. V. 359. № 12. P. 2076. <https://doi.org/10.1021/10.1002/adsc.201700202>
63. *Natoli S.N., Hartwig J.F.* // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 2. P. 326. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00586>
64. *Liu Z., Huang J., Gu Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 883. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10975>
65. *Thirunavukkarasu V.S., Kozhushkov S.I., Ackermann L.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 29. <https://doi.org/10.1039/c3cc47028h>
66. *Manca G., Gallo E., Intriери D. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 823. <https://doi.org/10.1021/cs4010375>
67. *Zardi P., Savoldelli A., Carminati D.M. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3820. <https://doi.org/10.1021/cs5012712>
68. *Guo Z., Guan X., Huang J.-S. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 11320. <https://doi.org/10.1002/chem.201300021>
69. *Zardi P., Caselli A., Macchi P. et al.* // Organometallics. 2014. V. 33. P. 2210. <https://doi.org/10.1021/om500064d>
70. *Intriери D., Carminati D., Gallo E.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. P. 1. <https://doi.org/10.1142/S1088424616500383>

71. *Tatsumi D., Tsukamoto T., Honna R. et al.* // *Chem. Lett.* 2017. V. 46. P. 1311.
<https://doi.org/10.1246/cl.170521>
72. *Carrié D., Roisnel T., Simonneaux G.* // *Polyhedron.* 2021. V. 205. P. 115294.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115294>
73. *Shing K.P., Wan Q., Chang X.-Y. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 4428.
<https://doi.org/10.1039/c9cc09972g>
74. *Chen T.-H., Yuan Z., Carver A. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 478. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.014>
75. *Shing K.-P., Cao B., Liu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 7032.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04470>
76. *Kato N., Hamaguchi Y., Umezawa N. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2015. V. 19. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615500297>
77. *Malone J., Klaine S., Alcantar C. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 11. P. 4977.
<https://doi.org/10.1039/d1nj00189b>
78. *Chan K.-H., Guan X., Lo V.K.-Y. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 2982.
<https://doi.org/10.1002/anie.201309888>
79. *Abucayon E.G., Powell D.R., Richter-Addo G.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9495.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b05209>
80. *Chen L., Cui H., Wang Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 3940.
<https://doi.org/10.1039/c8dt00434j>
81. *Carri D., Roisnel T., Simonneaux G.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1165. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.108>
82. *Che C.-M., Lo V.K.-Y., Zhou C.-Y. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1950.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00142b>
83. *Yang W., Zhang H., Li L.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 3295.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00490>
84. *Ganai A., Ball B., Sarkar P.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03891>
85. *Hong D., Liu Y., Wu L. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 34. P. 18619.
<https://doi.org/10.1002/anie.202100668>
86. *Teramae S., Kito A., Shingaki T. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 58. P. 8378.
<https://doi.org/10.1039/c9cc03041g>
87. *Muratsugu S., Baba H., Tanimoto T.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 5114.
<https://doi.org/10.1039/c8cc00896e>
88. *Limosani F., Remita H., Tagliatesta P. et al.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 1207.
<https://doi.org/10.3390/ma15031207>
89. *Van den Boomen O.I., Coumans R.G.E., Akeroyd N. et al.* // *Tetrahedron.* 2017. V. 73. P. 5029.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.05.035>
90. *Terada T., Kurahashi T., Matsubara S.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. P. 2594.
<https://doi.org/10.1021/ol500625r>
91. *Wu K., Zhou C.-Y., Che C.-M.* // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 85.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03514>
92. *Damiano C., Sonzini P., Intriери D. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2019. V. 23. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/s1088424619501888>
93. *Kräutler B., Widner F.J., Kieninger C. et al.* // *Synthesis.* 2021. V. 53. P. 332.
<https://doi.org/10.1055/s-0040-1707288>
94. *Calvete M.J.F., Piñeiro M., Dias L.D. et al.* // *Chem-CatChem.* 2018. V. 10. P. 3615.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800587>
95. *Cryle M.J., De Voss J.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 8221.
<https://doi.org/10.1002/anie.200603411>
96. *Podgorski M.N., Coleman T., Churchman L.R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. e202202.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202428>
97. *Dolphin D., Forman A., Borg D.C. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1971. V. 68. P. 614.
98. *Carnieri N., Harriman A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 62. P. 103.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88485-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88485-6)
99. *Mack J., Stillman M.J.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2001. V. 5. P. 67.
[https://doi.org/10.1002/1099-1409\(200101\)5:1<67::AID-JPP300>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-1409(200101)5:1<67::AID-JPP300>3.0.CO;2-3)
100. *Morishima I., Takamuki Y., Shiro Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 7666.
<https://doi.org/10.1021/ja00337a002>
101. *Satoh T., Minoura M., Nakano H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 2235.
<https://doi.org/10.1002/anie.201510734>
102. *Sudoh K., Satoh T., Amaya T. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 16364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703664>
103. *Mutoh M., Sudoh K., Furukawa K. et al.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8. P. 352.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201900085>
104. *Matano Y.* // 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. Book of Abstracts. Society of Porphyrins & Phthalocyanines. Buffalo, 2021. P. 145.
105. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 4010.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
106. *Singh P., Das A.K., Sarkar B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 16. P. 7106.
<https://doi.org/10.1021/ic702371t>
107. *El-Attar M.A., Xu N., Awasabisah D. et al.* // *Polyhedron.* 2012. V. 40. № 1. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.03.034>
108. *Dey S., Sil D., Pandit Y.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 3229.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02065>
109. *Pandit Y.A., Shah S.J., Rath S.P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. P. 856.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201800247>
110. *Nemykin V.N., Dudkin S.V., Fathi-Rasekh M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 10711.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01614>

111. *Yasu Y., Inagaki A., Akita M.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 753. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.008>
112. *Awasabisah D., Xu N., Gautam K.P.S. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 8537.
<https://doi.org/10.1039/c3dt33109a>
113. *Law S.-M., Chen D., Chan S.L.-F. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 11035.
<https://doi.org/10.1002/chem.201305084>
114. *Leung S.K.-Y., Tsui W.-M., Huang J.-S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 47. P. 16629.
<https://doi.org/10.1021/ja0542789>
115. *Vanover E., Huang Y., Xu L.* // *Org. Lett.* 2010. V. 12. P. 2246.
<https://doi.org/10.1021/ol1005938>
116. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 912. P. 121164.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121164>
117. *Groves J.T., Shalyaev K., Lee J.* // *The Porphyrin Handbook; Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules.* V. 4. N.Y.: Academic Press, 2000.
118. *Che C.-M., Ho C., Lau T.-C.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991. V. 5. P. 1259.
<https://doi.org/10.1039/dt9910001259>
119. *Sharma P.K., de Visser S.P., Ogliaro F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 8. P. 2291.
<https://doi.org/10.1021/ja0282487>
120. *Wang C., Shalyaev K.V., Bonchio M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 12. P. 4769.
<https://doi.org/10.1021/ic0520566>
121. *Zhang R., Vanover E., Luo W. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 23. P. 8749.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00649f>
122. *Zhang L.-L., Wang X.-Y., Jiang K.-Y.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 15. P. 5286.
<https://doi.org/10.1039/c8dt00614h>
123. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 217. P. 115739.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115739>
124. *Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г.* // *Коорд. химия.* 2003. Т. 29. С. 605.
125. *Shimotsuma E.T., Phillippi M.A., Goff H.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6778.
<https://doi.org/10.1021/ja00412a055>
126. *Scheidt W.R., Brancato-Buentello K.E., Song H. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 7500.
<https://doi.org/10.1021/ic9610748>
127. *Ercolani C., Jubb J., Pennesi G. et al.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2535.
<https://doi.org/10.1021/ic00114a010>
128. *Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 15651.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03703a>
129. *Sorokin A.B.* // *Catal. Today.* 2021. V. 373. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.016>
130. *Зайцева С.В., Зданович С.А., Тюрин Д.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 3. С. 294.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030175>
131. *Quesne M.G., Senthilnathan D., Singh D. et al.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 2230.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02720>
132. *Cailler L.P., Clémancey M., Barilone J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 2. P. 1104.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02718>
133. *Sorokin A.B.* // *Adv. Inorg. Chem.* 2022. V. 79. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2021.12.002>
134. *Chan C.S., Lee S.Y., Chan K.S.* // *Organometallics.* 2012. V. 32. P. 151.
<https://doi.org/10.1021/om3009519>
135. *Elouarzaki K., Le Goff A., Holzinger M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 14078.
<https://doi.org/10.1021/ja304589m>
136. *Yamazaki S., Fujiwara N., Takeda S. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 20. P. 3607.
<https://doi.org/10.1039/c003026k>
137. *Ling Z., Yun L., Liu L. et al.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 39. P. 4214.
<https://doi.org/10.1039/c2cc37263k>
138. *Yun L., Zhen L., Wang Z. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2014. V. 18. № 10–11. P. 937.
<https://doi.org/10.1142/s108842461450076x>
139. *Chan K.S., Chan Y.W.* // *Organometallics.* 2014. V. 33. № 14. P. 3702.
<https://doi.org/10.1021/om500313g>
140. *Chan K., Feng S.* // *Synlett.* 2017. V. 29. № 6. P. 759.
<https://doi.org/10.1055/s-0036-1589129>
141. *Pal H., Nina A., Nag O.K. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2022. V. 235. P. 111935.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111935>
142. *Feng S., Chen C., Cha K.S.* // *Organometallics.* 2020. V. 39. V. 6. P. 848.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00022>
143. *Anjali K., Ahmed M., Christopher J. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12353.
<https://doi.org/10.1039/c8dt02151a>
144. *Elakkari E., Floris B., Galloni P. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. V. 5. P. 889.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200400746>
145. *Thompson S.J., Brennan M.R., Lee S.Y. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. № 3. P. 929.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00582b>
146. *Zhang J., Zhang W., Xu M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 21. P. 6656.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b03029>
147. *Tam C.M., Chan K.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 887. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.02.023>
148. *Wu Y., Chen C., Chan K.S.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12879.
<https://doi.org/10.1039/c8dt02168f>
149. *Tam C.M., To C.T., Chan K.S.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 30. P. 10057.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02002c>
150. *To C.T., Chan K.S.* // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. № 7. P. 170210.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00150>
151. *Cui W., Wayland B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 26. P. 8266.
<https://doi.org/10.1021/ja049291s>
152. *Wang H.-X., Wua K., Che C.-M.* // *Synlett.* 2021. V. 32. № 3. P. 249.
<https://doi.org/10.1055/s-0040-1707221>

153. Yu H.Y., Lee H.K., Chan K.S. // *Organometallics*. 2021. V. 40. № 22. P. 3733. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00457>
154. To C.T., Chan K.S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. № 39. P. 6581. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900852>
155. Wayland B.B., Coffin V.L., Farnos M.D. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 2745. <https://doi.org/10.1021/ic00288a035>
156. Wayland B.B., Sherry A.E., Bunn A.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 7675. <https://doi.org/10.1021/ja00070a011>
157. Wayland B.B., Balkus K.J., Farnos M.D. // *Organometallics*. 1989. V. 8. P. 950. <https://doi.org/10.1021/om00106a014>
158. Fu X., Wayland B.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 2623. <https://doi.org/10.1021/ja039218m>
159. Choi K.S., Lai T.H., Lee S.Y. et al. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 2633. <https://doi.org/10.1021/om200075f>
160. Yamazaki S., Ioroi T., Yamada Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 19. P. 3120. <https://doi.org/10.1002/anie.200504379>
161. Yamazaki S., Yao M., Asahi M. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 31. P. 13823. <https://doi.org/10.1039/c5dt01453k>
162. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G. et al. // *Nano Energy*. 2013. V. 2. № 5. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.009>
163. Ehteshami S.M.M., Chan S.H. // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 93. P. 334. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.086>
164. Yamazaki S., Yamada Y., Takeda S. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. № 31. P. 8968. <https://doi.org/10.1039/b925413g>
165. Biffinger J.C., Uppaluri S., Sun H. et al. // *ACS Catalysis*. 2011. V. 1. № 7. P. 764. <https://doi.org/10.1021/cs2001187>
166. Kubo S., Endo A., Yamazaki S. // *J. Mater. Chem. A*. 2018. <https://doi.org/10.1039/c8ta05897k>
167. Sun H., Xue F., Nelson A.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4507. <https://doi.org/10.1021/ic0345830>
168. Dairo T.O., Woo L.K. // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 4. P. 927. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00947>
169. Anding B.J., Woo L.K. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 9. P. 2599. <https://doi.org/10.1021/om400098v>
170. Wang Y., Zhou Z., Zhao L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 9. P. 10925. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22276>
171. Wang J.-C., Xu Z.-J., Guo Z. et al. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 36. P. 4299. <https://doi.org/10.1039/c2cc30441d>
172. Wang Y., Cui H., Wei Z.-W. // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 1. P. 775. <https://doi.org/10.1039/c6sc03288e>
173. Bian Y., Qu X., Chan K.S. // *Organometallics*. 2020. V. 39. № 8. P. 1376. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00100>
174. Fong C.W., Yu H.Y., Gros C.P. et al. // *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 3656. <https://doi.org/10.1039/c8nj05664a>
175. Li B., Chan K.S. // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 16. P. 4034. <https://doi.org/10.1021/om701144a>
176. Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 3. С. 360. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2203014X>
177. Swistak C., Cornillon J.L., Anderson J.E. et al. // *Organometallics*. 1987. V. 6. № 10. P. 2146. <https://doi.org/10.1021/om00153a020>
178. So S.-C., Cheung W.-M., Chiu W.-H. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 23. P. 8340. <https://doi.org/10.1039/c9dt00244h>
179. Lam T.L., Ka Chung T., Yang C. // *Chem. Sci.* 2018. V. 10. P. 293. <https://doi.org/10.1039/c8sc02920b>
180. Kadish K.M., Deng Y.J., Yao C.-L. et al. // *Organometallics*. 1988. V. 7. P. 1979. <https://doi.org/10.1021/om00099a012>
181. Cornillon J.-L., Anderson J.E., Swistak C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 7633. <https://doi.org/10.1021/ja00284a030>
182. Kadish K.M., Hu Y., Tagliatesta P. et al. // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. № 14. P. 2996. <https://doi.org/10.1021/ic00066a007>
183. Anderson J.E., Liu Y.H., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 4174. <https://doi.org/10.1021/ic00272a008>
184. Yeung S.K., Chan K.S. // *Organometallics*. 2005. V. 24. P. 6426. <https://doi.org/10.1021/om050661a>
185. Klei S.R., Tilley T.D., Bergman R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 8. P. 1816. <https://doi.org/10.1021/ja992954z>
186. Lomova T.N., Mozzhukhina E.G., Tyulyaeva E.Y. et al. // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. № 4. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.008>
187. Park-Gehrke L.S. // *Dissertation*. 2010. V. 71. Iss. 10. 171 p. University of Washington.
188. Тюляева Е.Ю., Можжухина Е.Г., Бичан Н.Г. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 2. С. 194. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15020208>
189. Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Можжухина Е.Г. и др. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 1. С. 28. <https://doi.org/10.7868/S0044453716010325>
190. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Y., Lomova T.N. // *Macrocyclics*. 2013. V. 6. P. 144. <https://doi.org/10.6060/mhc1212121>
191. Lomova T.N., Klyueva M.E., Tyulyaeva E.Y. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2012. V. 16. № 9. P. 1040. <https://doi.org/10.1142/s1088424612500769>
192. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Y. et al. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 5. P. 1659. <https://doi.org/10.1021/cr800247a>

193. Sun D., Tham F.S., Reed C.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6604.
<https://doi.org/10.1021/ja017555u>
194. Ishii T., Aizawa N., Yamashita M. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. V. 23. P. 4407.
<https://doi.org/10.1039/b006593p>
195. Hyakutake T., Taguchi H., Sakaue H. et al. // Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. P. 1262.
<https://doi.org/10.1002/pat.1122>
196. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D. et al. // Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 1200.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10817>
197. Nikolaeva N.S., Parkhomenko R.G., Klyamer D.D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 28640.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.129>
198. Тюляева Е.Ю., Косарева О.В., Клюева М.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1504.
199. Тюляева Е.Ю., Клюева М.Е., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1020.
200. Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu., Klyueva M.E. // Palladium: Compounds, Production and Applications / Ed. Kenneth M. Brady. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2010. P. 285–306.
201. Gorski A., Knyuksho V., Zenkevich E. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2018. V. 354. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.002>
202. To W.-P., Liu Y., Lau T.-C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 5654.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203774>
203. Sahoo S.K., Das A.A., Deka D. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 339. P. 116721.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116721>
204. Sirbu D., Turta C., Gibson E.A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 14646.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02191j>
205. Ouyang L., Wu W. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2017. V. 7. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.07.005>
206. Huang Y., Yang L., Huang M. et al. // Particuology. 2015. V. 22. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.08.003>
207. Kostas I.D., Coutsolelos A.G., Charalambidis G. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 6688.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.07.141>
208. Rao K.U., Appa R.M., Lakshmidivi J. et al. // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 751.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201700068>
209. Rao K.U., Lakshmidivi J., Appa R.M. et al. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 7394.
<https://doi.org/10.1002/slct.201701413>
210. Bahrami K., Kamrani S.N. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 32. № 2. e4102.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4102>
211. Prasad S.S., Naidu B.R., Hanafiah M.M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 5390.
<https://doi.org/10.3390/molecules26175390>
212. Jiang L., Mak H.-N., Walter E.R.H. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 29. P. 9977.
<https://doi.org/10.1039/d1sc01616d>
213. Rasheed L., Yousuf M., Youn I.S. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 65. P. 60546.
<https://doi.org/10.1039/c6ra09183k>
214. Alemohammad T., Safari N., Rayati S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 434. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.05.023>
215. Alemohammad T., Rayati S., Safari N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 12. P. 1279.
<https://doi.org/10.1142/s1088424615501126>
216. Ou Z., Chen P., Kadish K.M. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 46. P. 11272.
<https://doi.org/10.1039/c0dt00899k>
217. Chen P., Finikova O.S., Ou Z. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6200.
<https://doi.org/10.1021/ic3003367>
218. Matano Y., Shibano T., Nakano H. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 12879.
<https://doi.org/10.1021/ic301835c>
219. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Кранд, 2018. 700 с.
220. Ломова Т.Н., Клюева М.Е., Можжухина Е.Г. и др. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 178.
221. Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 3. С. 432.
222. Herrera R.P., Gimeno M.C. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 14. P. 8311.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00930>
223. Ou Z., Kadish K.M., Wendo E. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 6. P. 2078.
<https://doi.org/10.1021/ic035070w>
224. Ou Z., Khoury T., Fang Y. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 5. P. 2474.
<https://doi.org/10.1021/ic302380z>
225. Zhou C.-Y., Chan P.W.H., Che C.-M. // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 325.
<https://doi.org/10.1021/ol052696c>
226. Nijamudheen A., Jose D., Datta A. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 115. № 5. P. 2187.
<https://doi.org/10.1021/jp1101384>
227. Knör G. // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. № 3. P. 160.
[https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00165-4)
228. Haeubl M., Reith L.M., Gruber B. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. № 7. P. 1037.
<https://doi.org/10.1007/s00775-009-0547-z>
229. Müllegger S., Schöfberger W., Rashidi M. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 8. P. 6480.
<https://doi.org/10.1021/nn201708c>
230. Tong K.-C., Hu D., Wan P.-K. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 587207.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587207>
231. Rundstadler T., Mothes E., Amrane S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 223. P. 111551.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111551>
232. Nguyen C., Toubia I., Diring S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 13. P. 4583.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03792c>
233. Wang X., Wang J., Wang J. et al. // Nano Letters. 2021. V. 21. № 8. P. 3418.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04915>
234. Sun R.W.-Y., Che C.-M. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 11–12. P. 1682.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.02.017>

УДК 547.979

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ (ПОРФИРИНАТО)(ХЛОРО)ИНДИЯ(III) И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С C₆₀ И ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫМ ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ

© 2023 г. Е. Н. Овченкова^а, *, Н. Г. Бичан^а, Т. Н. Ломова^а^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: enk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 13.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Получены новые комплексы [5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄) с незамещенным C₆₀ и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (RuC₆₀) в толуоле. Константы устойчивости комплексов 1 : 1 (диад) определены с помощью электронной и флуоресцентной спектроскопии. Диады охарактеризованы методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что флуоресценция (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ тушится при постепенном добавлении фуллеренов; определены численные значения констант тушения Штерна–Фольмера (*K_{SV}*). С использованием метода фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии получены важнейшие характеристики переноса заряда в диадах (время жизни состояний с разделенными зарядами, константы разделения и рекомбинации зарядов), необходимые для дальнейшего рассмотрения диад на основе порфириновых комплексов индия(III) в качестве систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона.

Ключевые слова: индий(III)порфирин, фуллерен C₆₀, фуллеро[60]пирролидин, донорно-акцепторный комплекс, кинетика реакции образования, спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X23600652, EDN: DJDWRN

ВВЕДЕНИЕ

Донорно-акцепторные пары (диады), в которых в качестве доноров электронов выступают металлопорфирины, перспективны как системы с возможностью фотоиндуцированного переноса электронов [1–7]. Комплексы порфиринов с индием(III) характеризуются специфическими фотофизическими свойствами, а именно: длительным временем жизни возбужденного триплетного состояния, низкими временем жизни и квантовым выходом флуоресценции, высоким квантовым выходом генерации синглетного молекулярного кислорода [8]. Они образуют перспективные в различных областях науки и практики молекулярные и надмолекулярные системы. Так, на основе [5,10,15,20-тетра(4-метилтиофенил)порфинато](хлоро)индия(III) и [5,10,15,20-тетра(2-тиенил)порфинато](хлоро)индия(III) были получены конъюгаты с наночастицами золота AuNPs, которые показали темновую цитотоксичность к раковым клеткам MCF-7, что делает их актуальными объектами для исследований в фотодинамической терапии [9]. Свою активность порфириновые комплексы индия(III), связанные с маг-

нитными наночастицами серебра, показали также в качестве антимикробных агентов против грамотрицательного штамма *Escherichia coli*. Однако порфириновые комплексы индия(III) могут быть интересны не только в области фотодинамической терапии. Порфириновые комплексы индия(III) также могут представлять интерес как донорные компоненты мультихромофорных супрамолекул с широким светопоглощением для солнечных батарей и оптоэлектронных приложений [10, 11]. В работе [12] сообщается о синтезе [5,10,15,20-тетрафенилпорфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP), аксиально замещенного различными бордипирриновыми (BODIPY) хромофорами, по реакции (Cl)InTPP с BODIPY, содержащими *пара*-гидрокси- или карбоксифенильный заместитель, в обезвоженном толуоле в присутствии гидроксида натрия. При избирательном возбуждении звена BODIPY заселение его первого синглетного возбужденного состояния частично сопровождается передачей энергии в низшее синглетное возбужденное состояние порфирина, т.е. фрагмент BODIPY является “фотопоглощающей антенной” по отношению к порфириновому фрагменту супрамолекулярной

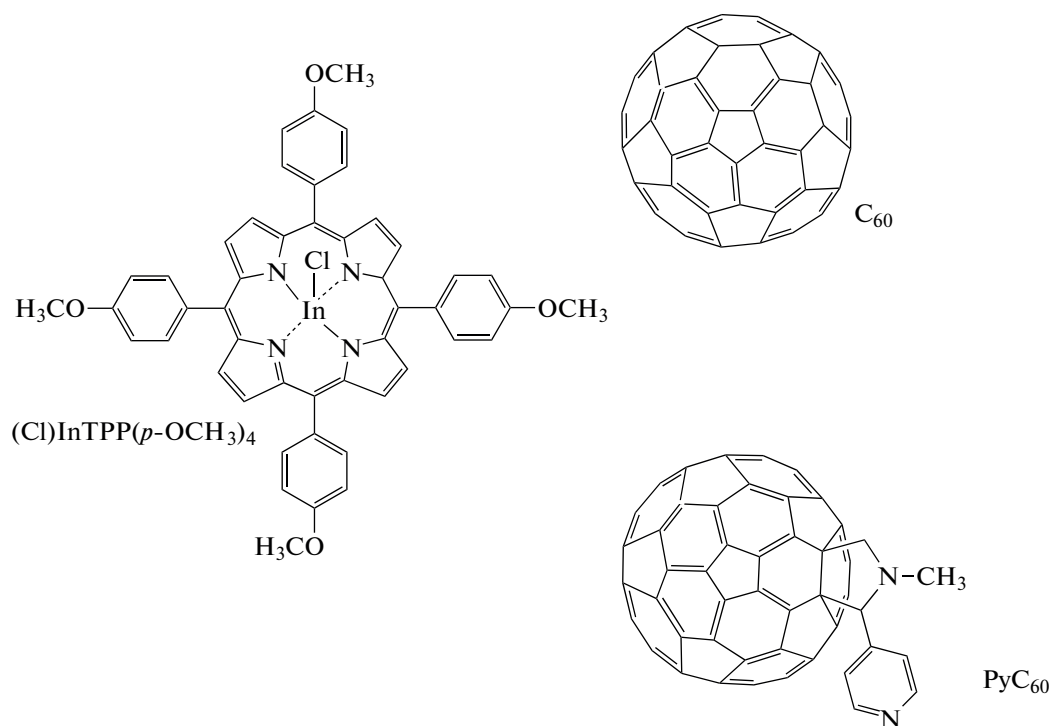


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

системы. Донорно-акцепторные системы на основе порфириновых комплексов индия(III) получены также и путем координационного связывания известных фуллереновых акцепторов [13–16]. Для полученных ранее донорно-акцепторных систем на основе порфириновых комплексов индия(III) и фуллера[60]пирролидинов был предложен механизм их образования и определены основные спектральные характеристики [13, 14].

Настоящее исследование посвящено получению и анализу новых диад на основе [5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄) и фуллеренов C₆₀ и 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллера[60]пирролидина (PyC₆₀) (рис. 1), перспективных для получения фотоактивных систем. Проведен анализ флуоресцентных свойств и сверхбыстрой динамики возбужденных состояний диад и их составных компонент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовали фуллерен C₆₀ (99.9%) научно-производственной компании “НеоТекПродакт”. Тoluол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли (*t*_{кип} = 110.6°C).

[5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)порфинато](хлоро)индий(III). (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ синтезировали реакцией H₂TPP(*p*-OCH₃)₄ + InCl₃ · 3H₂O в

мольном соотношении 1 : 5 в среде кипящего фенола в течение 4 ч. После охлаждения реакционной смеси продукты экстрагировали в хлороформ, раствор многократно промывали теплой водой для удаления фенола, концентрировали путем частичной отгонки хлороформа и помещали на колонку с Al₂O₃ для хроматографии с хлороформом в качестве элюента. Затем хроматографию повторяли на силикагеле, в качестве элюента использовали бензол. Электронный спектр поглощения (ЭСП) регистрировали в толуоле, взятом для дальнейших исследований. Выход 55%.

ЭСП (λ_{max} , нм (lg ϵ): 410 (плечо), 433 (5.55), 527 (3.39), 565 (4.10), 608 (3.99). ИК-спектр в таблетках с KBr (ν , см⁻¹): 3031 ν (C–H)_{фенил}; 2998, 2956, 2930, 2835 ν (C–H)_{метил}; 1607 (скелетные колебания пиррольных колец), 1573, 1518, 1507 ν (C=C)_{фенил}; 1474, 1464, 1441, 1411 δ (C–H)_{метил}; 1339 ν (C–N); 1287 δ (C–H, =CH–); 1250 ν_{as} (=C–O–C); 1207, 1176 δ (C–H)_{фенил}; 1107, 1070, 1037, 1005 (скелетные колебания пиррольных колец), 1013 ν_{s} (=C–O–C); 849, 800 γ (C–H, =CH–); 726, 717, 638, 601 γ (C–H)_{фенил}. ИК-спектр в таблетках с CsBr (ν , см⁻¹): 567 ν_{as} (In–Cl); 539 ν (In–N); 421, 337 ν_{s} (In–Cl). Масс-спектр MALDI–TOF (*m/z*) найдено 848.65 [M–Cl]⁺; рассчитано 883.11 для C₄₈H₃₆N₄O₄Cl. ¹H ЯМР-спектр в CDCl₃ (δ , м.д., *J*, Гц: 9.10 (с, 8H_β); 8.29 (д, 4H_α, *J* = 7.8); 8.03 (д, 4H_α, *J* = 7.8); 7.35 (д, 4H_γ, *J* = 8.5); 7.29 (д, 4H_γ, *J* = 8.5); 4.12 (с, 12H_{–OCH₃}).

1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин PyC_{60} синтезировали по методике, представленной в работе [17], по реакции между C_{60} , пиридин-4-карбоксихальдегидом и N-метилглицином в толуоле.

ЭСП, флуоресцентные, ИК-, ^1H ЯМР- и масс-спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Agilent 8453, спектрофлуориметра Avantas, спектрометра VERTEX 80v, спектрометра Bruker Avance III-500 и масс-спектрометра Shimadzu Confidence соответственно. Исследование времени жизни флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и диад на его основе проводили с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 PicoQuant. В качестве источника возбуждения использовали лазер LDH-P-C-450. Учет функции отклика прибора проводили путем измерения сигнала рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Кривую затухания флуоресценции измеряли в максимуме полосы флуоресценции, время жизни флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ определяли путем обработки кривой затухания с помощью пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant).

Реакцию $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} или C_{60} исследовали методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции. В первом случае реакция была изучена спектрофотометрически методами молярных отношений и избыточных концентраций (проводили измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (4.5×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией PyC_{60} ($0\text{--}1.2 \times 10^{-4}$ моль/л) сразу после смешивания реагентов и во времени с использованием в качестве нулевой линии спектра PyC_{60} той же концентрации, что и в рабочем растворе), а во втором случае – методом изомолярных серий или методом Джоба (были приготовлены растворы, содержащие $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и C_{60} в различных мольных соотношениях, при условии, что сумма их мольных долей в каждом растворе была равна 1).

Константа стабильности полученного комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} была рассчитана с использованием уравнения для трехкомпонентной системы с двумя окрашенными соединениями:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{\left(C_{\text{PyC}_{60}}^0 - C_{(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4}^0 (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)\right)}, \quad (1)$$

где $C_{\text{PyC}_{60}}^0$, $C_{(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4}^0$ – начальные концентрации PyC_{60} и $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптическая плотность $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$, равновесной смеси при

определенной концентрации фуллерена и продукта реакции. Относительная ошибка в определении K не превышала 15%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}})$, где $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)$.

Константы скорости реакций при различных концентрациях PyC_{60} рассчитывали по уравнению (2), которое соответствует первому порядку по $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и смеси двух окрашенных веществ:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)). \quad (2)$$

При использовании метода флуоресценции готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (2.3×10^{-6} моль/л) и различными концентрациями C_{60} ($0\text{--}2.8 \times 10^{-4}$ моль/л) или PyC_{60} ($0\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/л). Константу Штерна–Фольмера (K_{SV}) определяли для оценки эффективности тушения флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в присутствии C_{60} или PyC_{60} по уравнению (3):

$$I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}C_{\text{фул}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{фул}}$ – концентрация фуллерена, I_0 и I – интенсивность флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в отсутствие и при добавлении фуллерена соответственно.

Используя данные флуоресцентного титрования, рассчитывали константы устойчивости диад ($K_{\text{ВН}}$) по модифицированному уравнению Бензи–Хильдебранда (4):

$$(I_{\text{max}} - I_0)/(I_x - I_0) = 1 + (1/K_{\text{ВН}})(1/C_{\text{фул}}^n), \quad (4)$$

где I_0 , I_x , I_{max} – интенсивность флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ при отсутствии, определенной концентрации и максимальной добавке фуллерена соответственно; n – число молекул $\text{C}_{60}/\text{PyC}_{60}$.

Исследования возбужденных электронных состояний индий(III)порфирина и супрамолекулярных систем на их основе проводили методом импульсной фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. Разрешенные во времени дифференциальные спектры наведенного поглощения $\Delta A(\lambda, \tau)$ измеряли в спектральном диапазоне 380–800 нм методом “возбуждение–зондирование”, описанным в работах [18, 19]. Дифференциальные спектры поглощения, возникающие при импульсном фотовозбуждении, являются разностью двух спектров исследуемых образцов: $A(\lambda, \tau)$ при времени задержки τ и исходного спектра поглощения раствора образца без возбуждения $A_0(\lambda)$:

$$\Delta A(\lambda, \tau) = A(\lambda, \tau) - A_0(\lambda). \quad (5)$$

Измеренные спектры подвергали коррекции, учитывающей дисперсию групповой скорости континуума, по процедуре, описанной в работах [20, 21]. Эксперименты выполняли при темпера-

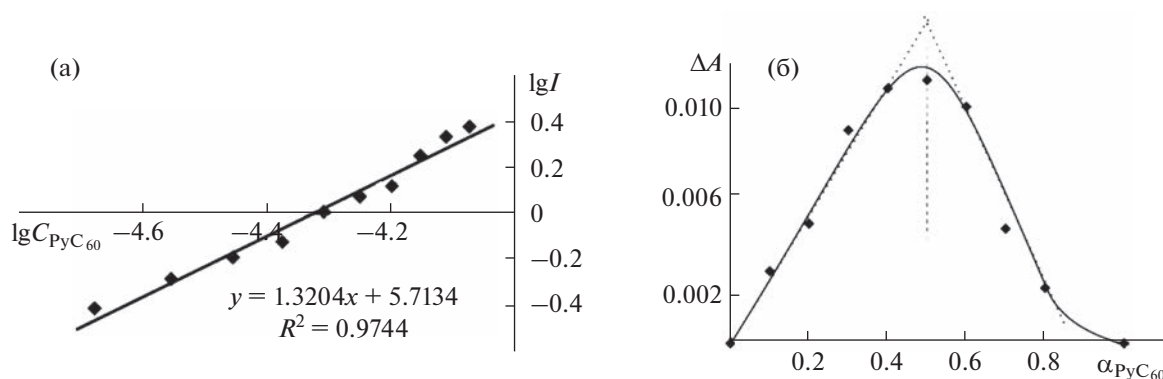


Рис. 2. Зависимость $\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$ для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} (а) и зависимость Джоба для системы $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4 - \text{C}_{60}$ (б) в толуоле при 298 К.

туре 298 К в 0.5 мм оптической кювете в атмосфере азота, чтобы избежать контакта раствора пробы с воздухом. Анализ временных характеристик дифференциальных спектров осуществляли с помощью кинетического моделирования на основе сингулярного разложения матрицы полученных данных. Используемый подход предполагает рассмотрение всего массива экспериментальных значений $\Delta A(\lambda, \tau)$, где ΔA отображает фотоиндуцированные изменения оптической плотности исследуемого образца (просветление и наведенное поглощение). Экспоненциальную обработку полученных данных на длине волны максимума поглощения возбужденного состояния использовали для определения времени жизни возбужденного состояния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

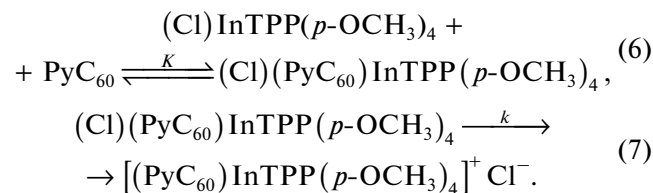
Исследование реакций $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с фуллеренами спектральными методами наряду с физико-химическим анализом их продуктов показало, что образование диады с незамещенным C_{60} происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, тогда как PyC_{60} координируется по центральному атому металла.

Сразу после сливания растворов $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} в каждой точке титрования устанавливается равновесие. В ходе титрования в ЭСП наблюдается уменьшение интенсивности

полосы Core (433 нм) с сохранением изобестиических точек. По данным графика зависимости $\lg I - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}})$, стехиометрия взаимодействия составляет приблизительно 1 : 1 (рис. 2а), что подтверждается также флуоресцентным титрованием (описано ниже). Константа равновесия K составляет $(2.1 \pm 0.24) \times 10^4$ л/моль.

После быстрого установления равновесия во всех равновесных смесях с различным содержанием PyC_{60} наблюдается медленный необратимый процесс, который сопровождается уменьшением интенсивности полосы Core при 433 нм и батохромным смещением полосы поглощения при 565 нм на 2 нм (рис. 3). Установлено, что кинетика реакции характеризуется первым порядком по концентрации $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$, определены эффективные константы скорости (табл. 1). Константы $k_{\text{эф}}$ не зависят от $C_{\text{PyC}_{60}}$ в пределах ошибки, что указывает на нулевой порядок кинетики реакции по $C_{\text{PyC}_{60}}$. Не зависящая от концентраций константа скорости k , рассчитанная как среднеарифметическое значение $k_{\text{эф}}$, составляет $(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Согласно представленным данным, реакция $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} протекает через быстрое равновесие и последующую одностороннюю реакцию с образованием порфирина-фуллереновой диады с внутрисферным (уравнение (6)) и внешнесферным (уравнение (7)) хлорид-ионом:



Эта реакция повторяет картину взаимодействия изоструктурного комплекса индия $(\text{Cl})\text{InTPP}(o\text{-OCH}_3)_4$ с 2'--(пиридин-4-ил)-5'-(пиридин-2-ил)-1'-(пиридин-2-ил)метил-3,4-фуллеро[60]пирро-

Таблица 1. Эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с PyC_{60} в толуоле при 298 К

$C_{\text{PyC}_{60}} \times 10^5$, моль/л	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, c^{-1}
4.93	4.34 ± 0.37
5.63	4.81 ± 0.30
6.34	4.35 ± 0.35
7.71	4.46 ± 0.25
$k = (4.49 \pm 0.31) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	

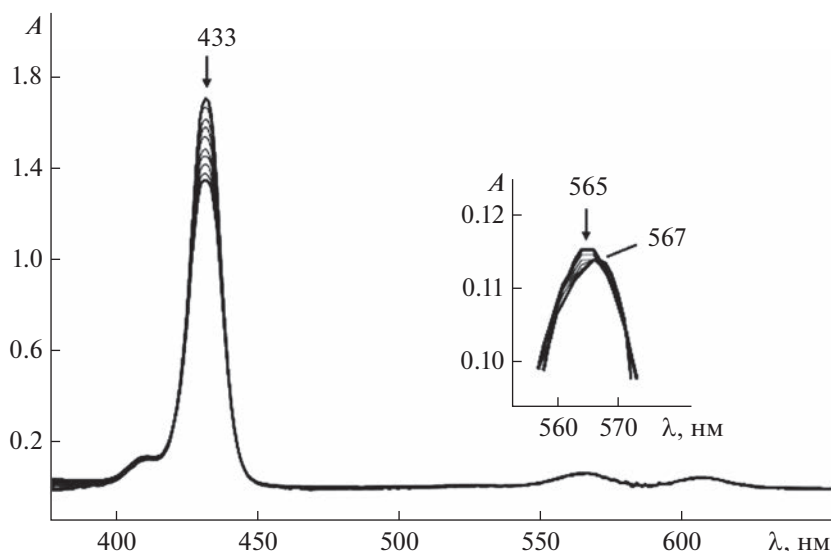


Рис. 3. Изменение ЭСП $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в системе толуол– 7.71×10^{-5} моль/л RuC_{60} в течение 3 ч.

лидином (Ru_3C_{60}) [14]. Константа устойчивости комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с Ru_3C_{60} ниже на порядок ($(2.3 \pm 0.3) \times 10^3$ л/моль), что, вероятно, связано с пространственными эффектами.

Для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} стехиометрия была определена методом Джоба, который применяется при изучении супрамолекулярных систем [22, 23]. По данным соответствующего графика Джоба установлен стехиометрический состав продукта реакции 1 : 1 (рис. 2б).

Спектр флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ при возбуждении импульсом с длиной волны 430 нм имеет две полосы испускания при 618 и 671 нм. Время жизни флуоресценции (τ_F) $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ составило 0.34 нс в толуоле (параметр χ^2 качества аппроксимации двухэкспоненциальной зависимости составил 1.40), значение которого практически не отличается от τ_F , определенного в CH_2Cl_2 (0.31 нс) [8]. Фуллерен C_{60} и его производные также обладают флуоресценцией [24, 25], однако она намного слабее флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (например, квантовый выход флуоресценции [5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфинато](хлоро)индия(III) составляет 0.015 [26]) и не наблюдается при возбуждении диодным источником света с длиной волны 430 нм. Квантовый выход флуоресценции C_{60} и RuC_{60} составляет 2.6×10^{-4} и 5.3×10^{-4} [27] соответственно. Поэтому было проведено исследование флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с различными добавками C_{60} или RuC_{60} в толуоле и установлено, что имеет место ее гашение при постепенном добавлении фуллеренов (рис. 4).

Из рис. 4 определено уменьшение интенсивности флуоресценции на 36 и 64% при взаимо-

действию $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} и RuC_{60} соответственно. Во всем исследуемом концентрационном (по фуллерену) диапазоне наблюдаются прямолинейные зависимости в координатах уравнения Штерна–Фольмера (рис. 5). Значения констант тушения K_{SV} составляют 1.58×10^3 л/моль и 8.15×10^3 л/моль в случае реакции с C_{60} и RuC_{60} соответственно. Константы устойчивости указанных диад, обозначенные в рамках метода как константы стабильности $K_{ВН}$, равны $(2.85 \pm 0.58) \times 10^4$ (значение K , по данным спектрофотометрического титрования, равно $(2.1 \pm 0.24) \times 10^4$ и $(5.9 \pm 1.7) \times 10^3$ л/моль соответственно для $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ и $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$). $K_{ВН}$ для аксиально координированного комплекса $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ в 3 раза выше, чем для диады с C_{60} , образованной за счет межмолекулярного взаимодействия.

Образование новых донорно-акцепторных диад $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} и RuC_{60} было дополнительно подтверждено данными ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. ^1H ЯМР-спектр $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в CDCl_3 (см. Экспериментальную часть) указывает на его диамагнитную природу [28, 29]. Сигнал β -протонов проявляется в виде синглета при 9.1 м.д. Магнитная неэквивалентность *орто*- и *мета*-фенильных протонов [8], которая проявляется в виде набора дублетов при 8.29, 8.03 и 7.35, 7.29 м.д. соответственно, связана с внеплоскостным расположением атома индия в координационном пространстве макроцикла [8]. При добавлении к раствору $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в CDCl_3 незамещенного C_{60} вид спектра не меняется, наблюдается лишь незначительный сдвиг H_β - и

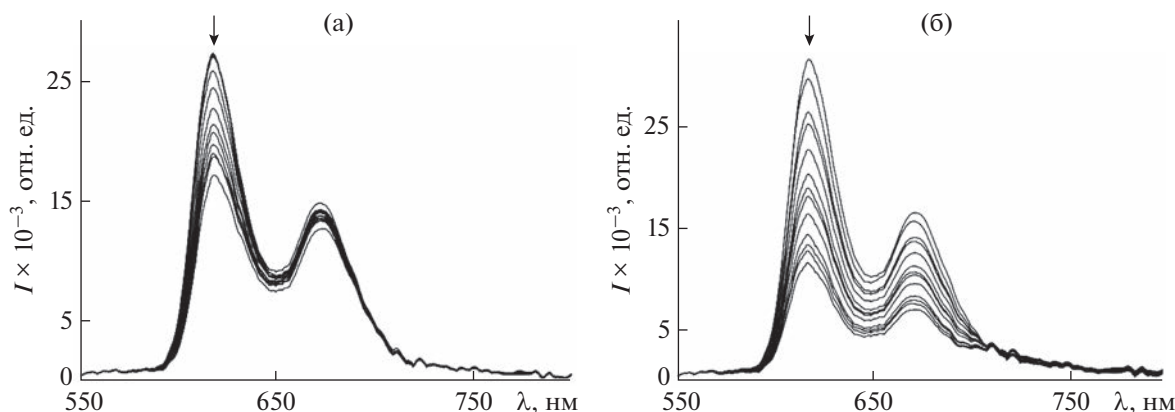


Рис. 4. Спектры флуоресценции $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в толуоле с увеличением добавок C_{60} ($0\text{--}2.8 \times 10^{-4}$ моль/л) (а) и RuC_{60} ($0\text{--}1.7 \times 10^{-4}$ моль/л) (б), $\lambda_{\text{exc}} = 430$ нм.

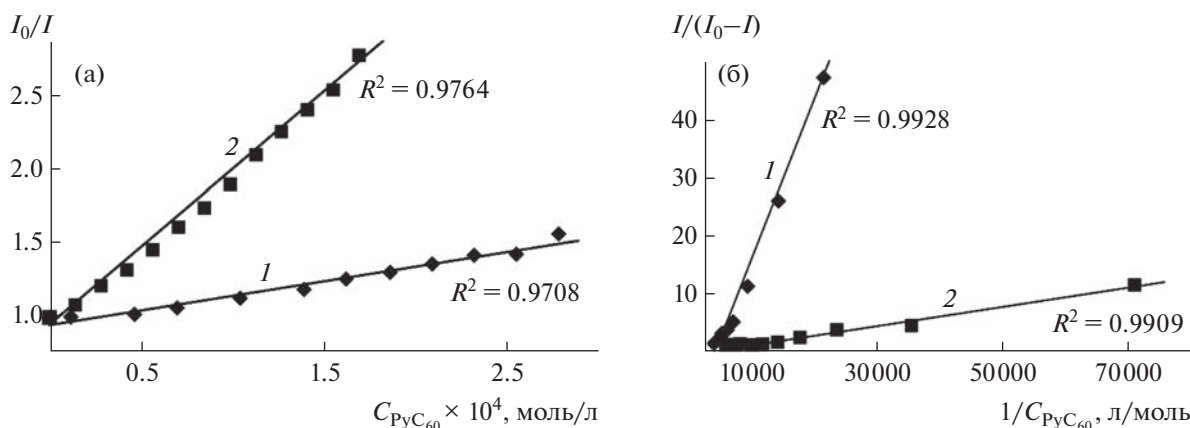


Рис. 5. Графики зависимости Штерна–Фольмера (а) и Бенези–Хилдебранда (б) для систем $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ с C_{60} (1) и RuC_{60} (2).

H_α -протонов (на 0.01 м.д.) в сильное поле. Небольшой сдвиг сигналов протонов порфиринового макроцикла можно наблюдать и при образовании диады $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)$ с RuC_{60} — H_β - и H_α -протоны сдвигаются на 0.02 м.д в сильное поле. Более чувствительными к образованию диады оказались протоны RuC_{60} (табл. 2). Протоны пиридильного и метильного заместителей сдвинуты в сильное поле на 0.04–0.08 м.д. по сравнению с сигналами некоординированного RuC_{60} . Наибольший сдвиг претерпевают протоны пирролидинового кольца, которые проявляются в спектре диады в виде трех синглетов при 4.88, 4.86 и 4.83 м.д. Полученные данные ЯМР-спектроскопии подтверждают факт образования в растворе донорно-акцепторных диад, в которых еще не происходит процесс разделения зарядов с образованием катион-радикала порфиринового комплекса индия и анион-радикала фуллерена, для реализации которого необходимо фотовозбуждение.

В ИК-спектре $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в КВт преобладают сигналы колебаний порфиринового макроцикла на тех же или немного сдвинутых частотах по сравнению с частотами некоординированного индий(III)порфирина. Четыре пика при 1429, 1182, 577 и 527 cm^{-1} соответствуют колебаниям фуллеренового каркаса [30] (рис. 6б). В случае диады с RuC_{60} наряду с сигналами от фуллеренового каркаса, сохраняющими свое положение, присутствуют максимумы колебаний пиридинового и пирролидинового фрагментов. Они проявляются в основном в области 800–400 cm^{-1} и смещены на 1–15 cm^{-1} по сравнению с частотами колебаний исходного RuC_{60} (рис. 6в). Пики колебаний связей $\text{In-N}_{\text{RuC}_{60}}$ и In-Cl в спектре диады обнаружить не удалось. Слабые сигналы, отвечающие колебаниям связи In-N и In-Cl , наблюдаются в области 540–520 и 350–330 cm^{-1} [8, 28, 31]. В случае $[(\text{RuC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ они перекрываются интенсивными пиками колебаний RuC_{60} .

Таблица 2. Сигналы PyC_{60} в ^1H ЯМР-спектрах в CDCl_3

Сигналы PyC_{60} δ , м. д.; J , Гц					
PyC_{60}					
8.71 (д, 2H_{Py} , $J = 5.49$)	7.82 (м, 2H_{Py})	5.02 (д, 1H, $J = 9.77$)	4.96 (с, 1H)	4.31 (д, 1H, $J = 9.77$)	2.83 (с, $3\text{H}_{-\text{CH}_3}$)
$[(\text{PyC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$					
8.67 (д, 2H_{Py} , $J = 5.0$)	7.74 (уш. с, 2H_{Py})	4.88 (с, 1H)	4.86 (с, 1H)	4.83 (с, 1H)	2.77 (с, $3\text{H}_{-\text{CH}_3}$)

В случае $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ колебания связей $\text{In}-\text{N}$ и $\text{In}-\text{Cl}$ наблюдаются в ИК-спектре диады в CsBr и их положение не меняется, что указывает на присутствие иона Cl^- в первой координационной сфере.

Наличие у диад свойства фотоиндуцированного переноса заряда выявлено с использованием фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии. Дифференциальные спектры поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ в деаэрированном толуоле представлены на рис. 7. После возбуждения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ импульсом с длиной волны 435 нм наблюдается отрицательное и положительное разностное поглощение, отвечающее соответственно выцветанию хромофора в основном состоянии (bleaching bands, BL) и образованию возбужденного состояния (excited state absorption bands, ESA). BL-полосы при 434 нм и в области 560–610 нм соответствуют положению полос Sore и Q , наблюдаемым в стационарном ЭСП. Широкая интенсивная полоса поглощения с макси-

мумом при 458 нм отвечает синглетному возбужденному состоянию $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ [32]. Анализ кинетики нестационарного поглощения при 458 нм (рис. 7, вставка) при коротких временах задержки выявил компоненту быстрого нарастания с постоянной времени всего 0.39 пс. Ее можно интерпретировать как время образования $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ (τ_1). Время жизни в синглетном возбужденном состоянии (τ_2) было рассчитано моноэкспоненциальной обработкой профиля затухания при 458 нм и оказалось равным 292.4 пс.

По мере уменьшения сигнала $^1*((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ при 458 нм происходит одновременное нарастание сигнала с максимумом при 502 нм с изобестической точкой при 489 нм (рис. 7). Кинетический профиль при 502 нм был обработан моноэкспоненциальной функцией роста. Полученная постоянная времени жизни 263.34 пс согласуется с постоянной времени затухания сигнала при 458 нм. Согласно данным [32], пик при 502 нм может быть идентифицирован как поглощение возбужденного

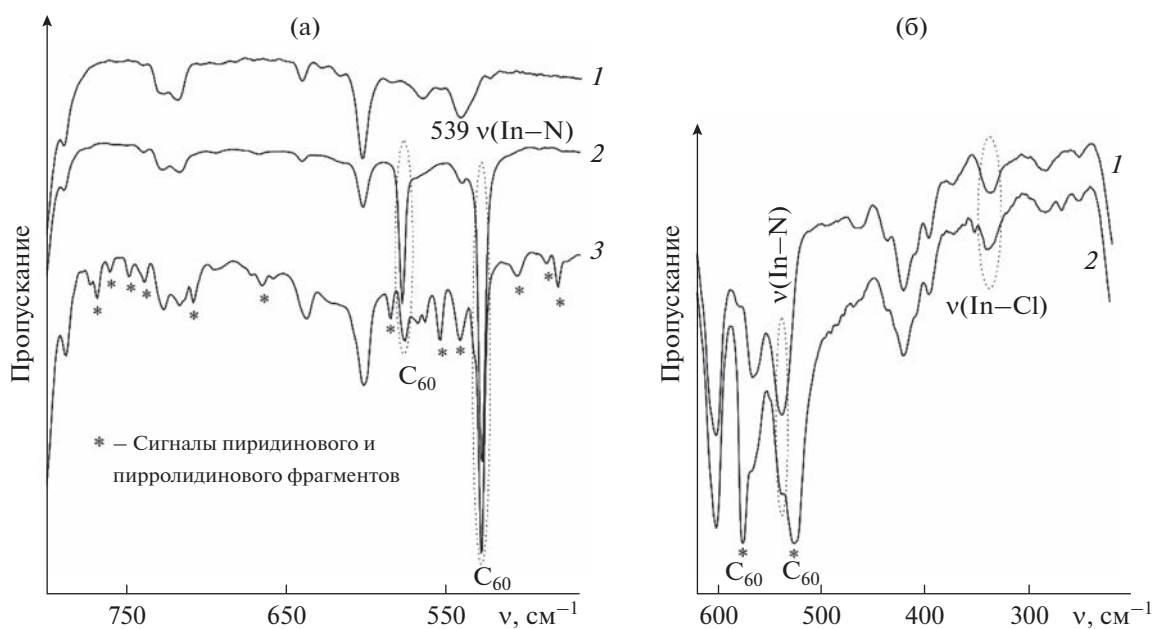


Рис. 6. ИК-спектры $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ (1) и его диад с C_{60} (2) и PyC_{60} (3) в KBr (а) и CsBr (б).

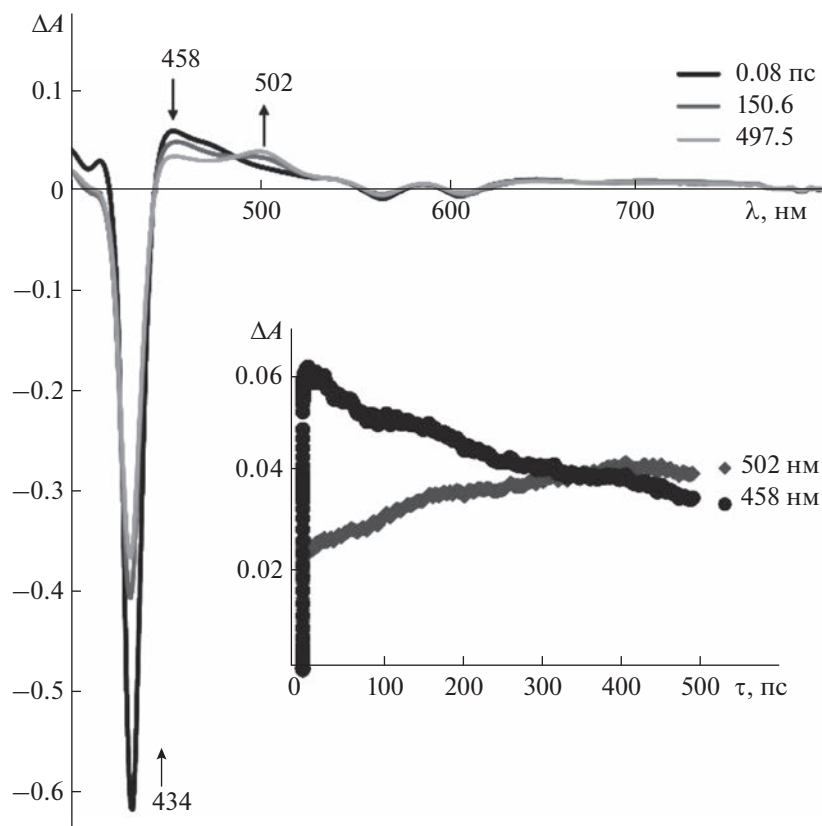


Рис. 7. Дифференциальные спектры поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OC}_4)$ в толуоле при $\lambda_{\text{exc}} = 435$ нм (на вставке — соответствующие кинетические кривые).

триплетного состояния $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$. Такой вывод был сделан на основании подобия дифференциальных спектров поглощения, снятых в фемтосекундном и наносекундном диапазонах, и на основании согласования времени распада возбужденного синглетного состояния с временем ростом триплета для (5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфинато)цинка(II) [32].

Спектральные изменения в случае диад $(\text{C}_{60})(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и $[(\text{PyC}_{60})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ в области 400–800 нм напоминают динамику дифференциальных спектров поглощения $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ и отражают образование возбужденного состояния $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ в виде пиков при 459 и 458 нм соответственно (рис. S1). В случае переноса электрона с $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ на фуллерен спектральные отличия диад можно ожидать в ближней ИК-области в виде появления поглощения π -анионрадикальной формы фуллерена в диапазоне 950–1020 нм [33, 34]. Возможности приборной установки, а именно узкий спектральный диапазон, не позволяют зафиксировать полосу $\text{C}_{60}^{\cdot-}/\text{PyC}_{60}^{\cdot-}$. Однако об образовании состояний с разделенными зарядами в диадах можно судить по измене-

нию τ_1 и τ_2 для $^1((\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4)$ и константам скорости разделения (k_{CS}) и рекомбинации (k_{CR}) зарядов в диадах (табл. 3). Анализ данных табл. 3 показывает, что величина k_{CR} для диад на три порядка меньше, чем значения k_{CS} . Такая тенденция обычно наблюдается для порфиринов- и фталоцианин-фуллереновых диад из-за низкой энергии реорганизации фуллерена [33, 35].

В табл. S1 для сравнения представлены времена жизни и константы скорости образования и рекомбинации состояний с разделенными зарядами для других донорно-акцепторных диад и триад (донорно-акцепторная диада с дополнительной координированной молекулой замещенного фуллерена) координационной природы.

По этим данным, несмотря на несколько более высокие значения времени образования по сравнению с производными Co^{2+} и Mn^{3+} , явным преимуществом диад на основе $(\text{Cl})\text{InTPP}(p\text{-OCH}_3)_4$ являются на порядок более высокие времена жизни τ_2 и низкие значения констант скорости k_{CR} рекомбинации состояний с разделенными зарядами типа радикальных солей. Как коррелируют эти параметры с устойчивостью диад? Ответ мож-

Таблица 3. Длина волны поглощения с временным профилем (λ , нм), времена образования и жизни возбужденного состояния (τ_1 , τ_2) и константы скорости разделения (k_{CS}) и рекомбинации (k_{CR}) зарядов в диадах в толуоле

Комплекс	λ , нм	τ_1 , пс	k_{CS} , c^{-1}	τ_2 , пс	k_{CR} , c^{-1}
(Cl)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄	458	0.39		292.4	
(C ₆₀)(Cl)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄	459	0.39	2.6×10^{12}	219.9	4.5×10^9
[(PyC ₆₀)InTPP(<i>p</i> -OCH ₃) ₄] ⁺ Cl ⁻	458	0.46	2.2×10^{12}	208.9	4.8×10^9

но получить из данных табл. S2 для этих же фотоактивных систем.

Как видно из табл. S2, более низкой устойчивостью (в пределах одного–полутора порядков) по сравнению с диадами на основе (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ обладает только диада [(PyC₆₀)MnPc(3-CF₃Ph)₈]⁺AcO⁻. Возможно, именно это объясняет улучшение фотофизических параметров индий-содержащих диад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы реакции (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ с фуллеренами C₆₀ и PyC₆₀ как процессы самосборки в диады за счет межмолекулярного взаимодействия и аксиальной координации соответственно. Определены параметры устойчивости диад и их фотофизические свойства. Выявлено тушение флуоресценции (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ в составе диад. Впервые получены численные значения времени жизни состояний с разделенными зарядами и константы скорости разделения/рекомбинации зарядов для (Cl)InTPP(*p*-OCH₃)₄ и его диад с C₆₀ и PyC₆₀. Ввиду того, что диады на основе порфириновых комплексов индия(III) и фуллеренов слабо представлены в мировой литературе, несмотря на их сравнительную простоту приготовления и возможность применения в органических фотовольтаических преобразователях [36], полученные в настоящей работе результаты расширяют представления о способах получения и фотофизических свойствах диад фуллеренов с порфиринами индия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность за проведение исследований методом фемтосекундной импульсной лазерной спектроскопии проф. д. х. н. В.А. Надточенко, к. х. н. И.В. Шелаеву и Ф.Е. Гостеву. Работа выполнена на оборудовании Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 1440743, 506694) (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600652>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amati A., Cavigli P., Kahnt A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 22. P. 4242. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02973>*
2. *Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>*
3. *Borges-Martínez M., Montenegro-Pohlhammer N., Zhang X. et al. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2022. V. 269. P. 120740. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120740>*
4. *Chitta R., Badgurjar D., Reddy G. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. № 5–6. P. 469. <https://doi.org/10.1142/S1088424621500395>*
5. *Койфман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S2308114714010051>*
6. *Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>*
7. *Моторина Е.В., Климова И.А., Бичан Н.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1779. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600712>*
8. *Dechan P., Bajju G.D. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.120>*
9. *Soy R.C., Babu B., Oluwole D.O. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23. № 1–2. P. 34. <https://doi.org/10.1142/S1088424618501146>*
10. *Bagaki A., Gobeze H.B., Charalambidis G. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 17. P. 10268. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01050>*
11. *Yang F., Wu Y., Zhao J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 36. P. 20891. <https://doi.org/10.1039/D0CP02672G>*

12. *Panda M.K., Lazarides T., Charalambidis G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 3. P. 468. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402902>
13. *Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V. et al.* // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 164. <https://doi.org/10.6060/mhc2009.2.164>
14. *Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 367.
15. *Lomova T.N., Malov M.E., Klyuev M.V. et al.* // Adv. Mater. Sci. Research. N.Y.: Nova Science Publishers, 2011. V. 2. P. 143.
16. *Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Тюляева Е.Ю. и др.* // Успехи химии порфиринов. 2007. Т. 5. С. 114.
17. *Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 5221. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
18. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al.* // Dyes and Pigments. 2022. V. 204. P. 110470. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110470>
19. *Мухайлов К.М., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е. и др.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 4. С. 319. <https://doi.org/10.7868/S0023119714040115>
20. *Shelaev I.V., Gostev F.E., Vishnev M.I. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. 2011. V. 104. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.02.003>
21. *Kovalenko S.A., Dobryakov A.L., Ruthmann J. et al.* // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. № 3. P. 2369. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.59.2369>
22. *Nayak S., Ray A., Bhattacharya S.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114367. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114367>
23. *Nayak S., Ray A., Bhattacharya S. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 290. P. 110842. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.119>
24. *Ma B., Sun Y.-P.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2157. <https://doi.org/10.1039/P299600002157>
25. *Brites M.J., Santos C., Nascimento S. et al.* // New J. Chem. 2006. V. 30. № 7. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/B601649A>
26. *Makola L.C., Mgidlana S., Nyokong T.* // Dyes and Pigments. 2021. V. 192. P. 109262. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109262>
27. *Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mozgova V.A. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900. <https://doi.org/10.3390/molecules27248900>
28. *Bajju G.D., Ahmed A., Gupta D. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2014. V. 2014. P. 865407. <https://doi.org/10.1155/2014/865407>
29. *Scheer H., Katz J.J.* // Porphyrins and Metalloporphyrins: A New Edition Based on the Original Volume. Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 399.
30. *Bethune D.S., Meijer G., Tang W.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. № 1. P. 181. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90312-W](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90312-W)
31. *Burtsev I.D., Platonova Y.B., Volov A.N. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 188. P. 114697. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114697>
32. *Gacka E., Burdzinski G., Marciniak B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 24. P. 13456. <https://doi.org/10.1039/D0CP02545C>
33. *Seetharaman S., Jang Y., Kc C. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2018. V. 21. P. 1. <https://doi.org/10.1142/s1088424617500924>
34. *Guldi D.M., Rahman G.M.A., Jux N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 27. P. 9830. <https://doi.org/10.1021/ja050930o>
35. *Das S.K., Song B., Mahler A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 8. P. 3994. <https://doi.org/10.1021/jp4118166>
36. *Dammer S.J., Solntsev P.V., Sabin J.R. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 16. P. 9496. <https://doi.org/10.1021/ic401163y>

ПОСТРОЕНИЕ СИЛОВОГО ПОЛЯ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА.
I. ДИСУЛЬФИД ВОЛЬФРАМА

© 2023 г. А. В. Бандура^{a, *}, С. И. Лукьянов^a, А. В. Домнин^a, Д. Д. Куруч^a, Р. А. Эварестов^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.bandura@spbu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Предложена методика построения силовых полей, основанная на использовании генетических алгоритмов, которая направлена на параметризацию потенциалов, предназначенных для компьютерного моделирования многоатомных наносистем. Для иллюстрации предлагаемого подхода разработано силовое поле для моделирования слоистых модификаций WS_2 , включая многостенные нанотрубки, размеры которых выходят за рамки возможностей достаточно точных квантово-химических методов. При определении параметров потенциала в качестве калибровочных систем использованы слоистые полимеры объемных кристаллов, монослои, бислои, а также нанотрубки небольших диаметров. Найденная параметризация успешно протестирована на двустенных нанотрубках, структура которых была определена с помощью квантово-химических расчетов. Полученное силовое поле впервые использовано для определения структуры и устойчивости ахиральных многостенных нанотрубок на основе WS_2 . Межстенные расстояния, полученные в процессе моделирования, хорошо согласуются с результатами недавних измерений этих параметров для реально существующих нанотрубок.

Ключевые слова: межатомные потенциалы, многокритериальная оптимизация, генетические алгоритмы, многостенные нанотрубки, DFT-расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X23601086, EDN: EРKYAO

ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет исследования материалов с пониженной периодичностью, а именно 2D- и 1D-структур, дали начало новым научным и инженерным областям знаний. Это связано с тем, что 2D-нанослои (монослои, объединения монослоев различных соединений (misfit compounds)), а также 1D-материалы (нанотрубки (НТ) и наностержни) обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств 3D-материалов [1]. Так, нанотрубки, полученные из дисульфида вольфрама, благодаря 1D-структуре демонстрируют уникальные термоэлектрические свойства [2], увеличение фотогальванического эффекта [3], устойчивость к высокому давлению [4], усиление взаимодействия света и вещества [5]. Эти и другие характеристики позволяют нанотрубкам WS_2 находить применение в большом числе инженерно-технических решений. В част-

ности, нанотрубки на основе WS_2 используются в создании сенсоров [6], транзисторов с полевым эффектом [7–9], оптоэлектронных [10, 11] и термоэлектрических [2] устройств, а также для создания высокочастотных торсионных наномеханических резонаторов [12]. Кроме того, WS_2 -НТ находят применение для понижения трения (в качестве твердотельных лубрикантов) [13], а благодаря превосходным механическим свойствам и высокому ударному сопротивлению WS_2 -НТ являются перспективным наноматериалом, улучшающим характеристики различных полимеров-нанокомпозитов [14–16].

Экспериментально показано [17], что WS_2 -нанотрубки являются многостенными с числом стенок от 20 до 40, внешним диаметром 40–150 нм и длиной 1–10 мкм. В последние годы разработаны эффективные методы синтеза WS_2 -нанотрубок высокого качества [18–20]. Полученные этим ме-

тодом WS₂-НТ отличаются высокой степенью кристалличности, их диаметры распределены в узком диапазоне от 30 до 120 нм при среднем значении 70 нм, а отношение длина/диаметр (aspect ratio) >100 [20]. Высокая степень кристалличности позволила измерить межстенное расстояние WS₂-НТ с большой точностью (6.242 Å) [20]. Особые методы синтеза позволяют получить “тонкие” WS₂-НТ с диаметром 20 ± 2.3 нм и числом стенок 9 ± 2 [18]. В работе [21] представлено электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения трехстенной нанотрубки. Изучены нанотрубки с четырьмя [22] и пятью [23, 24] стенками. Описаны как ахиральные нанотрубки типа “кресло” и “зигзаг” [22, 25], так и хиральные образцы [23, 24].

Показано, что электронное строение и оптические свойства WS₂-НТ зависят от таких структурных характеристик, как диаметр и число стенок [5, 26, 27]. В процессе изучения WS₂-НТ [22, 27] использовали различные методы моделирования структуры. В то же время наиболее мощный аппарат моделирования, квантово-химические расчеты, применимы лишь к весьма тонким (максимум трехстенным) нанотрубкам на основе халькогенидов переходных металлов [28–33]. Для моделирования многостенных нанотрубок (МСНТ), содержащих тысячи атомов в примитивной ячейке, применяются силовые поля (например, статьи [31, 34] авторов данной работы и ссылки в них).

В настоящей работе представлена методика калибровки силового поля с использованием многокритериальных генетических алгоритмов и получено новое силовое поле, описывающее взаимодействие атомов в кристаллических системах, нанослоях и нанотрубках на основе WS₂. При калибровке атомных потенциалов использовали как экспериментальные данные, так и результаты квантово-химических расчетов. Принципы создания силового поля описаны в следующем разделе.

В разделе “Результаты и обсуждение” описан процесс тестирования силового поля на одностенных (ОСНТ) и двустенных (ДСНТ) нанотрубках путем сравнения результатов молекулярно-механического (ММ) моделирования и квантово-химических (КХ) расчетов. В этом же разделе описаны результаты использования полученного силового поля для моделирования WS₂-НТ с числом стенок от 1 до 5 и внешним диаметром от 12 до 191 Å.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты были выполнены в рамках метода теории функционала плотности по методике, принятой в наших предыдущих работах [29, 30]. Для вычислений использовали

лицензионную компьютерную программу CRYSTAL17 [35, 36], в которой для построения базиса блоховских функций применяются гауссовы атомные орбитали. С целью передать взаимодействие между остоновыми и валентными электронами для атома S, а также остоновыми, валентными и субвалентными электронами для атома W использовали релятивистские псевдопотенциалы CRENL [37, 38].

Для проведения расчетов был выбран гибридный обменно-корреляционный функционал HSE06 [39]. Сканирование зоны Бриллюэна проводили посредством сеток Монкхорста–Пака [40], состоящих из 18 × 18 × 10, 18 × 18 и 18 k-точек для объемного кристалла, монослоя и нанотрубок WS₂ соответственно. Одноэлектронные уравнения решали итерационно до самосогласования по энергии с точностью 3 × 10⁻⁹ эВ.

Для воспроизведения ван-дер-ваальсовых взаимодействий между слоями в объемном кристалле, а также между стенками в многостенных нанотрубках в расчет включали дисперсионную поправку в приближении DFT-D2 [41].

Более детальное описание использованной методики приведено в работах [29, 30].

Выбор атомных потенциалов силового поля

Выбор функциональной зависимости для вкладов в потенциальную энергию является важнейшим этапом при создании силового поля. В данной работе мы остановились на потенциальной модели [31], предложенной нами ранее для моделирования многостенных нанотрубок на основе MoS₂. Эта модель содержит четыре типа потенциалов: 1) кулоновский, который выражается через эффективные заряды на атомах; 2) двухчастичный потенциал Морзе, отнесенный к короткодействующим взаимодействиям W–S и W–W; 3) потенциал Бункингема, передающий парные взаимодействия между атомами серы; 4) трехчастичный потенциал Стиллинджера–Вебера, который обеспечивает вклад тройных взаимодействий, связанных с валентными углами WSW. Все упомянутые потенциалы реализованы в свободно распространяемой программе GULP [42], предназначенной как для молекулярно-механического и молекулярно-динамического моделирования, так и для калибровки параметров потенциалов. Конкретный вид использованных потенциалов указан в работе [31], а также представлен в электронном виде в дополнительных материалах. Найденные значения эмпирических параметров даны в табл. S1. Там же результаты молекулярно-механических расчетов свойств калибровочных систем сопоставлены с их эталонными значениями (табл. S2 и S3). Данная потенциальная модель хорошо себя зарекомендовала [31] при моделировании структуры

и свойств объемных фаз, монослоев, одностенных и многостенных нанотрубок на основе MoS_2 .

Однако при тестировании указанной выше потенциальной модели выяснилось, что она неверно передает относительную энергию $2H$ - и $1T$ -фаз MoS_2 , заметно завышая стабильность последней. Это обстоятельство приводит к неверным результатам молекулярно-динамического моделирования нанотрубок при повышенных температурах. Для устранения указанного недостатка в данную потенциальную модель был введен дополнительный трехчастичный потенциал, который понижает относительную выгодность октаэдрической координации атома металла по отношению к тригонально-пирамидальной, реально наблюдаемой в слоях WS_2 . Данный потенциал заимствован из силового поля ESFF [43] и отражает угловую зависимость энергии для валентных углов, близких к 0° , 90° или 180° . В программе GULP [42] этот потенциал обозначен как Linear-three-body (LTB). В работе использовано следующее его представление:

$$V_3^{\text{LTB}} = k [1 + \cos(\theta)], \quad (1)$$

где θ – валентный угол SWS, а k – эмпирическая постоянная.

Методика калибровки параметров

В настоящей работе для калибровки параметров силового поля использована библиотека EZFF [44]. Данная библиотека предназначена для многокритериальной оптимизации силовых полей, но, что самое важное, не привязана к конкретной молекулярно-механической программе, а может использоваться GULP [42], RXMD [45] и т.д. Другим важным преимуществом этой библиотеки является то, что она распространяется свободно и имеет открытый исходный код, который, согласно лицензии, пользователь может редактировать. Данная библиотека написана на языке программирования Python3. Библиотека EZFF использует имплементацию генетических алгоритмов, реализованную в пакете Platypus [46].

Для визуализации результатов использовали библиотеки seaborn [47] и matplotlib [48]. Обработку и анализ полученных силовых полей проводили при помощи библиотек Pandas [49] и scikit-learn [50].

Для работы EZFF необходимо задать параметры генетического алгоритма, а именно число и размер поколений, величину мутации. Кроме того, необходимо указать файл-шаблон силового поля и файл с допустимыми диапазонами изменения параметров. Нужно также задать целевые функции, которые должны минимизироваться в ходе оптимизации, для этого следует явно задать модельные структуры и их физические свойства. Общая схема работы EZFF изображена на рис. 1.

Вместо того, чтобы минимизировать погрешность каждой характеристики рассматриваемых структур отдельно, было решено разбить их на группы. Всего было выделено пять групп: 1) длины векторов трансляции решеток, 2) углы между векторами трансляции решеток, 3) характеристики упругости (модуль Юнга, элементы тензора упругости и т.д.), 4) частоты фононов, 5) относительные значения полной энергии. Для каждой из групп расчет погрешностей осуществлялся функцией MAPE (Mean Absolute Percentage Error) по формуле:

$$\text{MAPE}(y, \hat{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{\max(\epsilon, |y_i|)}, \quad (2)$$

где \hat{y}_i – рассчитанное значение i -го параметра, y_i – его истинное значение, полученное экспериментально или рассчитанное теоретически, а ϵ – произвольное небольшое, но строго положительное число, необходимое, чтобы избежать сингулярности, когда $y_i = 0$.

Функция MAPE чувствительна к относительным ошибкам, и это ее свойство очень полезно при определении погрешностей частот колебаний, поскольку при уменьшении частоты ее вклад в суммарную погрешность будет увеличиваться.

В настоящей работе процесс оптимизации силового поля разбивался на несколько этапов:

- сканирование пространства параметров с целью примерного определения областей, в которых параметры потенциалов оптимальны;
- анализ полученных результатов, выделение оптимальных силовых полей и разбиение их на группы по принципу наибольшей схожести;
- продолжение оптимизации параметров силовых полей внутри каждой группы с учетом большего числа модельных систем.

Из всех полей, полученных по ходу оптимизации, выбирали 1% полей с наилучшими значениями целевых функций. Выбранные поля подвергались финальному этапу оптимизации методом градиентного спуска в программе GULP [42].

Несмотря на то что алгоритм EZFF не может решить главную задачу – создание наборов готовых силовых полей, данный подход помогает найти хорошие начальные приближения, наличие которых заметно упрощает работу по созданию поля, пригодного для моделирования наносистем.

Калибровочные системы

Набор калибровочных (обучающих) систем определяется объектами предполагаемого моделирования – многостенными нанотрубками на ос-

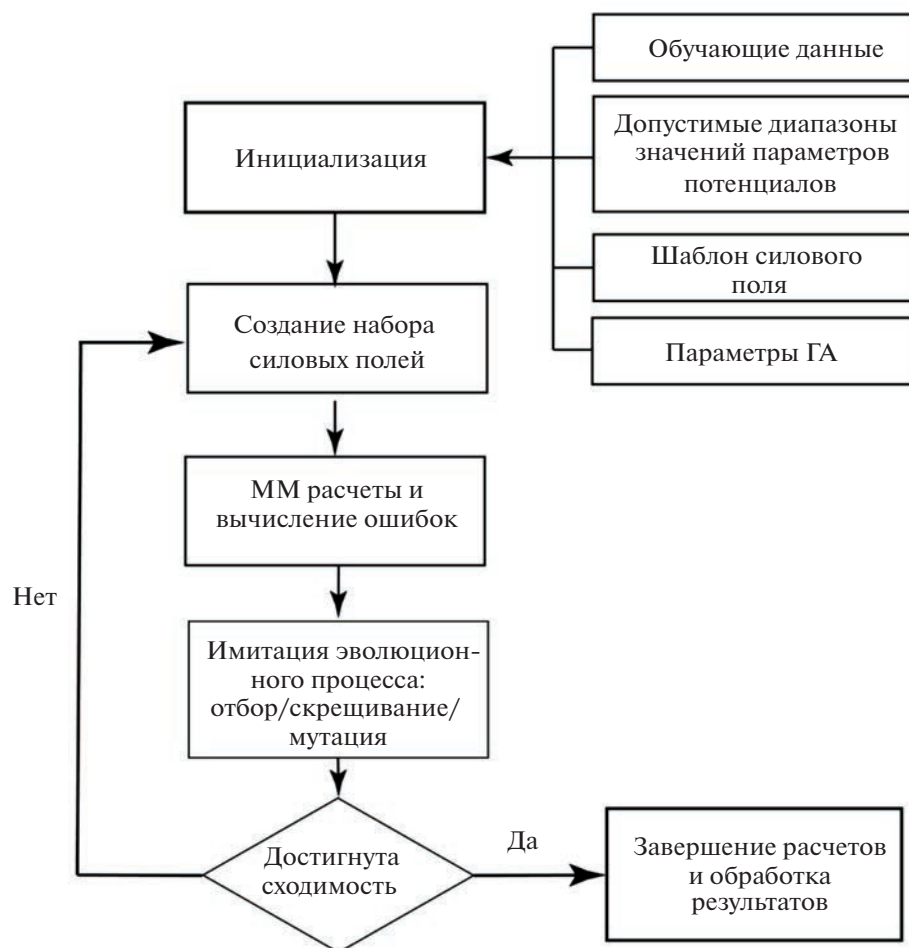


Рис. 1. Общая схема процесса оптимизации силового поля.

нове WS_2 . Очевидно, что большинство физических свойств нанотрубок потенциально содержится в свойствах исходных слоистых кристаллов, так как нанотрубки, по сути, воспроизводят ту же структуру, но в другой “свернутой” надмолекулярной геометрии. Поэтому в число эталонных структур были включены две стабильные фазы ($2H$ и $3R$) дисульфида вольфрама, а также его изолированные монослои. Кроме того, по указанным выше причинам к реальным фазам была добавлена гипотетическая $1T$ -фаза, в которой атом металла имеет октаэдрическую координацию. В набор эталонных свойств были включены постоянные решетки, координаты атомов, упругие постоянные, длины химических связей $W-S$ и величины валентных углов SWS , WSW , а также (ограниченные) наборы фононных частот в различных точках зоны Бриллюэна. Для большинства указанных величин были использованы экспериментальные значения. В тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствовали, использовали результаты квантово-химических расчетов (см. ниже).

Чтобы максимально корректно передать зависимость энергии взаимодействия стенок в многостенной трубке, в число калибровочных систем были добавлены шесть пар монослоев, расположенных друг от друга на разных расстояниях и с различным относительным сдвигом и ориентацией, что соответствует разной упаковке слоев в объемных фазах $2H$ и $3R$ [51]. Кроме того, были включены две нанотрубки с небольшими диаметрами: одна – типа “кресло” (6, 6), а другая – типа “зигзаг” (12, 0). Для указанных систем эталонными величинами выступали постоянные решетки и положения атомов, найденные квантово-химически. Для нанотрубок были дополнительно рассчитаны и включены первые шесть частот в центре зоны Бриллюэна для того, чтобы гарантировать отсутствие мнимых частот и правильно передать самые низкие частоты.

Для всех указанных выше калибровочных систем в число эталонных свойств входила их (потенциальная) энергия образования из объемной фазы $2H$, рассчитанная квантово-химически.

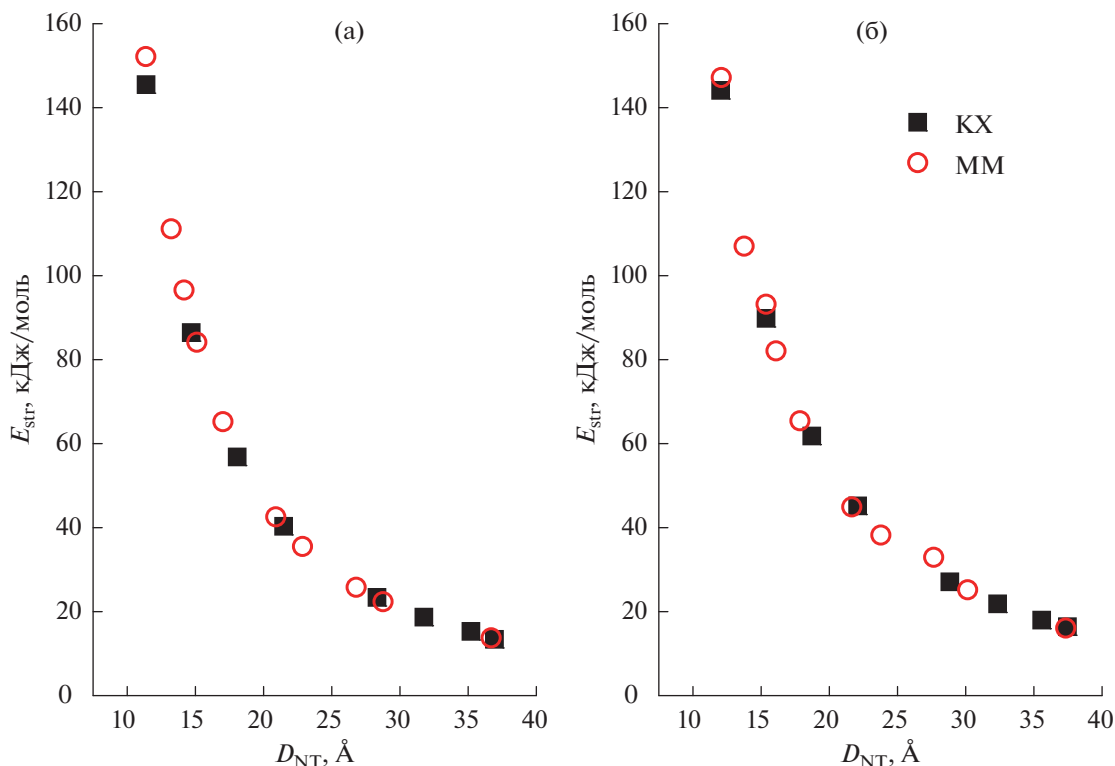


Рис. 2. Зависимости энергии сворачивания одностенных нанотрубок WS_2 от среднего диаметра: а – трубки типа “кресло”; б – трубки типа “зигзаг”. Обозначения: ММ – результаты расчетов с помощью силового поля; КХ – результаты квантово-химических расчетов.

Окончательные значения эмпирических параметров приведены в дополнительных материалах. Там же указаны средние отклонения от эталонных величин, соответствующие полученной параметризации рассматриваемого силового поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование предложенного силового поля

Разработанное силовое поле было протестировано на одностенных и двустенных нанотрубках, которые предварительно были рассчитаны при помощи квантово-химического метода, описанного в предыдущем разделе.

Энергетическая стабильность нанотрубок традиционно оценивается по величине энергии сворачивания (E_{str}), которая вычисляется относительно энергии монослоя:

$$E_{str} = E_{NT}/N_{NT} - E_{mono}/N_{mono}, \quad (3)$$

где E_{NT} и E_{mono} – полные энергии НТ и монослоя, рассчитанные на одну элементарную ячейку. Величины N_{NT} и N_{mono} ($=1$) составляют соответствующие числа формульных единиц.

Зависимости величин энергий сворачивания от средних диаметров нанотрубок, вычисленные посредством силового поля, сопоставлены с ана-

логичными зависимостями, полученными квантово-химическим методом, на рис. 2. При этом рассмотрены ахиральные нанотрубки типа “кресло” и “зигзаг” с диаметром в интервале 10–40 Å. Средний диаметр нанотрубок D_{NT} вычисляли как сумму (средних) радиусов цилиндров, соответствующих положениям центров атомов серы на внутренней и внешней оболочках. Как видно из рис. 2, согласие между молекулярно-механическими и квантово-химическими величинами достаточно хорошее: абсолютная ошибка составляет 3–5 кДж/моль.

Для подтверждения применимости силового поля при моделировании многостенных нанотрубок двустенные ахиральные нанотрубки с внешним диаметром в интервале 30–40 Å были рассчитаны как квантово-химически, так и в рамках силового поля. Оптимизировали геометрию двустенных трубок типа “кресло” ($(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$) и “зигзаг” ($(n_1, 0)@(n_2, 0)$). Начальные структуры трубок создавали объединением двух одностенных нанотрубок одинакового типа хиральности и разных средних диаметров D_{n_2} и D_{n_1} с ограничением, чтобы исходный интервал между стенками $\Delta R_{NT} = (D_{n_2} - D_{n_1})/2$ составлял от 5 до 7 Å. Одновременно индексы хиральности n_1 и n_2 выбирали

Таблица 1. Энергия связывания (E_{bind}), энергия образования относительно монослоя (E_{str}), энергия образования относительно объемного кристалла (E_{form}) и межстенное расстояние (ΔR_{NT}) для двустенных нанотрубок типа “кресло” (n, n) и “зигзаг” ($n, 0$). Результаты квантово-химических (КХ) и молекулярно-механических (ММ) расчетов

Хиральность	Δn	E_{bind} , кДж/моль		E_{str} , кДж/моль		E_{form} , кДж/моль		ΔR_{NT} , Å	
		КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ
(n, n)	–	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ
(12, 12)@(18, 18)	6	–2.7	–5.7	24.6	25.5	47.2	49.7	6.0	5.9
(14, 14)@(21, 21)	7	–8.1	–10.4	12.0	13.2	34.5	37.4	6.3	6.1
(12, 12)@(20, 20)	8	–8.2	–9.6	16.5	18.5	39.1	42.8	6.6	6.3
(12, 12)@(21, 21)	9	–4.2	–7.1	19.0	19.8	41.5	44.1	7.3	7.4
($n, 0$)	–	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ
(11, 0)@(22, 0)	11	–2.8	–8.0	63.9	59.0	86.5	83.2	5.8	5.8
(12, 0)@(24, 0)	12	–8.0	–11.2	49.1	46.5	71.7	70.7	6.0	5.9
(13, 0)@(26, 0)	13	–9.0	–10.8	40.4	39.4	63.0	63.6	6.3	6.1
(14, 0)@(28, 0)	14	–7.5	–8.4	35.5	35.7	58.0	60.0	6.6	6.4

таким образом, чтобы при фиксированном межстенном расстоянии они имели максимально возможный общий делитель n . Такой выбор обеспечивает наибольшую симметрию двустенной трубки и, как следствие, снижает вычислительные затраты.

Как известно [29], одностенные ахиральные нанотрубки, свернутые из дисульфидов вольфрама, относятся к 4-му (типа “кресло”) или 8-му (типа “зигзаг”) семейству однопериодических групп, и у них отсутствует поворотная ось второго порядка, перпендикулярная оси трубки. Фактически это соответствует возможности двух различных ориентаций при упаковке монослоев в объемных фазах WS_2 . Поэтому расчеты двустенных трубок проводили в двух вариантах: $3R$ -упаковка и $2H$ -упаковка, которые соответствуют либо одинаковой, либо противоположной ориентации трубок, свернутых из одного и того же монослоя.

Для сравнения стабильности трубок с различным межстенным расстоянием была рассчитана энергия связывания E_{bind} , которая показывает выигрыш в энергии (на одну формульную единицу) при объединении двух ОСНТ в одну ДСНТ. Эта величина отражает вклад межстенных взаимодействий в энергию двустенной трубки и определяется следующим образом:

$$E_{\text{bind}} = (E_{\text{DWNT}} - E_{\text{SWNT}_1} - E_{\text{SWNT}_2}) / N_{\text{DWNT}}, \quad (4)$$

где E_{DWNT} , E_{SWNT_1} , E_{SWNT_2} – энергии ДСНТ и одностенных компонентов соответственно, отнесенные к одной трансляционной единице, а N_{DWNT} – число формульных единиц в элементарной ячейке ДСНТ. Помимо энергии связывания в число рассчитываемых величин для двустенных нанотрубок были включены энергия образования ДСНТ из объемного кристалла:

$$E_{\text{form}} \equiv E_{\text{form}}^{\text{bulk}} = E_{\text{DWNT}} / N_{\text{DWNT}} - E_{\text{bulk}} / N_{\text{bulk}}, \quad (5)$$

которая, возможно, является самым практически значимым критерием стабильности нанотрубок, а также энергия образования ДСНТ относительно монослоя:

$$E_{\text{str}} \equiv E_{\text{form}}^{\text{mono}} = E_{\text{DWNT}} / N_{\text{DWNT}} - E_{\text{mono}} / N_{\text{mono}}, \quad (6)$$

которую можно непосредственно сравнить с энергией сворачивания E_{str} для одностенных нанотрубок близкого диаметра. В формуле (5) E_{bulk} – это рассчитанная энергия одной элементарной ячейки наиболее стабильной кристаллической $2H$ -фазы WS_2 , содержащей N_{bulk} ($= 2$) формульных единиц.

В табл. 1 представлены перечисленные выше величины, полученные в результате квантово-химических и молекулярно-механических расчетов. Квантово-химические расчеты показали, что зависимость полной энергии двустенных нанотрубок от упаковки пренебрежимо мала (не превосходит 0.1 кДж/моль). Поэтому в табл. 1 представлены величины, полученные для трубок, оба компонента которых свернуты из монослоя в одной и той же ориентации. Согласие между квантово-химическими и молекулярно-механическими расчетами можно признать удовлетворительным. Для энергий образования различие между значениями, полученными с использованием обоих подходов, в среднем составляет 2 кДж/моль и не превышает 5 кДж/моль. Для энергий связывания средняя погрешность молекулярно-механических величин несколько больше (~ 3 кДж/моль).

Зависимость энергии связывания от межстенного расстояния показана на рис. 3. Как отмечалось ранее [28], исходное межстенное расстояние (расстояние между серединами стенок) ΔR_{NT} пря-

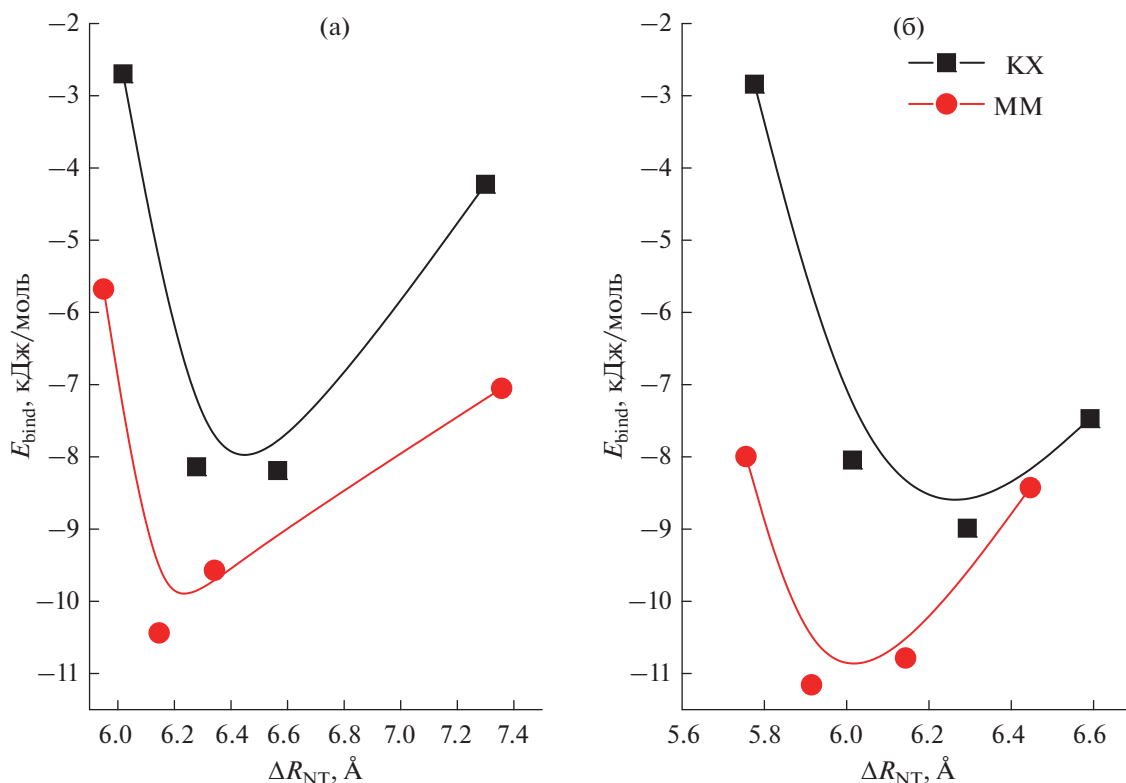


Рис. 3. Зависимости энергии связывания двустенных нанотрубок WS_2 от межстенного расстояния: а – трубки типа “кресло”; б – трубки типа “зигзаг”. Обозначения: ММ – результаты расчетов с помощью силового поля; КХ – результаты квантово-химических расчетов.

мо пропорционально $\Delta n_{NT} = n_2 - n_1$. Разности индексов хиральности Δn_{NT} рассмотренных двустенных нанотрубок были подобраны таким образом, чтобы передать предполагаемый минимум на указанной зависимости. Сравнение эмпирических и квантово-химических результатов показывает их качественное согласие. Следует отметить, что при большом межстенном расстоянии оба подхода приводят к искаженной (сплюснутой) форме внешней нанотрубки с уменьшением межстенного расстояния на одних участках соприкасающихся поверхностей и с увеличением на других. По данным квантово-химических расчетов, оптимальное расстояние между стенками в двустенных трубках типа “кресло” составляет 6.4 Å, что соответствует $\Delta n_{NT} = 7, 8$, а это же расстояние в трубках типа “зигзаг” равно 6.2 Å, что примерно соответствует $\Delta n_{NT} = 13$. Молекулярно-механические расчеты дают следующие величины: 6.2 Å ($\Delta n_{NT} = 7$) для ДСНТ “кресло” и 6.0 Å ($\Delta n_{NT} = 12, 13$) для ДСНТ “зигзаг”.

Расчеты многостенных нанотрубок

В работе [25] представлено электронно-микроскопическое изображение высокого разреше-

ния четырнадцатистенной нанотрубки WS_2 хиральности типа “зигзаг” с внешним диаметром 30 нм. Близкий диаметр имеют нанотрубки типа “зигзаг” с хиральностями около (300, 0). Для моделирования была выбрана серия нанотрубок с внешней стенкой хиральности (298, 0) и шагом хиральности $\Delta n_{NT} = 12$. Указанные параметры определяют следующую четырнадцатистенную нанотрубку (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0)@...@(286, 0)@(298, 0). На настоящем этапе работы выполнено моделирование внутренней части четырнадцатистенной НТ, образованной пятью одностенными нанотрубками от (142, 0) до (190, 0). Рассмотрена последовательность нанотрубок от двустенной (142, 0)@(154, 0) до пятистенной (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0). Наибольшая пятистенная трубка типа “зигзаг” содержит 4980 атомов в элементарной ячейке (рис. S1). Для сопоставления свойств нанотрубок с разным типом хиральности была рассчитана пятистенная НТ типа “кресло” с близким внешним диаметром и $\Delta n_{NT} = 7$: (82, 82)@(89, 89)@(96, 96)@(103, 103)@(110, 110). Элементарная ячейка этой нанотрубки содержит 2890 атомов (рис. S2). Как и в случае с пятистенной НТ типа “зигзаг”, был рассмотрен соответствующий набор одностенных и многостенных нанотрубок, связанный с пяти-

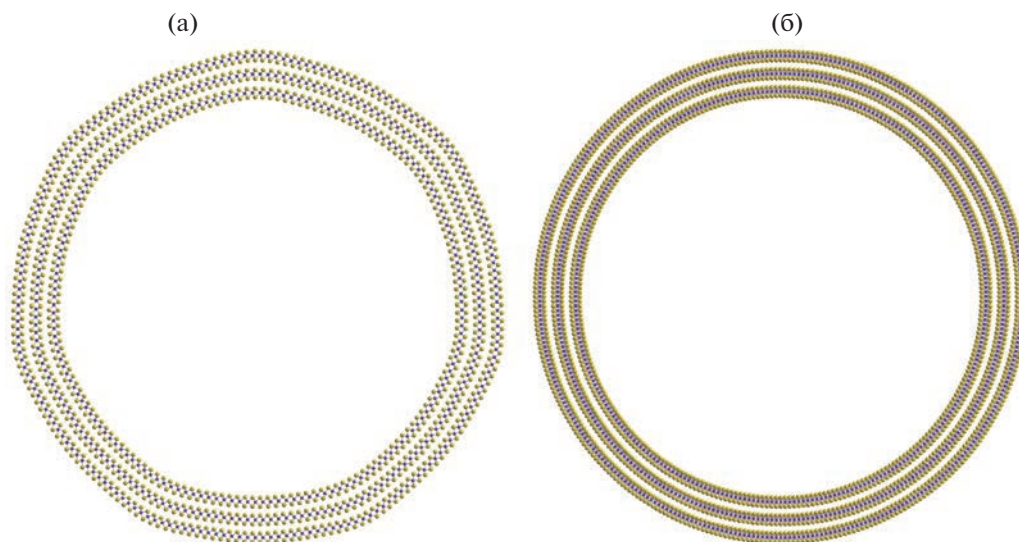


Рис. 4. Поперечное сечение трехстенных нанотрубок: а – типа “кресло” $(82, 82)@(89, 89)@(96, 96)$, б – типа “зигзаг” $(142, 0)@(154, 0)@(166, 0)$. Структура оптимизирована методом молекулярной механики. Светлые сферы – атомы S; темные сферы – атомы W.

стенной НТ типа “кресло”. Диаметры рассмотренных нанотрубок хиральности типа “кресло” близки по величине к диаметрам соответствующих нанотрубок хиральности типа “зигзаг”.

На рис. 4 показаны поперечные сечения трехстенных нанотрубок обоих типов хиральности с оптимизированными структурами. Видно, что НТ типа “зигзаг” имеет в сечении форму окружности, а НТ типа “кресло” приобретает граненую форму. Аналогичную форму имеют все стенки нанотрубок типа “кресло”, начиная с двустенных. Такое поведение многостенных нанотрубок наблюдалось ранее для целого ряда объектов, исследованных нами как квантово-химически, так и молекулярно-механически с использованием силовых полей. Граненая форма двустенных и трехстенных нанотрубок хиральности типа “кресло” на основе халькогенидов различных металлов (например, In_2Te [28] и SnS_2 [52]) обнаружена при проведении квантово-химических расчетов. Такой же результат показало моделирование с использованием силовых полей многостенных нанотрубок на основе MoS_2 [31], GaS , GaTe и Ga_2Te [34].

Зависимости энергий связывания (уравнение (4)), сворачивания (уравнение (6)) и образования (уравнение (5)) от числа стенок рассмотренных нанотрубок приведены на рис. 5. Приведенные графики показывают, что уже двустенные нанотрубки оказываются стабильными относительно монослоя. Настоящий результат согласуется с выводами, полученными ранее в работе [53], и подтверждает их. При этом многостенные нанотрубки WS_2 хиральности типа “зигзаг” ста-

бильнее нанотрубок хиральности типа “кресло”, и относительная выгодность нанотрубок типа “зигзаг” нарастает с увеличением числа стенок. Энергия образования многостенных нанотрубок из объемной фазы положительна и с ростом числа стенок, естественно, стремится к нулю.

Важным структурным параметром многостенных нанотрубок является межстенное расстояние. Этот параметр экспериментально измеряется и может служить одним из критериев работоспособности силового поля и качества моделирования. В табл. 2 показаны межстенные расстояния для исследованных многостенных нанотрубок. По данным нашего моделирования, межстенные расстояния оказываются максимальными для самых тонких внутренних нанотрубок-стенок, уменьшаясь по мере роста их диаметров, но вновь возрастают во внешних частях многостенных нанотрубок. При этом все межстенные расстояния больше, чем расстояние между слоями объемного кристалла (6.162 \AA) [51]. В работе [25] экспериментально обнаружено изменение межстенного расстояния в многостенной нанотрубке (30 стенок, внешний диаметр 500 \AA) в зависимости от расположения стенок в середине, на внутреннем или внешнем крае нанотрубки. Однако приведенные значения [25] межстенных расстояний весьма велики: от 6.84 до 6.41 \AA . По нашим данным, средние межстенные расстояния в нанотрубках типа “зигзаг” составляют 6.20 \AA , в нанотрубках типа “кресло” – 6.25 \AA . Наши величины почти совпадают с результатами измерений в работе [20], где в зависимости от метода синтеза нанотрубок их средние межстенные расстояния равны 6.214 \AA (метод I) и 6.242 \AA (метод II).

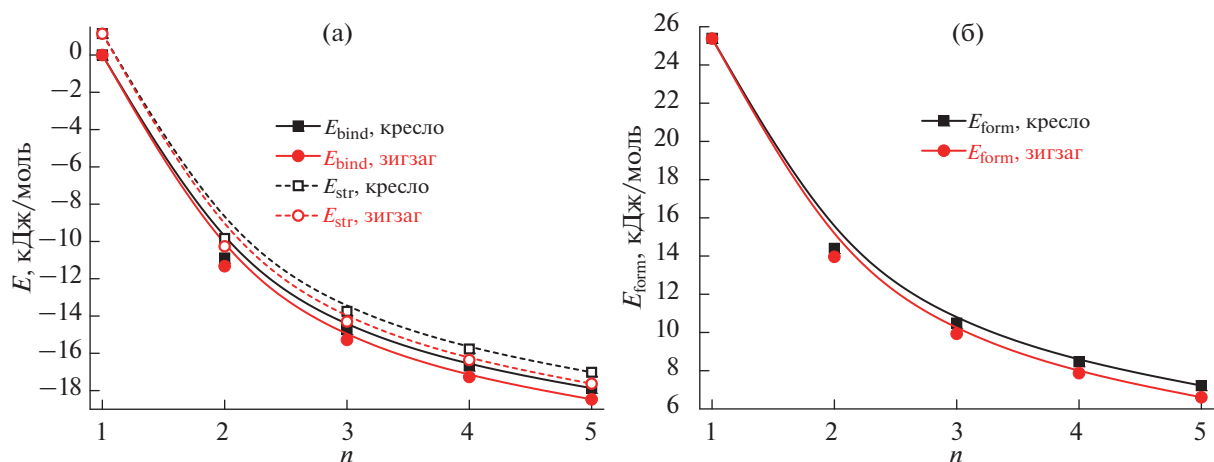


Рис. 5. Зависимости энергии связывания (E_{bind}), энергии образования из монослоя (E_{str}) (а), а также энергии образования из объемного кристалла (E_{form}) (б) от числа стенок в многостенных нанотрубках WS_2 . Представлены данные для нанотрубок хиральностей “кресло” и “зигзаг”, полученные методом молекулярной механики.

Диаметр одностенной НТ изменяется, когда НТ становится одной из стенок многостенной НТ. В табл. 3 приведены диаметры одностенных нанотрубок и их же диаметры в случае, когда эти НТ входят в состав многостенных нанотрубок. Согласно нашим расчетам, одностенные нано-

трубки, входящие во внутреннюю часть многостенной нанотрубки, сжимаются. В середине многостенной нанотрубки изменения диаметров невелики, но по мере приближения к внешней поверхности диаметры стенок начинают превышать диаметры “свободных” НТ. Следует отметить, что эти изменения диаметров весьма малы и составляют десятые доли процента: 0.4–0.6%. Тем не менее современные экспериментальные методы позволяют измерять диаметр нанотрубок до десятых долей ангстрема (см. работы [22, 24]), и, следовательно, обсуждаемые изменения диаметров действительно могут быть обнаружены.

Таблица 2. Межстенные расстояния (ΔR_{NT}), в пятистенных нанотрубках хиральностей типа “кресло” (82, 82)@(89, 89)@(96, 96)@(103, 103)@(110, 110) и “зигзаг” (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0)

Номера стенок для межстенного расстояния	ΔR_{NT} , Å	
	“кресло”	“зигзаг”
1-2	6.26	6.21
2-3	6.24	6.20
3-4	6.24	6.19
4-5	6.24	6.20
Средние значения	6.25	6.20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика создания силового поля для моделирования наносистем, которая была успешно применена для калибровки атомных потенциалов, описывающих взаимодействия в объемных фазах, нанослоях и нанотрубках на основе WS_2 .

Таблица 3. Средний диаметр (D_{NT}) одностенных нанотрубок в свободном виде и после вхождения в состав пятистенных нанотрубок

Номер стенки	“Кресло”			“Зигзаг”		
	хиральность	D_{NT} , Å		хиральность	D_{NT} , Å	
		одиночная НТ	стенка в МСНТ		одиночная НТ	стенка в МСНТ
1	(82, 82)	142.9	142.1	(142, 0)	143.0	142.2
2	(89, 89)	155.1	154.6	(154, 0)	155.0	154.7
3	(96, 96)	167.2	167.1	(166, 0)	167.1	167.1
4	(103, 103)	179.4	179.6	(178, 0)	179.1	179.4
5	(110, 110)	191.6	192.1	(190, 0)	191.1	191.8

С помощью разработанного силового поля впервые рассчитаны структура и устойчивость нанотрубок в рядах от одностенных до пятистенных с хиральностями типа “кресло” и “зигзаг”. Пятистенные нанотрубки обоих типов имеют близкие внутренние (142 Å) и внешние (192 Å) диаметры. Межстенные расстояния многостенных нанотрубок, полученные в процессе моделирования, хорошо совпадают с результатами недавних измерений этих параметров. Нанотрубки типа “зигзаг” имеют меньшие энергии связывания, сворачивания и образования, чем соответствующие энергии нанотрубок типа “кресло” и, следовательно, более стабильны. Возможно, это связано с тем, что межстенное взаимодействие в трубках типа “зигзаг” больше, чем межстенное взаимодействие в трубках типа “кресло”. По этой же причине нанотрубки типа “зигзаг” имеют цилиндрическое строение с плотной упаковкой стенок, а нанотрубки типа “кресло” – структуру “граненого” цилиндра с более рыхлой упаковкой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Ресурсному центру “Вычислительный центр СПбГУ” за предоставленные вычислительные ресурсы и помощь в проведении высокопроизводительных расчетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научно-го проекта № 23-23-00040, <https://rscf.ru/project/23-23-00040/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Табл. S1. Параметры силового поля SWMBL-C.

Табл. S2. Сравнение свойств объемных фаз 2H и 3R, монослоя и нанотрубок (12, 12), (6, 6) WS₂, измеренных экспериментально или рассчитанных квантово-химически с результатами моделирования методом молекулярной механики.

Табл. S3. Сравнение частот фононов (см⁻¹) в точке Г зоны Бриллюэна для кристалла 2H-WS₂, измеренных экспериментально и рассчитанных квантово-химически, с результатами моделирования методом молекулярной механики.

Рис. S1. Поперечное сечение оптимизированной структуры пятистенной НТ WS₂ (82, 82)@(89, 89)@(96, 96)@(103, 103)@(110, 110) типа кресло. Желтые сферы – атомы S; синие сферы – атомы W.

Рис. S2. Поперечное сечение оптимизированной структуры пятистенной НТ WS₂ (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0) типа зигзаг. Желтые сферы – атомы S; синие сферы – атомы W.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Musfeldt J.L., Iwasa Y., Tenne R.* // *Physics Today*. 2020. V. 73. № 8. P. 42. <https://doi.org/10.1063/PT.3.4547>
2. *Kawai H., Sugahara M., Okada R. et al.* // *Appl. Phys. Express*. 2017. V. 10. № 5. P. 015001. <https://doi.org/10.7567/APEX.10.015001>
3. *Kim B., Park N., Kim J.* // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 3237. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31018-8>
4. *O’Neal K.R., Cherian J.G., Zak A. et al.* // *Nano Lett.* 2016. V. 16. P. 993. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03996>
5. *Sinha S.S., Zak A., Rosentsvieg R. et al.* // *Small*. 2020. V. 16. № 4. P. 1904390. <https://doi.org/10.1002/sml.201904390>
6. *Nagapriya K.S., Goldbart O., Kaplan-Ashiri I. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 195501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.195501>
7. *Levi R., Bitton O., Leitun G. et al.* // *Nano Lett.* 2013. V. 13. P. 3736. <https://doi.org/10.1021/nl401675k>
8. *Sugahara M., Kawai H., Yomogida Y. et al.* // *Appl. Phys. Express*. 2016. V. 9. P. 075001. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.075001>
9. *Qin F., Shi W., Ideue T. et al.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 14465. <https://doi.org/10.1038/ncomms14465>
10. *Zhang C.Y., Wang S., Yang L.J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 243101. <https://doi.org/10.1063/1.4729144>
11. *Zhang Y.J., Onga M., Qin F. et al.* // *2D Mater.* 2018. V. 5. P. 035002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aab670>
12. *Divon Y., Levi R., Garel J. et al.* // *Nano Lett.* 2017. V. 17. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03012>
13. *Maharaj D., Bhushan B.* // *Tribol Lett.* 2013. V. 49. № 2. P. 323. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-0071-0>
14. *Reddy C.S., Zak A., Zussman E.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 16086. <https://doi.org/10.1039/C1JM12700D>
15. *Zohar E., Baruch S., Shneider M.H. et al.* // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011. V. 25. P. 1603. <https://doi.org/10.1163/016942410X524138>
16. *Otorgust G., Dodiuk H., Kenig S., Tenne R.* // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 89. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.027>

17. *Yadgarov L., Višić B., Abir T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 20812.
<https://doi.org/10.1039/c8cp02245c>
18. *Rahman Md.A., Yomogida Y., Nagano M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2021. V. 60. P. 100902.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac2013>
19. *Shen G., Yan Y., Hong K.* // Mater. Lett. 2022. V. 319. P. 132303.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132303>
20. *Sinha S.S., Yadgarov L., Aliev S.B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 6324.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10784>
21. *Yomogida Y., Miyata Y., Yanagi K.* // Appl. Phys. Express. 2019. V. 12. P. 085001.
<https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2acb>
22. *Bar Sadan M., Houben L., Enyashin A.N. et al.* // PNAS. 2008. V. 105. № 41. P. 15643.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0805407105>
23. *Deniz H., Qin L.-C.* // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 552. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.09.041>
24. *Chen Y., Deniz H., Qin L.-C.* // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 7124.
<https://doi.org/10.1039/c7nr01688c>
25. *Krause M., Mücklich A., Zak A. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. № 11. P. 2716.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201100076>
26. *Seifert G., Terrones H., Terrones M. et al.* // Solid State Commun. 2000. V. 114. № 5. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00047-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00047-8)
27. *Ghorbani-Asl M., Zibouche N., Wahiduzzaman M. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 2961.
<https://doi.org/10.1038/srep02961>
28. *Бандура А.В., Куруч Д.Д., Лукьянов С.И., Эварестов Р.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1795.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260116X>
29. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Porsev V.V., Kovalenko A.V.* // J. Comput. Chem. 2017. V. 38. P. 2581.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24916>
30. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V. et al.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. P. 115028.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadf00>
31. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Kuruch D.D., Evarestov R.A.* // Physica E. 2020. V. 124. P. 114183.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114183>
32. *Piskunov S., Lisovski O., Zhukovskii Y.F. et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 1434.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03121>
33. *Talla J.A., Al-Khaza'leh Kh., Omar N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1025.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070178>
34. *Lukyanov S.I., Bandura A.V., Evarestov R.A. et al.* // Physica E. 2021. V. 133. P. 114779.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114779>
35. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 4. P. e1360.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
36. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* // CRYSTAL17 User's Manual. University of Turin. Torino, 2018.
37. *Pacios L.F., Christiansen P.A.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 2664.
<https://doi.org/10.1063/1.448263>
38. *Ross R.B., Powers J.M., Atashroo T. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 6654.
<https://doi.org/10.1063/1.458934>
39. *Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 8207.
<https://doi.org/10.1063/1.1564060>
40. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
41. *Grimme S.* // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1787.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
42. *Gale J.D., Rohl A.L.* // Mol. Simulation. 2003. V. 29. № 5. P. 291.
<https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
43. *Shi S., Yan L., Yang Y. et al.* // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. P. 1059.
<https://doi.org/10.1002/jcc.10171>
44. *Krishnamoorthy A., Mishra A., Kamal D. et al.* // SoftwareX. 2021. V. 13. P. 100663.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2021.100663>
45. *Nomura K., Kalia R.K., Nakano A. et al.* // SoftwareX. 2020. V. 11. P. 100389.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.100389>
46. *Platypus* // <https://github.com/Project-Platypus/Platypus> (accessed May 23, 2023)
47. *Waskom M.L.* // J. Open Source Soft. 2021. V. 6. № 60. P. 3021.
<https://doi.org/10.21105/joss.03021>
48. *Hunter J.D.* // Comput. Sci. Eng. 2007. V. 9. № 3. P. 90.
<https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55>
49. The pandas development team. Zenodo 2023. pandas-dev/pandas: Pandas (v2.0.1).
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7857418>
50. *Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A. et al.* // J. Machine Learning Res. 2011. V. 12. P. 2825.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0490>
51. *Schutte W.J., De Boer J.L., Jellinek F.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 70. № 2. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90057-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90057-0)
52. *Bandura A.V., Evarestov R.A.* // Sur. Sci. 2015. V. 641. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.027>
53. *Seifert G., Köhler T., Tenne R.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 10. P. 2497.
<https://doi.org/10.1021/jp0131323>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

© 2023 г. А. В. Гуськов^а, *, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^а, А. В. Хорошилов^а, К. С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии на образце твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, синтезированном и охарактеризованном при помощи РФА, электронной микроскопии и химического анализа, выполнены измерения изобарной теплоемкости в интервале температур 2.4–1807 К и рассчитаны термодинамические функции. Определен вклад аномалии Шоттки в области 2.4–300 К.

Ключевые слова: двойной оксид гольмия-гафния, калориметрия, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X23601128, EDN: EРJMLZ

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный ряд твердых растворов $x\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$ ($x = 0-0.6$) образуется при взаимодействии сесквиоксида гольмия и диоксида гафния замещением иона Hf^{4+} в кубической флюоритоподобной ($Fm3m$) решетке $c\text{-HfO}_2$ ионом Ho^{3+} [1, 2]. Разница в зарядах ионов металлов компенсируется появлением вакансий кислорода с сохранением структурного типа. Центром этого твердого раствора на основе $c\text{-HfO}_2$ следует считать состав $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, где соотношение металлов составляет 1 : 1. Стехиометрическое соотношение металлов способствует упорядочению структуры, что подтверждается образованием соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора в случае “легких” лантаноидов ($\text{Ln}=\text{La} \dots \text{Tb}$) при соблюдении необходимого для образования пирохлоров условия: $\text{Ln}^{3+}/\text{Hf}^{4+} > 1.45-1.46$ [3]. Для “тяжелых” лантаноидов ($\text{Dy} \dots \text{Lu}$) это соотношение не соблюдается в результате лантаноидного сжатия и превращения твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в соединения $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора не происходит [1, 2]. Диаграмма состояния системы $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ниже температур 2200 К практически не исследована из-за низкой скорости диффузии компонентов, однако существует предположение о возможном распаде твердого раствора на диоксид гафния и так называемую δ -фазу – соединение $\text{Ho}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ – по аналогии с данными, полученными в результате длительных отжига (~700 К в течение 4500–5000 ч) твердых растворов в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [4] и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-$

HfO_2 [5]. Вопросы распада твердых растворов, а также высокотемпературной коррозионной стойкости в агрессивных средах [6, 7] имеют важное значение, так как наиболее перспективным направлением практического применения двойных оксидов лантаноидов и гафния является разработка термобарьерных покрытий для газовых турбин [8–11] благодаря низкой теплопроводности и предполагаемому отсутствию структурных превращений вплоть до температуры плавления. Экспериментальное решение этих вопросов достаточно затратно и трудоемко, ограничить объем исследований можно применением математического моделирования [12, 13], однако в этом случае необходимо располагать надежными данными о термодинамических свойствах участвующих в фазовых процессах веществ: энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкостей, энтропиях и приращениях энтальпий в широком интервале температур.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 320–1300 К описана в работе [14] наряду с температурной зависимостью параметра кубической решетки, где также показано отсутствие структурных превращений при этих температурах, однако полного представления о термодинамических функциях двойного оксида гольмия-гафния на настоящий момент в литературе не найдено.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение теплоемкости твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 2–1800 К и расчет его термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения поставленной задачи методом обратного осаждения [15, 16] с обезвоживанием и окончательным отжигом в течение 4 ч при 1550°C синтезирован твердый раствор $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Подробное описание идентификации полученного образца методами РФА, электронной микроскопии и химического анализа содержится в работе [15]. Для измерений теплоемкости использовали методы релаксационной (2–35 К), адиабатической (6–340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–1800 К).

Релаксационная калориметрия. Измерения молярной теплоемкости образцов двойных гафнатов RE проводили на установке PPMS-9 (Physical Property Measurement System 9, Quantum Design Inc.) в интервале температур 2–35 К. Относительная неопределенность измерения теплоемкости в этом диапазоне температур составляет около 2–5% по данным [17, 18]. Для измерений удельной теплоемкости в основе системы PPMS применяется усовершенствованный релаксационный метод. Между тепловым резервуаром и образцом существует связь, посредством которой в данной системе устанавливается тепловое равновесие. При повышении температуры образца на величину ΔT по сравнению с температурой резервуара, а затем прекращения нагревания, внести запятую процесс изменения температуры образца с течением времени в системе “образец–резервуар” при реализации определенных условий, накладываемых на связь между элементами, может быть описан уравнением [18]:

$$\Delta T(\tau) = A_{\text{exp}}(-t/\tau_1) + B_{\text{exp}}(-t/\tau_2),$$

где A и B – свободные параметры, t – время, $\tau_1 = C/k$ – время релаксации в подсистеме образец–связь, определяемое теплопроводностью k и теплоемкостью образца C в этой подсистеме, τ_2 – время релаксации в подсистеме связь–резервуар.

При плохом термическом контакте между образцом и измерительной ячейкой, приводящем к разнице температур между ними, необходимо использовать модель с двумя τ , имитирующую эффект теплового потока между ячейкой и образцом, а также между шайбой и ячейкой, которая выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} C_{\text{platform}} dT_p/dt &= P(t) - k_w(T_p(t) - T_b) + \\ &+ k_g(T_s(t) - T_p(t)), \\ C_{\text{sample}} dT_s/dt &= -k_g(T_s(t) - T_p(t)), \end{aligned}$$

где C_{platform} – теплоемкость измерительной платформы, C_{sample} – теплоемкость образца, k_g – теплопроводность между ними с учетом смазки.

Анализ экспериментальных данных на основе приведенного уравнения называется моделью “два-тау”, эта модель положена в основу автоматиче-

ской обработки результатов системой PPMS [17]. Для определения погрешностей измерения методом релаксационной калориметрии выполнены измерения теплоемкости меди особой чистоты и показано, что в интервале температур 2–35 К отклонение от стандартной величины теплоемкости меди не превышает 1.5%. Для проведения измерений порошки исследуемых оксидов прессовали в таблетки диаметром 3.0 мм и массой 10–20 мг, отжигали при 1500°C для снятия напряжений и спекания, охлаждали в режиме выключенной печи. Предварительно проводили калибровку датчика измерительной платформы установки PPMS-9 по определению температуры, затем измерение теплоемкости платформы с нанесенной вакуумной смазкой ApiezonH для последующего приклеивания таблетки с целью обеспечения теплового контакта и ее неподвижности. После подготовительных манипуляций таблетку образца плотно приклеивали к платформе, помещали в установку и проводили измерения теплоемкости в автоматическом режиме с понижением температуры от 40 К в заданном количестве точек (обычно 30).

Адиабатическая калориметрия. Измерения теплоемкости проводили в автоматическом адиабатическом калориметре БКТ-3 с использованием жидкого гелия и азота в качестве криогенных жидкостей. Измеряемое вещество помещали в тонкостенную цилиндрическую титановую ампулу ($V_{\text{внутр}} \sim 1 \text{ см}^3$). Герметизацию контейнера выполняли в атмосфере гелия при давлении $\sim 50 \text{ кПа}$ с использованием индиевой прокладки. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ($R \sim 100 \text{ Ом}$), калиброванным во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90). Чувствительность термометрической схемы составляла $1 \times 10^{-3} \text{ К}$, абсолютная погрешность измерений температуры – $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ К}$. Конструкция и принцип работы калориметра описаны в работе [19]. Качество выполняемых измерений было проверено измерениями теплоемкости меди особой чистоты, синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах ($< 15 \text{ К}$) составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и равна 0.2% в области 40–350 К.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Термический анализ и измерение теплоемкости образцов в интервале 310–1800 К осуществляли на установке термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch [20]. Калибровку по температуре и чувствительности проводили измерением плавления стандартных образцов металлов в тиглях из платины-родия с крышкой и вкладышем из Al_2O_3 . По результатам калибровки, погрешность составила $\pm 0.3 \text{ К}$ по температуре и $\pm 0.2\%$ по

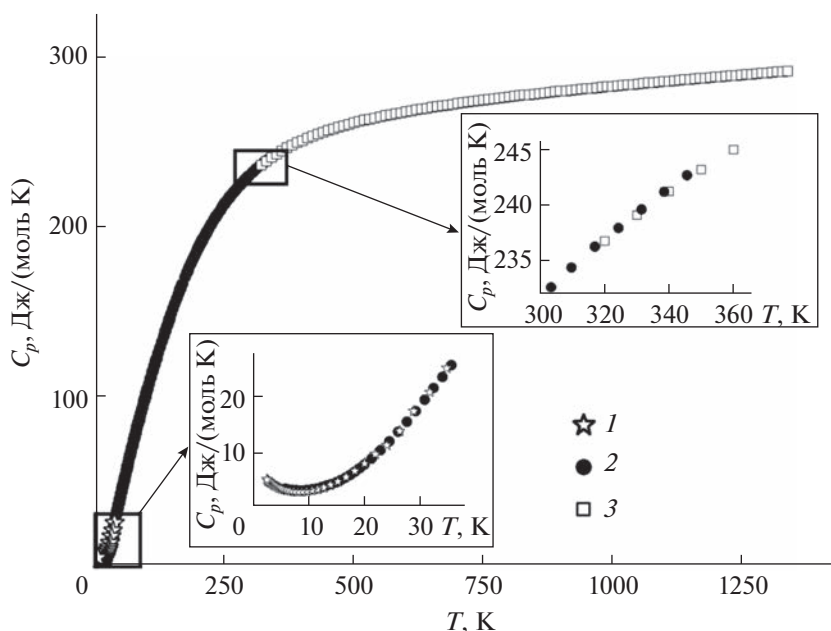


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) по данным: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической, 3 – дифференциальной сканирующей калориметрии. На врезках показана область самых низких температур (0–35 K) и интервал стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии (310–360 K).

энтальпии. Удельную теплоемкость определяли методом отношений по формуле:

$$C_p^* = \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{sample}}} \frac{\text{DSC}_{\text{sample}} - \text{DSC}_{\text{bas}}}{\text{DSC}_{\text{ref}} - \text{DSC}_{\text{bas}}} C_{p,\text{ref}}^*$$

где m_{ref} и m_{sample} – массы вещества сравнения (стандарта) и исследуемого образца; $\text{DSC}_{\text{sample}}$, DSC_{ref} и DSC_{bas} – сигнал ДСК при измерении исследуемого образца, образца сравнения и тигля без образца соответственно; $C_{p,\text{ref}}^*$ – удельная теплоемкость вещества сравнения. Расчет теплоемкости проводили с помощью программного обеспечения установки термического анализа. По результатам проверки прибора по теплоемкости сапфира, использованного в качестве вещества сравнения, погрешность измерений в основном не превышала 2.5% от справочных данных. Максимальную погрешность от 1.4 до 3.0% наблюдали в интервале измерений от 1300 (начало светимости образца) до 1800 K.

Математическая обработка результатов измерений теплоемкости заключалась в согласовании данных, полученных разными методами, и сглаживании экспериментальных точек. Сглаживание экспериментальных результатов проводили с помощью имеющегося программного обеспечения: в области самых низких температур (2–35 K) использовали полином $C_p = \sum_{i=1}^5 A_i T^i$, сглаживание результатов измерений при более высоких

температурах (15–1800 K) осуществляли с помощью программы CpFit [21, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный для измерений порошкообразный $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, по результатам рентгенофазового анализа, имел структурный тип дефектного флюорита ($Fm3m$), не содержал посторонних фаз и был хорошо закристаллизован, что подтверждается оценкой размеров областей когерентного рассеяния по Дебаю–Шереру и растровой электронной микроскопией. Образец не является наноразмерным и не требует внесения поправок в полученные результаты на размерный фактор. Параметр $a = 5.198(7)$ Å твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ удовлетворительно совпадает с литературными данными. По результатам химического анализа образец содержит 50.20 ± 0.02 мол. % 2HfO_2 . Измерения теплоемкости твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ проводили методами релаксационной (в области температур 2.4–35.0 K, 30 точек), адиабатической (в интервале 5.6–345.7 K, 139 точек) и дифференциальной сканирующей калориметрии (при 317–1807 K, 150 точек), рис. 1 и табл. S1. Аномалий теплоемкости, свидетельствующих о протекании структурных превращений в температурном интервале 2.4–1807 K, не обнаружено.

Как видно из рис. 1, результаты, полученные релаксационной (1), адиабатической (2) и диффе-

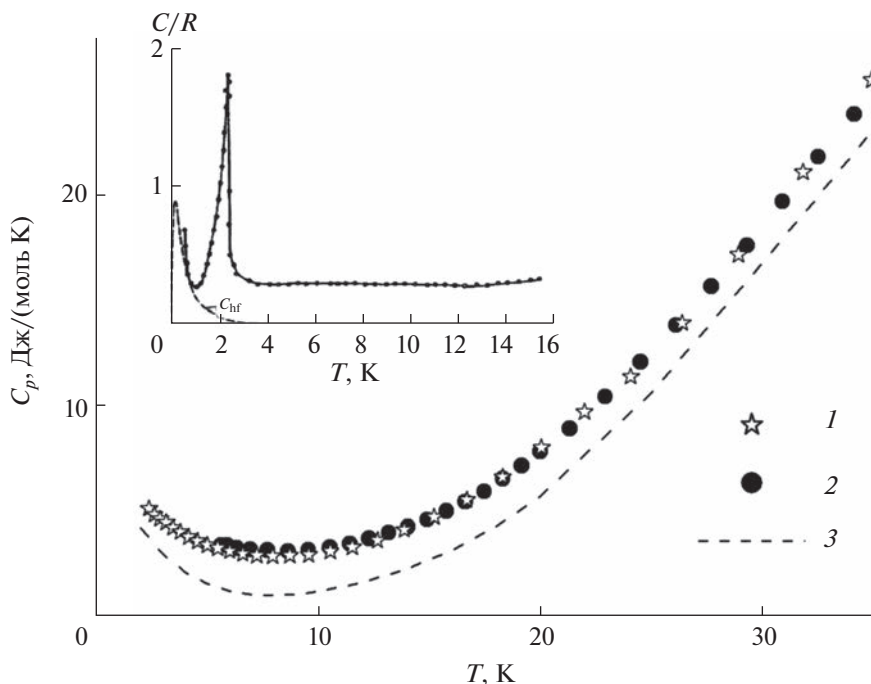


Рис. 2. Теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области самых низких температур по данным: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической калориметрии; 3 – теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [25]. На врезке представлена теплоемкость $\text{Ho}(\text{OH})_3$ с магнитной аномалией теплоемкости около 2 К из работы [24].

рениальной сканирующей калориметрией (3), удовлетворительно согласуются между собой.

В области гелиевых температур (рис. 2) наблюдается минимум на кривой теплоемкости при ~ 8 К. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту теплоемкости в результате магнитного упорядочения, максимум которого находится при температуре ниже возможностей нашего эксперимента. И, как можно предполагать по аналогии с другими соединениями гольмия, максимальных значений теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ достигает при $\sim 1\text{--}2$ К [23, 24]. Сравнение теплоемкостей $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и ближайшего более легкого соседа $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [25] показано на рис. 2. Несмотря на то, что ионный радиус гольмия меньше, чем у диспрозия, теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области гелиевых температур оказывается выше. Это следует объяснить наличием аномального вклада Шоттки. Действительно, в электронном спектре соединений Ho^{3+} присутствует энергетический уровень $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [26], соответствующий пологому максимуму аномалии Шоттки при ~ 8 К.

Это означает, что в области низких температур ($< 15\text{--}20$ К) величина теплоемкости $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ представляет собой сумму трех составляющих: решеточной, магнитной и заметного вклада аномалии Шоттки, также как и для $\text{Ho}(\text{OH})_3$ [23, 24], выделить индивидуальный вклад которых довольно проблематично. По этой причине требуются допол-

нительные измерения теплоемкости в области $0\text{--}2.5$ К. Поскольку удовлетворительно оценить суммарный вклад магнитного превращения и аномалии Шоттки в энтропию ниже 2.4 К не представляется возможным, расчеты термодинамических функций проводили от 2.0 К (табл. 1).

Энергетический уровень $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ не является единственным, подлежащим заселению по мере повышения температуры, и теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ при более высоких температурах (> 20 К) должна содержать значимый вклад аномалии Шоттки. Ее существование и общий вид можно определить элиминированием решеточной составляющей теплоемкости. Приблизительно это можно сделать, используя теплоемкость изоструктурного соединения $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [27], не содержащего неспаренных $4f$ -электронов и, соответственно, вклада аномалии Шоттки [23]. (Разность теплоемкостей при высоких температурах рассматривать не имеет смысла из-за более высоких погрешностей в экспериментальных значениях, полученных методом ДСК). Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ приведена на рис. 3. Помимо предполагаемой аномалии Шоттки с максимумом при ~ 8 К, в области более высоких температур наблюдается существование максимумов при ~ 60 и 200 К величиной 11.6 и 17.2 Дж/(моль К) соответственно.

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{No}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) без учета вклада накопленной до 2 К энтропии

T, K	$C_p(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$S(T) - S(2 \text{ К}), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H(T) - H(2 \text{ К}), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$
2	5.322	0	0	0
3	4.562	2.008	4.927	0.3658
4	3.973	3.236	9.182	0.9408
5	3.535	4.073	12.92	1.488
6	3.231	4.689	16.30	1.973
7	3.046	5.172	19.43	2.397
8	2.967	5.572	22.43	2.769
9	2.984	5.922	25.39	3.100
10	3.087	6.241	28.42	3.399
12	3.523	6.838	34.98	3.922
14	4.235	7.431	42.70	4.381
16	5.081	8.062	52.17	4.801
18	5.508	8.682	62.71	5.198
20	6.263	9.298	74.42	5.577
25	9.945	11.04	113.8	6.489
30	16.04	13.36	177.9	7.431
35	23.64	16.39	276.7	8.487
40	31.79	20.08	415.3	9.699
45	39.79	24.29	594.4	11.08
50	47.31	28.88	812.4	12.63
60	60.64	38.71	1354	16.15
70	72.20	48.95	2019	20.10
80	82.89	59.29	2795	24.35
90	93.32	69.66	3676	28.81
100	103.7	80.03	4661	33.41
110	114.1	90.40	5751	38.12
120	124.4	100.8	6943	42.91
130	134.4	111.1	8237	47.76
140	144.0	121.4	9629	52.66
150	153.1	131.7	11120	57.58
160	161.6	141.8	12690	62.53
170	169.7	151.9	14350	67.49
180	177.1	161.8	16080	72.46
190	184.0	171.6	17890	77.42
200	190.3	181.2	19760	82.36
210	196.2	190.6	21690	87.29
220	201.5	199.8	23680	92.20
230	206.5	208.9	25720	97.08
240	211.0	217.8	27810	101.9
250	215.2	226.5	29940	106.7
260	219.0	235.0	32110	111.5
270	222.6	243.3	34320	116.2
280	225.9	251.5	36561	120.9

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$S(T) - S(2 \text{ К}), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H(T) - H(2 \text{ К}), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$
290	228.9	259.5	38840	125.6
298.15	231.2	265.8	40710	129.3
300	231.7	267.3	41140	130.2
310	234.2	274.9	43470	134.7
320	236.6	282.4	45820	139.2
330	238.8	289.7	48200	143.6
340	240.9	296.9	50600	148.1
350	242.8	303.9	53020	152.4
400	250.6	336.8	65360	173.4
500	260.5	393.9	90970	212.0
600	266.6	442.0	117300	246.4
700	271.0	483.5	144200	277.4
800	274.7	519.9	171500	305.5
900	278.2	552.5	199200	331.1
1000	281.4	581.9	227200	354.8
1100	284.5	608.9	255500	376.7
1200	287.5	633.8	284100	397.1
1300	290.2	656.9	312900	416.2
1400	292.8	678.5	342100	434.2
1500	295.2	698.8	371500	451.1
1600	297.3	717.9	401100	467.2
1700	299.3	736.0	431000	482.5
1800	301.1	753.2	461000	497.1

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ может быть также описана уравнением Майера–Келли [28]:

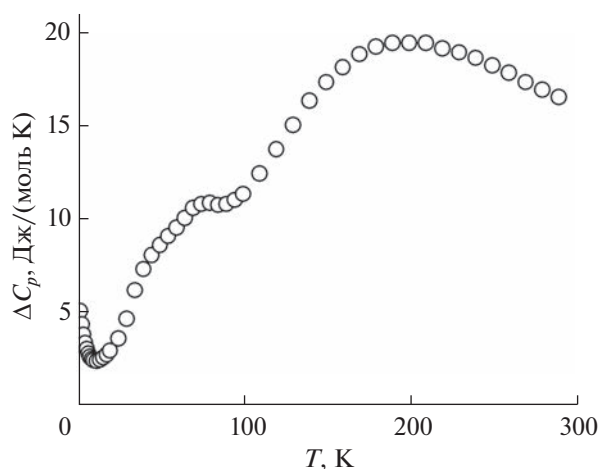


Рис. 3. Разность значений теплоемкости твердых растворов $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$.

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 264.03 + 0.02953623 T - 3349819.2/T^2, \quad R^2 = 0.9961.$$

В работе [14] для измерений высокотемпературной теплоемкости в интервале температур 320–1300 К использовали установку синхронного термического анализа DSC 404 F1 Jupiter® фирмы Netzsch и получили результат:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 266.06 + 0.02142541T - 3636182.6/T^2, \quad R^2 = 0.9999.$$

Сравнение полученных зависимостей показывает, что разность в результатах расчетов по этим уравнениям не превышает 2%, что ниже погрешностей калориметрических установок.

На рис. 4 приведено сравнение экспериментально измеренной теплоемкости твердого раствора (1) и рассчитанной (2) из теплоемкостей простых оксидов Ho_2O_3 [29] и HfO_2 [30]. Видно, что расчетные значения теплоемкости увеличиваются с ростом температуры намного сильнее экспериментальных значений и уже при температурах >900 К находятся за пределами погрешно-

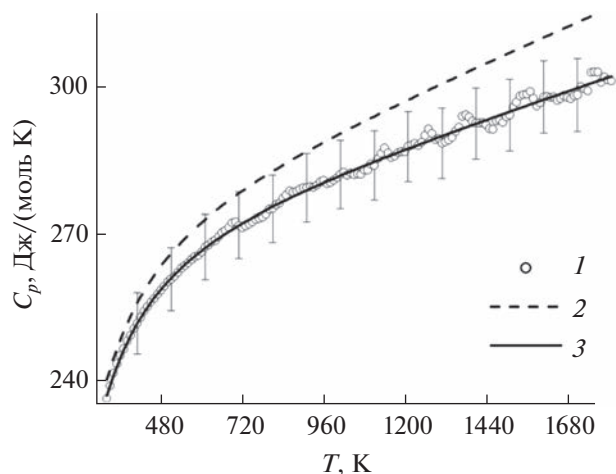


Рис. 4. Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по данным: 1 – настоящей работы, 2 – модельный расчет по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов Ho_2O_3 [29] и HfO_2 [30], 3 – сглаженные значения теплоемкости.

сти метода ДСК. Таким образом, использование расчетных значений теплоемкости может привести к ошибочным результатам, особенно в области высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На синтезированном и идентифицированном методами РФА, химического анализа и электронной микроскопии образце твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 2.4–1807 К, выполнено сглаживание и рассчитаны термодинамические функции в указанной области температур. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в области 2–300 К и показано наличие трех максимумов. Установлено, что использование модельного расчета теплоемкости $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ из простых оксидов по Нейману–Коппу дает завышенные значения. Структурных превращений во всем изученном интервале температур не найдено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601128>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2008.01.009>
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
4. *Trubelja M.F., Stubican V.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. *Duran P., Pascual C.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
6. *Poerschke D.L., Barth T.L., Levi C.G.* // Acta Mater. 2016. V. 120. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.077>
7. *Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
8. *Cao X.Q., Vassen R., Stoever D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00129-8)
9. *Mehboob G., Liu M.-J., Xu T., Hussain S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.20>
10. *Padture N.P.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
11. *Wu Z., Hong D., Zhong X., Niu Y. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 21133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.280>
12. *Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 5196. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
13. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
15. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
16. *Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18120218>
17. PPMS Physical Property Measurement System. Quantum Design. 2004.
18. *Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al.* // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369. [https://doi.org/10.1016/s0011-2275\(03\)00092-4](https://doi.org/10.1016/s0011-2275(03)00092-4)

19. *Мальшев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техн. exper. 1985. Т. 28. С. 195.
20. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/pribory-resheniya/differencialnaya-skaniruyushhaya-kalori-metriya-dsk-differencialnyj-termicheskij-analiz-dta/dsc-404-f1-pegasus>
21. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad*. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
22. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
23. *Westrum E.F., Jr.* // *J. Therm. Anal.* 1985. V 30. P. 1209.
24. *Catanese C.A., Meissner H.E.* // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 8. P. 2060.
<https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.B.8.2060>
25. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1230.
<https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>
26. *Chirico R.D., Boerio-Goates J., Westrum E.F., Jr.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. P. 1087.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(81\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(81)90007-0)
27. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н.* // Докл. РАН. Химия. Науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83. <https://doi.org/31857.S2686953521050083>
28. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
29. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A.et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2014. V. 43. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
30. *Pankratz L.B.* // *U.S. Bureau of Mines Bulletin*. 1982. V. 672. 509 p.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
ГЕКСААЛЮМИНАТОВ СОСТАВА $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ И $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

© 2023 г. П. Г. Гагарин^а, *, А. В. Гуськов^а, В. Н. Гуськов^а,
А. В. Хорошилов^а, М. А. Рюмин^а, К. С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Методами дифференциального термического, термогравиметрического и рентгенофазового анализа изучены процессы, протекающие при нагревании стехиометрической смеси гидроксидов лантана, самария, магния и алюминия, полученных методом обратного осаждения. Определены условия синтеза однофазных образцов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ структурного типа магнетоплюмбитов и измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 317–1817 К, показано отсутствие структурных превращений в этой области.

Ключевые слова: магнетоплюмбит, изобарная теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X23601062, EDN: EMEVDU

ВВЕДЕНИЕ

Гексаалюминаты магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для создания новых термобарьерных покрытий, поскольку они обладают комплексом необходимых теплофизических и механических свойств [1–5]. Покрытия из $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ устойчивы к спеканию при температурах до 1600°C [1]. Хотя теплопроводность $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ несколько выше, чем редкоземельных цирконатов [1, 7–11], они обладают хорошими механическими свойствами, такими как прочность на изгиб, вязкость разрушения и модуль упругости [1, 6–9]. Гексаалюминаты магния-РЗЭ имеют слоистую структуру, в которой чередуются блоки шпинели и оксидные слои [6]. Свойства $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ при тепловом расширении близки к свойствам оксида алюминия [5], что положительно сказывается на уменьшении внутренних напряжений между слоем оксида (ТГО), образовавшимся при термическом окислении промежуточного покрытия (Bondcoat), и слоем гексаалюмината магния-РЗЭ. В литературе имеются сведения о том, что при введении в состав гексаалюмината нескольких РЗЭ, которые внедряются в структуру магнетоплюмбита, а также ионов двух- и четырехвалентных металлов (Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+}) теплопроводность снижается, что продемонстрировано на примере $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

и $\text{Gd}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [1], а также $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_{11-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ [12].

В литературе описаны различные методы синтеза гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита, однако в основном используется спекание оксидов с промежуточной гомогенизацией и финальным отжигом при высоких температурах [13] и соосаждение из водных растворов с последующим отжигом [14].

Информация по изучению термических свойств и теплоемкости гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита в литературе нами не найдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов гексаалюминатов лантана-магния и самария-магния проводили хорошо известным методом обратного осаждения [15, 16]. Для этого готовили водные растворы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., 99.9 мас. %), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., РусХим) и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %, РЕАХИМ). Молярную концентрацию растворов предварительно определяли осаждением гидроксидов водным раствором аммиака с последующим осушением и отжигом при 1000°C. Исходные растворы со стехиометрическим соотношением металлов готовили взвешиванием, затем осаждали медленным прикапыванием в водный

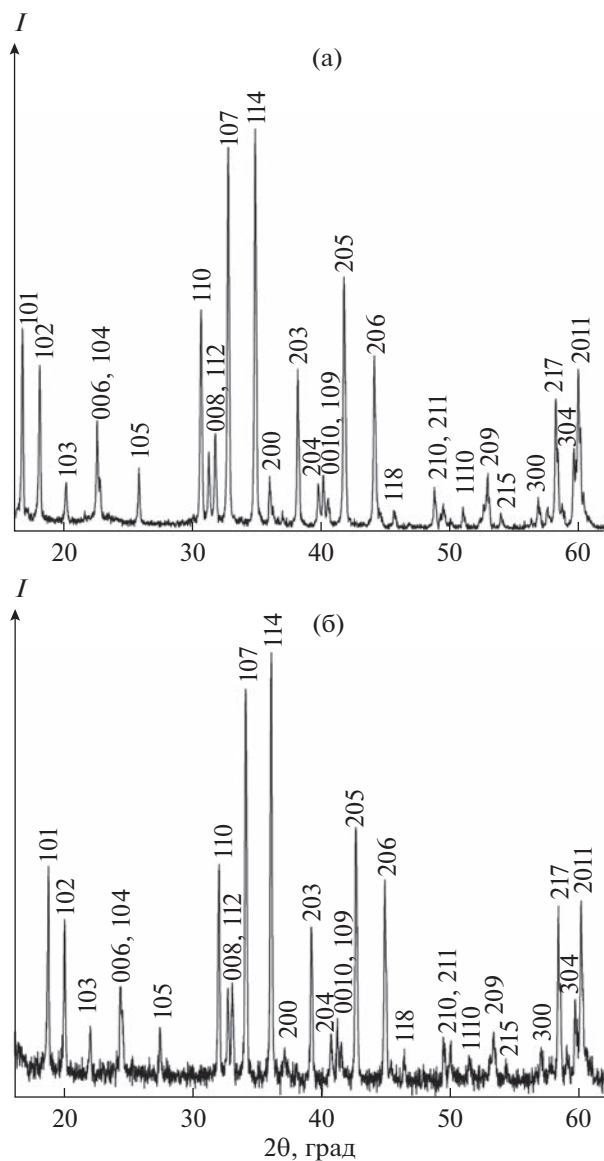


Рис. 1. Дифракционные отражения образцов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (а) и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (б) структурного типа $R63/mmc$, полученных после отжига при 1600°C .

раствор аммиака. Полученный осадок гидроксидов сушили и подвергали ступенчатому нагреву в соответствии с результатами анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Как было установлено, нагревание до 1500°C приводит к образованию смеси алюминатов и шпинелей. Однофазные гексаалюминаты лантана-магния и самария-магния образуются только после отжига исходной смеси при 1600°C в течение 6 ч.

Морфологию поверхности изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Amber GMH (Чехия) с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм. Ускоряющее

напряжение подбирали для каждого образца индивидуально в диапазоне от 2 до 10 кэВ. В качестве детектора использовали BSE (Backscattered Electrons)-детектор. Для определения состава поверхности использовали EDS-спектрометр при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Исследования термического поведения исходных смесей для синтеза гексаалюминатов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области температур от комнатной до 1500°C проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter и дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH (ЦКП ИОНХ РАН).

Термическое поведение с фиксацией потери массы исходных смесей для синтеза гексаалюминатов изучали от комнатной температуры до 1500°C в инертной атмосфере при скорости нагрева 20 град/мин (STA449F1 Jupiter), а без потери массы – со скоростью 10 град/мин до 1550°C (DSC 404 F1 Pegasus). Измерения теплоемкости проводили до 1817 К на установке DSC 404 F1 Pegasus методом отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью 10 град/мин. Перед измерениями проводили калибровку прибора по металлическим стандартам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Pd), соответствующую стандартам DIN 51007, ASTM E 967/DIN EN 10204-2.1. Предел допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры составлял до 3 К, удельной теплоты – до 3%, удельной теплоемкости – от 1 до 3.5%. Молекулярную массу гексаалюминатов рассчитывали с использованием величин из [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, изученные образцы $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ имеют структуру магнетоплюмбита с пр. гр. $R63/mmc$ (рис. 1). Параметры решеток этих гексаалюминатов приведены в табл. 1 в сравнении с данными из литературы.

После высокотемпературного отжига при 1600°C в течение 6 ч образцы имеют крупнозернистую поверхность (рис. 2). Образцы не являются наноразмерными и не требуют внесения поправок на размерность в данные по измерениям теплоемкости. Результаты определения элементного состава, полученные методом EDX, показали, что в пределах погрешностей эксперимента состав образцов соответствует стехиометрическому (табл. 2). Картирование поверхности образцов на распределение лантана, самария, магния и алюминия показало равномерность распределения элементов.

Таблица 1. Параметры решеток синтезированных образцов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в сравнении с литературными данными

Соединение	Кристаллографические параметры			Литература
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.5909(2)	21.974(1)	594.86(4)	Наст. работа [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25]
	5.595	22.01	596.69	
	5.5924	21.959	594.76	
	5.582	21.963	592.65	
	5.579	21.947	591.57	
	5.59	21.97	594.54	
	5.589	22.02	595.68	
	5.5893–5.6181	21.9038–21.9988	593.57–601.33	
	5.594	22.095	598.2	
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.590(1)	21.968(8)	594.49	Наст. работа [24] [26]
	5.5819(3)	21.868(1)	590.07(7)	
	5.572	21.981	591.1	
	5.582	21.85	589.63	

Таблица 2. Содержание элементов в изученных образцах, определенное методом EDX, ат. %

Соединение	RE (RE = La, Sm)	Mg	Al	O
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ *	3.76 ± 0.95	3.04 ± 0.22	34.34 ± 1.51	58.86 ± 2.44
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ **	3.64 ± 1.17	3.18 ± 0.85	32.00 ± 2.41	59.65 ± 3.76
$\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (теор.)	3.125	3.125	34.375	59.375

* Рассчитано из 22 измерений.

** Рассчитано из 13 измерений.

Процессы при нагревании исходных смесей

Последовательность процессов, протекающих при нагревании исходных смесей, полученных на начальных стадиях осаждения, изучали с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (DSC 404F1 Pegasus, Netzsch), синхронного термического (ДСК/ТГ) STA 449F1 Jupiter, Netzsch) и рентгенофазового анализа (РФА, BrukerD8 Advance). Массы изученных образцов, молекулярные массы и температурные интервалы исследования теплового поведения

приведены в табл. 3. Температурные зависимости тепловых потоков и изменения массы образцов для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ приведены на рис. 3. Сравнение результатов, полученных на разных калориметрах, показывает удовлетворительное согласие в последовательности тепловых эффектов и их параметров (табл. 4).

Первые три эндозффекта (рис. 3), лежащие в интервале температур 92–526°C, сопровождаются потерей массы и отвечают, по-видимому, удалению сорбированной воды и гидроксильных групп.

Таблица 3. Методические параметры ДСК-измерений образцов гексаалюминатов

Прибор	Масса образца, мг	Скорость сканирования, град/мин	Интервал измерений, °C
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (М.м. = 763.981 г/моль)			
STA 449F1 Jupiter	17.24	20	32–1542
DSC 404F1 Pegasus	21.71	10	40–1470
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (М.м. = 775.436 г/моль)			
STA 449F1 Jupiter	9.02	20	32–1547
DSC 404F1 Pegasus	25.81	10	40–1470

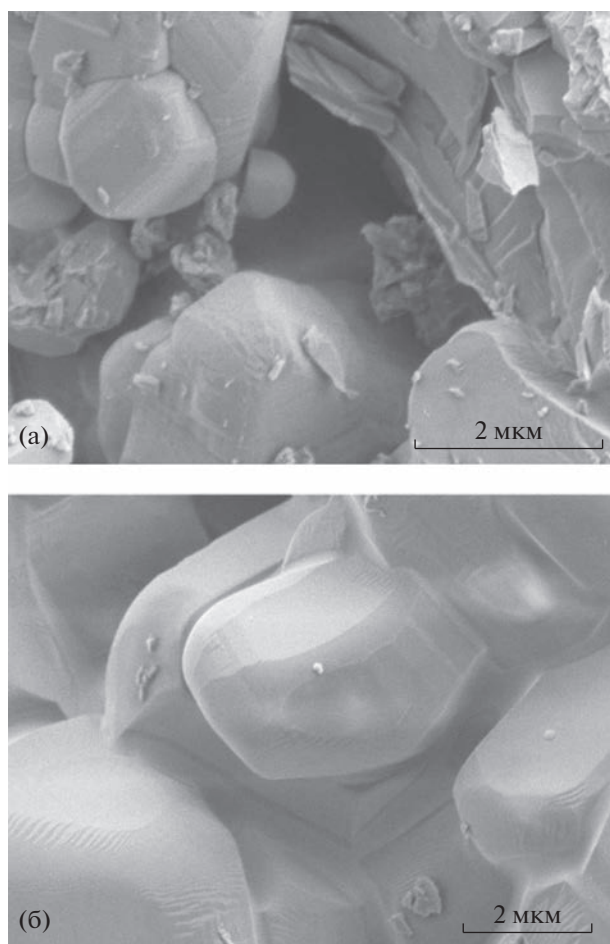


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (а) и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (б).

Экзоэффект в области 800°C может быть связан с увеличением размера частиц и формированием кристаллов. Последний эндоэффект с максимумом при $1215 \pm 5^\circ\text{C}$ также сопровождается потерей массы и может отвечать удалению остаточных гидроксильных групп, имеющих большие энергии связи.

При охлаждении образца тепловых эффектов не наблюдалось и изменения массы не происходило.

Результаты изучения теплового поведения гексаалюмината магния-самария показаны на рис. 4. Температурные интервалы эффектов на кривых ДСК $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ приведены в табл. 5. Как и в случае гексаалюмината лантана-магния, общий вид кривых нагревания, полученных на разных калориметрах и с разными скоростями сканирования, удовлетворительно согласуется (рис. 3, 4). При охлаждении каких-либо эффектов не выявлено. Идентификация протекающих процессов, ответственных за наблюдаемые эффекты на кривых ДСК, приведена в табл. 6. Некоторое несоответствие величин может быть объяснено небольшим различием содержания воды в исходных образцах, а также точностью определения и формой базовой линии.

Рентгенофазовый анализ, выполненный после проведения измерений методом ДСК, показал, что при нагревании образцов исходных смесей до 1500°C образования однофазных образцов со структурой магнетоплюмбита (пр. гр. $R\bar{6}3mnc$) не происходит, и образцы представляют собой безводную плохо закристаллизованную смесь простых и сложных оксидов. Продолжительный отжиг при 1500°C (>10 ч) не приводит к образованию однофазного образца. Для завершения процесса требуется длительный отжиг при более высоких температурах. Для получения однофазных образцов гексаалюминатов окончательный отжиг проводили в течение 6 ч при максимально доступной для нас температуре $\sim 1600^\circ\text{C}$.

Температурные зависимости теплоемкости гексаалюминатов лантана-магния и самария-магния

Теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области температур $317\text{--}1817$ К измерены в 151 температурной точке на образцах массой 34.64 и 35.13 мг соответственно. Температурные зависимости теп-

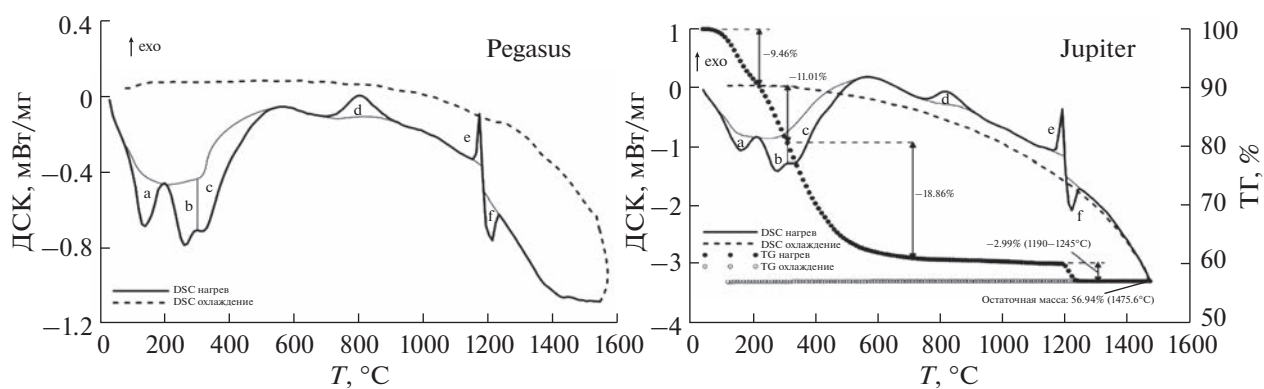


Рис. 3. Результаты ДСК (Pegasus) и синхронного термического анализа (Jupiter) образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Таблица 4. Параметры тепловых эффектов при нагревании $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ по данным синхронного термического анализа (STA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC)

Прибор	Эффект	$T_{\text{он}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
STA 449F1 Jupiter	$a + b + c$	92.6	—	516.1	−369.8
DSC 404F1 Pegasus	$a + b + c$	103.2	—	526.8	−372.9
STA 449F1 Jupiter	d	758.8	811.8	887.0	+59.31
DSC 404F1 Pegasus	d	724.0	803.3	887.2	+59.84
STA 449F1 Jupiter	e	1174.9	1188.3	1197.3	+20.37
DSC 404F1 Pegasus	e	1161.9	1173.6	1185.0	+20.16
STA 449F1 Jupiter	f	1197.3	1220.6	1237.7	−31.12
DSC 404F1 Pegasus	f	1185.0	1210.3	1226.2	−29.53

Таблица 5. Параметры тепловых эффектов при нагревании $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ по данным ДСК

Прибор	Эффект	$T_{\text{он}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
STA 449F1 Jupiter	$a + b$	159.2	—	391.9	−634.3
DSC 404F1 Pegasus	$a + b + c$	158.5	—	400.1	−604.19
STA 449F1 Jupiter	d	729.9	795.6	856.1	+44.89
DSC 404F1 Pegasus	d	727.2	782.6	874.3	+44.81
STA 449F1 Jupiter	f	1243.2	1253.9	1265.7	—
DSC 404F1 Pegasus	f	1205.1	1226.3	1238.3	−13.65

лоемкостей обоих соединений не имеют аномалий во всем изученном диапазоне температур, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений. Сопоставление полученных величин с данными, рассчитанными по методу Неймана–Коппа [27] как сумма теплоемкостей простых оксидов (La_2O_3 , Sm_2O_3 , MgO , Al_2O_3), заимствованных из [28–30], с соответствующими коэффициентами

$$C_p(\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{La}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgO}) + 5.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3),$$

$$C_p(\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{Sm}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgO}) + 5.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3),$$

показало, что экспериментальные кривые $C_p(T)$ и зависимости по Нейману–Коппу симбатны и сдвинуты при температуре 298.15 К на −2.8 Дж/(моль К)

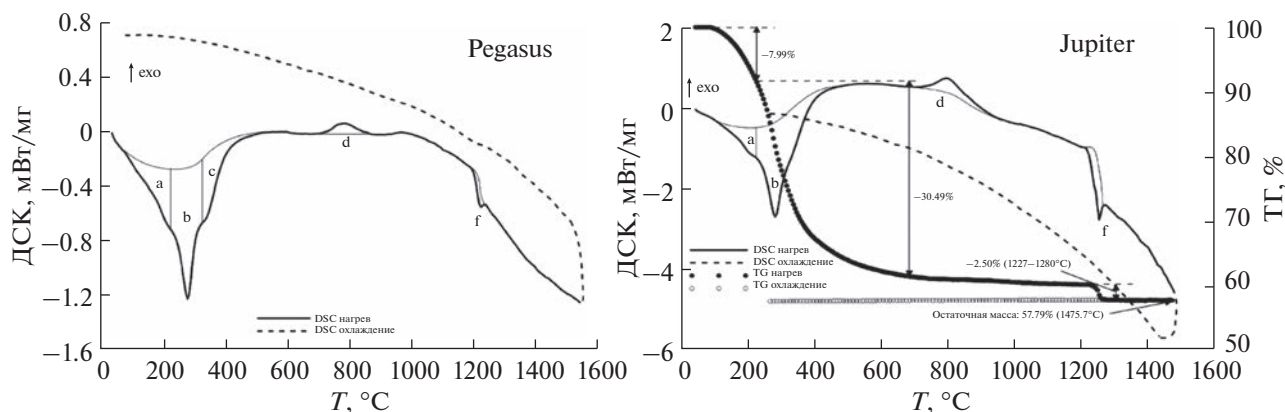


Рис. 4. Результаты ДСК (Pegasus) и синхронного термического анализа (Jupiter) образца $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

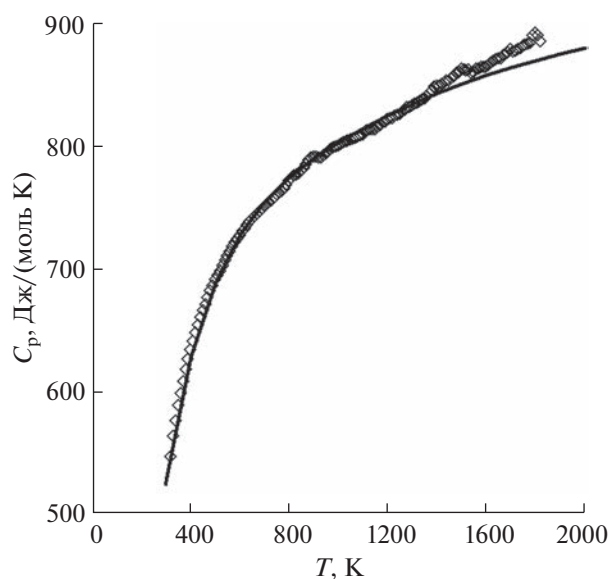


Рис. 5. Теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: точки – экспериментальные данные, линия – описание по методу Неймана–Коппа.

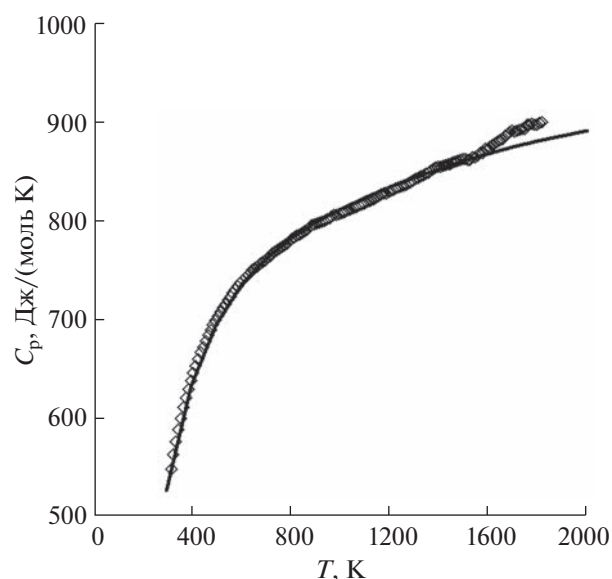


Рис. 6. Теплоемкость $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: точки – экспериментальные данные, линия – описание по уравнению Майера–Келли.

(-0.5%) для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и -6.77 Дж/(моль К) (-1.3%) для $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Необходимо отметить, что различие в величинах много меньше ошибки определения теплоемкости по данным производителя Netzsch (3%). Вид полученных температурных зависимостей молярных теплоемкостей $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ представлен на рис. 5 и 6.

Сглаживание полученных величин теплоемкости с помощью уравнения Майера–Келли [31] показало, что разброс экспериментальных точек составляет менее 0.8% во всем диапазоне от 317 до 1817 К (рис. S5). Коэффициенты уравнения Майера–Келли $C_p = A + B \cdot T - C \cdot T^{-2}$ для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ приведены в табл. 7.

В отличие от гексаалюмината лантана-магния, на теплоемкость соединения самария должны влиять два разнонаправленных фактора. С одной стороны, решеточная теплоемкость в ряду лантаноидов должна уменьшаться из-за лантаноидного сжатия, а с другой – увеличиваться за счет разницы в массах лантана и самария, кроме того, в теплоемкости большинства соединений лантаноидов имеется дополнительный вклад, связанный с расщеплением 4-электронных уровней под действием электрического поля кристалла (аномалия Шоттки). Полученные нами данные показывают, что во всем изученном температурном диапазоне теплоемкость $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ превышает теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Можно также отметить,

Таблица 6. Температурные интервалы эффектов на кривых нагревания, по данным ДСК, при скорости сканирования 10 град/мин

Соединение	Удаление воды		Кристаллизация		Потеря массы	
	интервал, °С	ΔH , Дж/г	интервал, °С	ΔH , Дж/г	интервал, °С	ΔH , Дж/г
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	103.2–526.8	–372.87	724.0–887.2	+59.84	1185.0–1226.2	–29.53
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	158.5–400.1	–398.23	727.2–782.6	+44.81	1205.1–1238.3	–13.65

Таблица 7. Коэффициенты уравнения Майера–Келли $C_p = A + BT - CT^{-2}$ (317–1817 К)

Вещество	A	B	C	R^2
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	732.767	0.08958382	20956313.8	0.9992
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	743.107	0.08792164	21929029.2	0.9987

что в области самых высоких температур экспериментальные данные по теплоемкости, полученные методом ДСК, отклоняются от модельных, хотя величина отклонения не превышает 3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гексаалюминаты лантана-магния и самария-магния получены методом обратного осаждения. С применением РФА и ДСК, ДСК/ТГ изучена последовательность протекающих при синтезе процессов и показано, что при температуре 1500°C происходит образование алюминатов и шпинелей, а для полного взаимодействия оксидов с образованием однофазных $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ необходим отжиг при 1600°C. Синтезированные образцы исследованы методами РФА, РЭМ и EDX, впервые выполнены измерения изобарных теплоемкостей $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Структурные превращения в этих соединениях отсутствуют в изученном интервале температур. Полученные данные могут быть использованы для термодинамического моделирования высокотемпературных процессов с участием изученных веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00051), <https://rscf.ru/project/23-13-00051/>, с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/S0044457X23601062>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bansal N.P., Zhu D.* // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2698.
2. *Gadow R., Lischka M.* // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 392.
3. *Friedrich C., Gadow R., Schirmer T.* // J. Therm. Spray Technol. 2010. V. 10. P. 592.
4. *Zhang Y., Wang Y., Jarligo M.O. et al.* // Opt. Lasers Eng. 2008. V. 46. P. 601.
5. *Cao X.Q., Zhang Y.F., Zhang J.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1979.
6. *Iyi N., Takekawa S., Kimura S.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 8.
7. *Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 647.
8. *Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 472. P. 319.
9. *Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. et al.* // Phil. Magazine. 2009. V. 89. P. 553.
10. *Xu Z., He L., Mu R. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 473. P. 509.
11. *Xu Z., He L., Zhong X. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. P. 220.
12. *Lu H., Wang C.-A., Zhang C. et al.* // Ceram. Int. 2014. V. 140. P. 16273.
13. *Lu X., Yuan J., Xu M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28892.
14. *Wang Y.-H., Ouyang J.-H., Liu Zh.-G.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 734.
15. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822.
16. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1599.
17. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. P. 265.
18. *Lefebvre D., Thery J., Vivien D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 289.
19. *Schönwelski W., Haberey F., Leckebuch R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 7.
20. *Арзумян Г.А., Багдасаров К.С., Цорикишвили Н.Г. и др.* // Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 1051.
21. *Brandt R., Muller Buschbaum H.K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. V. 510. P. 163.
22. *Kahn A., Lejus A.M., Madsac M. et al.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 6864.
23. *Doležala V., Nádherný L., Rubešová K. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 11233.
24. *H. Lu K., Wang C.-A., Zhang C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1297.
25. *Ефремов В.А., Черная Н.Г., Трунов В.К., Писаренко В.Ф.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 38.
26. *Peter E.D., Morgan F., Jamie A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 157.
27. *Leitner J., Vořka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
28. Термические константы веществ. Справ. / Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, ВИНТИ, 1965–1982. <http://www.chem.msu.ru>
29. *Chase M.W. Jr.* // J. Phys. Chem. Data. 1998. № 9. P. 1951.
30. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101.
31. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'289'28/23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

© 2023 г. У. Р. Байрамова^а, К. Н. Бабанлы^а,
Л. Ф. Машадиева^{а, *}, Ю. А. Юсибов^б, М. Б. Бабанлы^{а, **}

^аИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан

^бГянджинский государственный университет, пр-т Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан

*e-mail: leylafm76@gmail.com

**e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучены фазовые равновесия в области составов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2-\text{GeSe}_2$. На основании результатов дифференциального термического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии построены $T-x$ -диаграмма граничной системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса исследуемой системы. Определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, характер и температуры нон- и моновариантных равновесий. В граничной системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ выявлены непрерывные твердые растворы между высокотемпературными модификациями исходных соединений и широкие области гомогенности на основе их низкотемпературных модификаций. По данным порошковых дифрактограмм определены типы и параметры кристаллических решеток исходных соединений и твердых растворов обеих модификаций. Полученные фазы переменного состава представляют интерес как экологически безопасные функциональные материалы.

Ключевые слова: селенид меди-германия, селенид меди-кремния, соединения семейства аргиродита, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X23600792, **EDN:** ZYIDM

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных халькогенидов меди и серебра особое место занимают соединения семейства аргиродита с общей формулой A_8BX_6 ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Эти соединения и фазы на их основе считаются экологически безопасными материалами и благодаря особенностям кристаллической структуры обладают рядом ценных функциональных свойств [1–6]. Эта особенность заключается в гибридности кристаллической структуры, в которой частично занятая подвижная А-подрешетка взаимопроникает в жесткий анионный каркас тетраэдров BX_4 , что обеспечивает высокую мобильность ионов Ag^+/Cu^+ . Благодаря этому представители данного класса обладают смешанной ионно-электронной проводимостью [7–12], что делает их весьма перспективными для разработки фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных датчиков и др. Кроме того, большинство аргиродитных фаз на основе меди и серебра проявляют себя как перспективные термоэлектрические материалы

[13–22]. Еще одной интересной особенностью аргиродитов является их способность к множественным полиморфным превращениям, свидетельствующим о небольшой энергии этих фазовых переходов.

Одним из эффективных путей оптимизации свойств функциональных материалов является получение на их основе твердых растворов. Для этого целесообразно исследование фазовых равновесий в системах, состоящих из соединений – формульных или структурных аналогов, поскольку в них можно ожидать образования широких областей твердых растворов [23–27].

Большинство соединений семейства аргиродита имеют полиморфные переходы при низких температурах (~310–520 К). Как правило, их высокотемпературные модификации кристаллизуются в кубической структуре, а низкотемпературные фазы имеют более низкую симметрию [1, 28–30]. Низкотемпературные модификации некоторых представителей этого класса также изоструктурны. Это увеличивает вероятность образования в системах на основе аргиродитных аналогов твердых растворов с различными структурами и типа-

Таблица 1. Кристаллографические данные для соединений Cu_2Se , Cu_8GeSe_6 и Cu_8SiSe_6

Соединение, <i>T</i> , К	Структура	Пр. гр.	Параметры решетки, Å			Ссылка
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
HT- Cu_2Se , 396–1403	Кубическая	<i>Fmm</i>	5.859(1)			[38]
LT- Cu_2Se , <396	Моноклинная	<i>C2/c</i>	7.1379(4)	12.3823(7)	27.3904(9)	[38]
HT- Cu_8SiSe_6 , 335–1380	Кубическая	<i>F3m</i>	10.17			[29, 30]
LT- Cu_8SiSe_6 , <335	Орторомбическая	<i>Pmn2₁</i>	7.2835(2)	7.2185(2)	10.2281(3)	[41]
HT- Cu_8GeSe_6 , 1083–333	Кубическая	<i>F3m</i>	10.20			[44]
LT- Cu_8GeSe_6 , <333	Гексагональная	<i>P6₃mc</i>	12.6601(4)		11.7698(3)	[42, 43]

Примечание. HT – высокотемпературная и LT – низкотемпературная модификации.

ми замещений. Ранее в работах [31–37] были представлены результаты исследования ряда систем на основе синтетических аналогов аргиродита, в которых выявлены новые фазы переменного состава, представляющие практический интерес как функциональные материалы.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$. Ниже приведена информация об исходных соединениях и граничных составляющих этой системы.

Селенид меди(I) плавится конгруэнтно при 1403 К, претерпевая полиморфное превращение при 396 К [38]. Это соединение имеет область гомогенности, максимальную при 800 К (33.3–36.6 ат. % Se), которая смещена в сторону избытка селена. Низкотемпературная кристаллическая фаза LT- Cu_2Se образует моноклинную, а высокотемпературная HT- Cu_2Se – кубическую структуру. Кристаллографические данные для всех кристаллических модификаций соединений системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ приведены в табл. 1.

Соединение Cu_8SiSe_6 плавится конгруэнтно при 1380 К и имеет полиморфное превращение при 355 К [39, 40]. Высокотемпературная фаза этого соединения кристаллизуется в кубической структуре, а низкотемпературная – в орторомбической [29, 30, 41]. Cu_8SiSe_6 образует эвтектику с HT- Cu_2Se , которая кристаллизуется при 1275 К и имеет состав ~50 мол. % Cu_2Se [40].

Соединение Cu_8GeSe_6 образуется по перитектической реакции $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ при 1083 К в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$. Точка перитектики соответствует составу 75 мол. % Cu_2Se . Это соединение имеет фазовый переход при 333 К [42] (328 К согласно [43]). Низкотемпературная модификация LT- Cu_8GeSe_6 кристаллизуется в гексагональной [42, 43], а высокотемпературная HT- Cu_8GeSe_6 – в кубической структуре [44] (табл. 1).

Мы не обнаружили какие-либо сведений о фазовых равновесиях в граничной системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Cu_2Se , Cu_8SiSe_6 и Cu_8GeSe_6 синтезировали сплавлением элементарных компонентов в стехиометрических соотношениях в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах. Были использованы высокочистые ($\geq 99.999\%$) элементы от компании Evochem Advanced Materials GmbH. Синтез всех соединений проводили в двухзонных наклонных печах. Нижнюю горячую зону нагревали до 1300 К, а холодную – до 850 К, что несколько ниже температуры кипения селена. Синтез проводили до полного реагирования паров селена с другими компонентами реакционной смеси. После чего ампулу полностью вводили в горячую зону, выдерживали в течение нескольких часов, затем охлаждали в режиме выключенной печи. Для получения однородного Cu_2Se стехиометрического состава, согласно рекомендации [45], после синтеза образец закачивали в ледяной воде. Учитывая высокую температуру плавления соединения Cu_8SiSe_6 и возможное разъедание стенок кварцевой ампулы элементарным кремнием, синтез этого соединения и сплавов, богатых кремнием, проводили в кварцевой ампуле, предварительно графитизированной толуолом. Для полной гомогенизации инконгруэнтно плавящегося Cu_8GeSe_6 печь после синтеза охлаждали до 950 К, что ниже точки перитектического разложения этого соединения, и выдерживали его в течение 100 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционные картины синтезированных соединений совпадали с данными PDF файлов (Powder Diffraction File) из базы ICDD (The International Centre for Diffraction Data): LT- Cu_2Se (PDF 03-065-2982), LT- Cu_8SiSe_6

(PDF 01-070-3114) и $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (PDF 01-080-1757). Полученные значения температур плавления и полиморфных переходов, а также параметры кристаллических решеток в пределах погрешности (± 3 и $\pm 0.0003 \text{ \AA}$) совпадали с литературными данными.

Было приготовлено около 30 сплавов по различным сечениям концентрационного треугольника $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ сплавлением исходных соединений в кварцевых ампулах в условиях вакуума. После синтеза образцы были подвергнуты последующему гомогенизирующему отжигу при 850 К (500 ч) с дальнейшим охлаждением в инерционном режиме. Ряд сплавов по разрезу $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ после отжига были закалены от 850 К бросанием ампул в ледяную воду.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Дифференциальный термический анализ образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в интервале температур от комнатной до 1400 К со скоростью нагревания 10 град/мин на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System Фирмы Netzsch с платина-родиевыми термопарами. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus Software. Точность измерения температуры составляла $\pm 2 \text{ К}$.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение). Рентгенограммы индексировали с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

Сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную спектроскопию отшлифованных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 с энергодисперсионной системой микроанализа Oxford Instruments, оснащенного детектором Thermo Scientific Ultra Dry Compact EDS. Исследования проводили в режиме обратного рассеяния электронов для выявления композиционного контраста между разными фазами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании совместной обработки полученных экспериментальных результатов с использованием литературных данных по боковым системам [39, 40, 42, 43] получена взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

Далее в тексте, таблицах и на рисунках приняты следующие обозначения фаз: γ_1 и γ_2 – твердые растворы на основе низкотемпературных модификаций Cu_8SiSe_6 и Cu_8GeSe_6 соответ-

ственно, δ – высокотемпературные твердые растворы $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$.

Граничная система $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ характеризуется образованием неограниченных твердых растворов (δ -фаза) на основе высокотемпературных модификаций исходных соединений (рис. 1). На основе низкотемпературных структур исходных соединений наблюдается широкая растворимость. Растворимость на основе Cu_8SiSe_6 при комнатной температуре составляет ~ 50 мол. % (γ_1 -фаза), а на основе Cu_8GeSe_6 – 15 мол. % (γ_2 -фаза). Система в целом неквазибинарна в силу инконгруэнтного характера плавления соединения Cu_8GeSe_6 .

Построенная фазовая диаграмма полностью подтверждается данными РФА (рис. 2).

На рис. 2 представлены рентгенограммы некоторых сплавов системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ после отжига в вышеуказанном режиме, снятые при комнатной температуре. Видно, что дифракционные картины сплавов состава 20 и 40 мол. % Cu_8GeSe_6 качественно аналогичны дифрактограмме соединения Cu_8SiSe_6 , а сплава состава 90 мол. % Cu_8GeSe_6 – дифрактограмме соединения Cu_8GeSe_6 . Дифракционные пики промежуточных сплавов (40 и 60 мол. % Cu_8GeSe_6) состоят из суммы спектров отражения исходных соединений. При повышении концентрации кремния в сплавах наблюдается небольшое смещение дифракционных пиков в сторону больших углов.

РФА сплавов, закаленных от 850 К, подтвердил неограниченную взаимную растворимость высокотемпературных модификаций исходных соединений. В качестве примера на рис. 3 приведена порошковая дифрактограмма образца состава 60 мол. % Cu_8GeSe_6 . Она имеет дифракционную картину, характерную для кубической сингонии. Все линии отражения индицируются в кубической структуре (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

На основании порошковых дифракционных данных вычислены кристаллографические параметры исходных соединений и твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$ для обеих модификаций (табл. 2). Показано, что линии отражения отожденных и медленно охлажденных сплавов состава 20 и 40 мол. % Cu_8GeSe_6 полностью индицируются в орторомбической структуре $\text{LT-Cu}_8\text{SiSe}_6$ (пр. гр. $Pmn2_1$), а сплава состава 90 мол. % Cu_8GeSe_6 – в гексагональной структуре $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (пр. гр. $P6_3mc$). Для промежуточных сплавов наблюдаются дифракционные линии как орторомбической (γ_1), так и гексагональной (γ_2) фазы. Определение областей гомогенности этих фаз на основе концентрационных зависимостей кристаллографических параметров затруднительно, так как при замещении $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$ происходит незначительное изменение параметров.

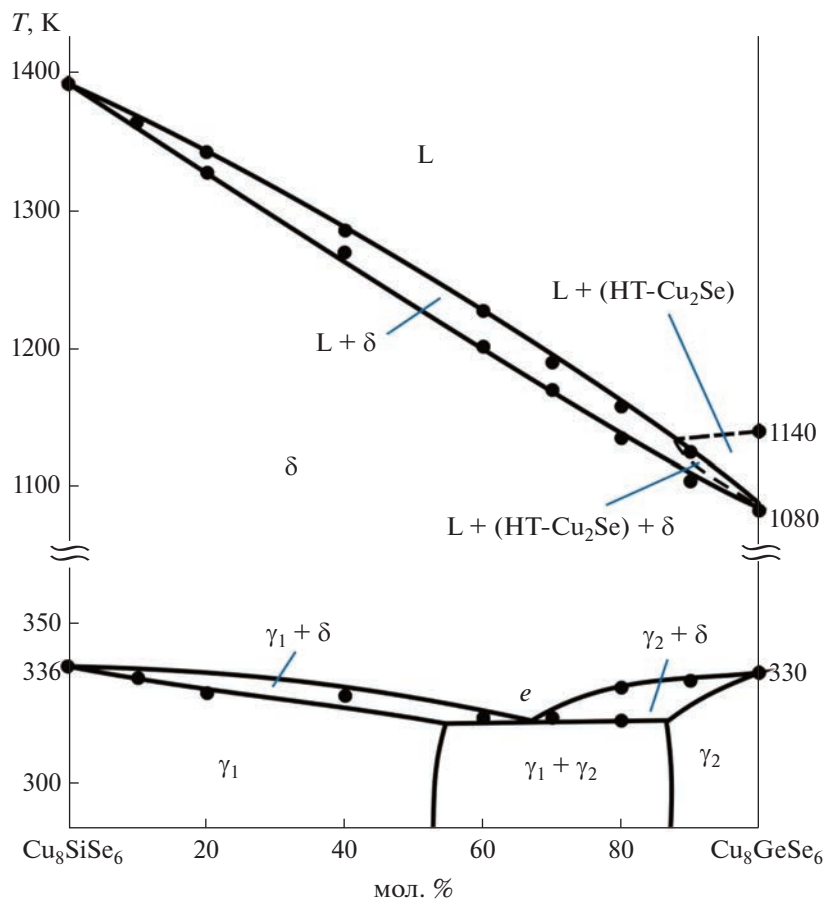


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

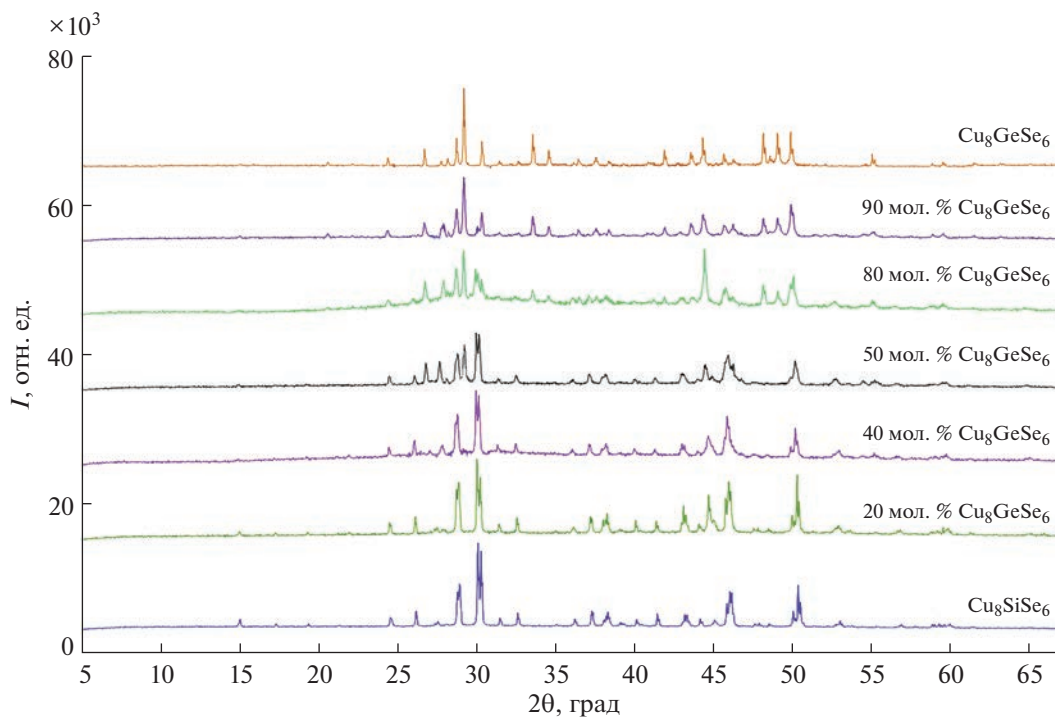


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы отожженных сплавов системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

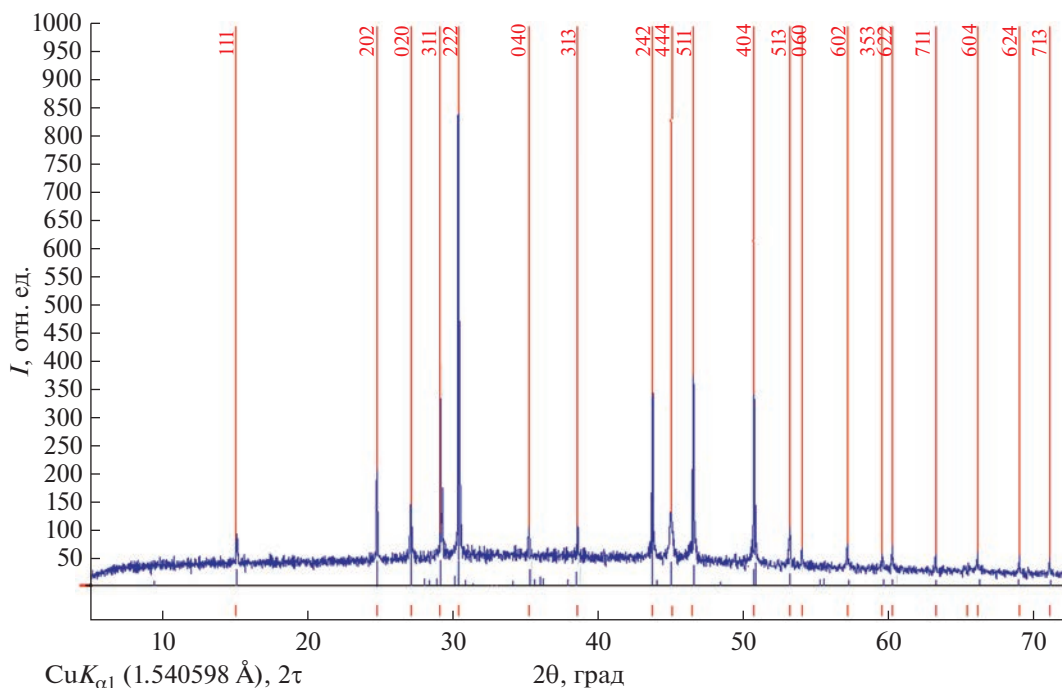


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма закаленного от 850 К сплава состава 60 мол. % Cu_8GeSe_6 системы Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 .

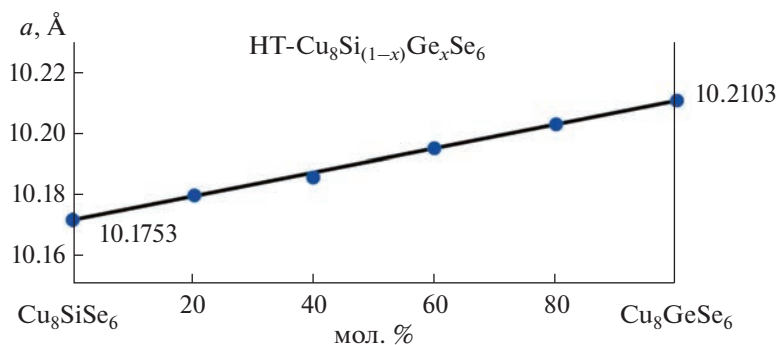


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки высокотемпературных твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$.

Для высокотемпературных твердых растворов построен график концентрационной зависимости периода кубической решетки (рис. 4), из которого видно, что эта зависимость носит линейный характер..

Твердофазные равновесия при 300 К. На основании данных РФА и СЭМ–ЭДС-исследований ряда равновесных сплавов внутри концентрационного треугольника Cu_2Se – Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 и фазовых диаграмм граничных квазибинарных систем построена диаграмма твердофазных равновесий при 300 К (рис. 5).

Наличие γ_1 - и γ_2 -твердых растворов в боковой системе Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 и отсутствие других фаз

в данном концентрационном треугольнике приводят к образованию двухфазных $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1$, $(\text{RT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_2$ и трехфазной $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1 + \gamma_2$ областей. Как видно из рис. 5, γ_1 - и γ_2 -твердые растворы образуют конноды с фазой на основе $\text{RT-Cu}_2\text{Se}$. Наличие лучевых коннод подтверждено методом РФА. На рис. 6 представлены дифрактограммы сплавов 1–3 из рис. 5. Видно, что дифрактограмма сплава 1 отражает дифракционные пики соединения Cu_8SiSe_6 с некоторым смещением, что характерно для твердых растворов (γ_1 -фаза). На дифрактограмме сплава 2 наблюдаются дифракционные линии γ_1 -фазы и $\text{LT-Cu}_2\text{Se}$. Дифракционная картина сплава 3 состоит из сум-

Таблица 2. Типы и параметры кристаллических решеток для твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$

Фаза	Параметры кристаллической решетки				
	низкотемпературная модификация				закаленные от 850 К сплавы; кубическая структура; пр. гр. $F3m$
	структура; пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
Cu_8GeSe_6	Гексагональная $P6_3mct$	12.6428(5)		11.7549(4)	10.2103(5)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_6$	Гексагональная $P6_3mct$	12.6395(2)		11.7517(7)	
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Se}_6$	Двухфазная смесь $\gamma_1 + \gamma_2$				10.2031(1)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{Se}_6$	Двухфазная смесь $\gamma_1 + \gamma_2$				10.1957(3)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_6$	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2870(1)	7.2156(8)	10.2172(3)	10.1868(7)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_6$	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2818(5)	7.2107(2)	10.2111(5)	10.1812(1)
Cu_8SiSe_6	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2769(4)	7.2056(5)	10.2052(6)	10.1753

мы дифракционных линий отражения LT- Cu_2Se , γ_1 - и γ_2 -фаз. Индексированием порошковых дифрактограмм с помощью компьютерной программы TOPAS 3.0 были определены следующие параметры решетки для сплавов **1** и **2**:

Сплав **1**: орторомбическая структура; $a = 7.2870$; $b = 7.2156$; $c = 10.2172 \text{ Å}$ (γ_1 -фаза);

Сплав **2**: двухфазная смесь $\gamma_1 + \text{LT-Cu}_2\text{Se}$; орторомбическая структура; $a = 7.2868$; $b = 7.2149$; $c =$

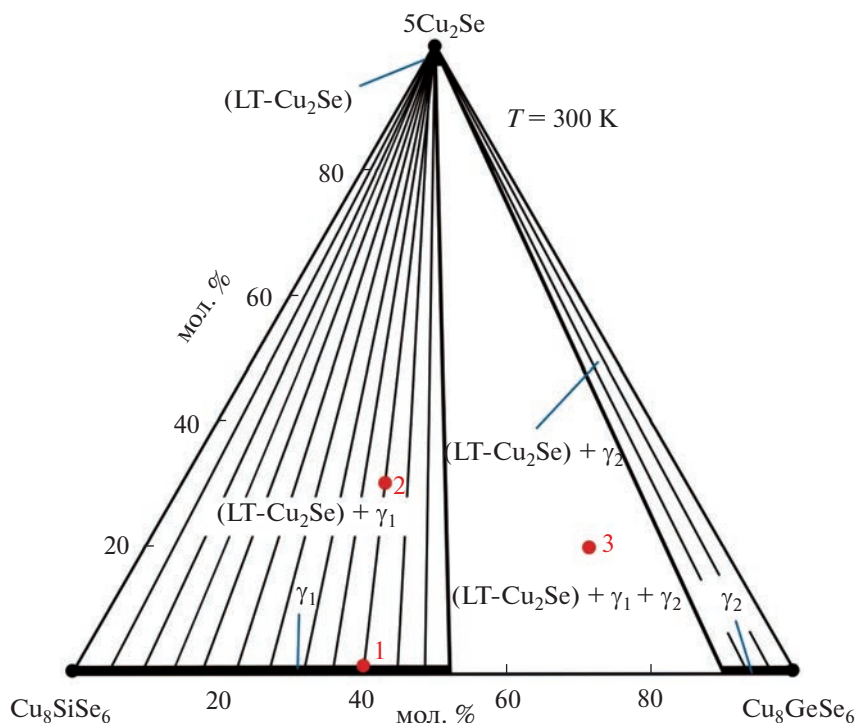


Рис. 5. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ при 300 К.

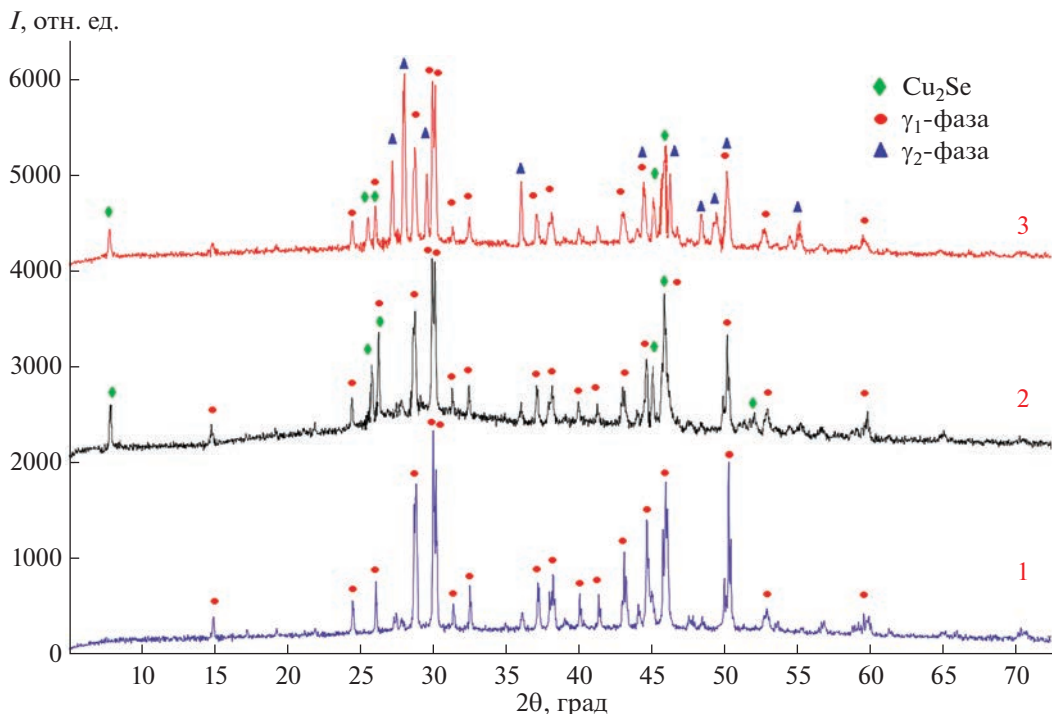


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–3 на рис. 5.

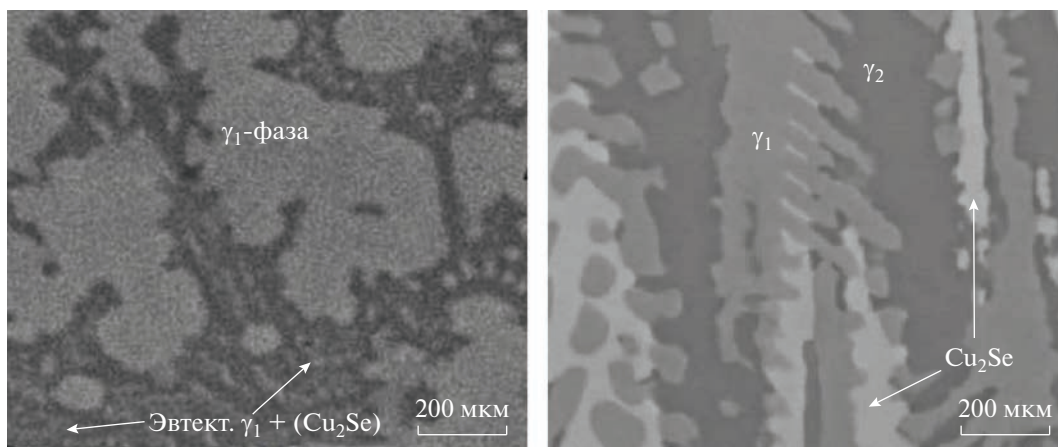


Рис. 7. СЭМ-изображения сплавов 2 и 3 на рис. 5.

$= 10.2171 \text{ \AA}$ (γ_1 -фаза); моноклинная структура: $a = 7.1380$; $b = 12.3825$; $c = 27.3911 \text{ \AA}$ (LT- Cu_2Se).

Значения параметров решетки, полученные для γ_1 -фазы образца 2, практически совпадают с параметрами решетки твердого раствора состава $\text{Cu}_8\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_6$ (сплав 1), образующегося в системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6\text{--Cu}_8\text{GeSe}_6$ (табл. 2). Это говорит о том, что сплав 2 лежит на конноде $\text{Cu}_2\text{Se} + \gamma_1$, исходящей из состава 40 мол. % Cu_8GeSe_6 , и является экспериментальным доказательством лучевого характера коннод в этой двухфазной области.

Фазовый состав исследуемой системы был подтвержден также с помощью СЭМ различных сплавов из соответствующих областей. Например, на рис. 7 представлены СЭМ-изображения сплавов из двух- и трехфазной области исследуемой системы (соответственно сплавы 2 и 3 на рис. 5).

Практически все образцы были исследованы с помощью ЭДС-анализа для получения химического состава фаз. К примеру, на рис. 8 представлен результат ЭДС-анализа γ_1 -фазы состава 20 мол. %

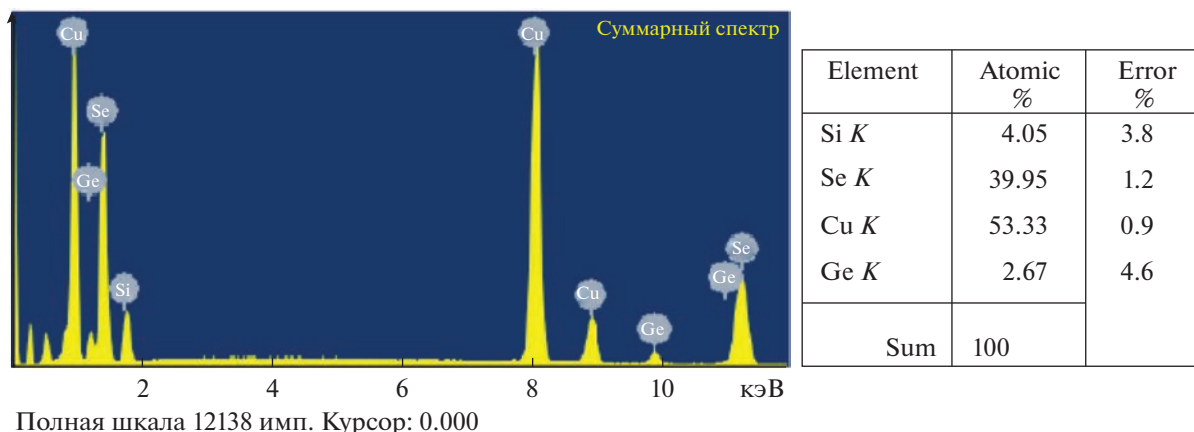


Рис. 8. Результаты ЭДС-анализа сплава состава $\text{Cu}_8\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_6$.

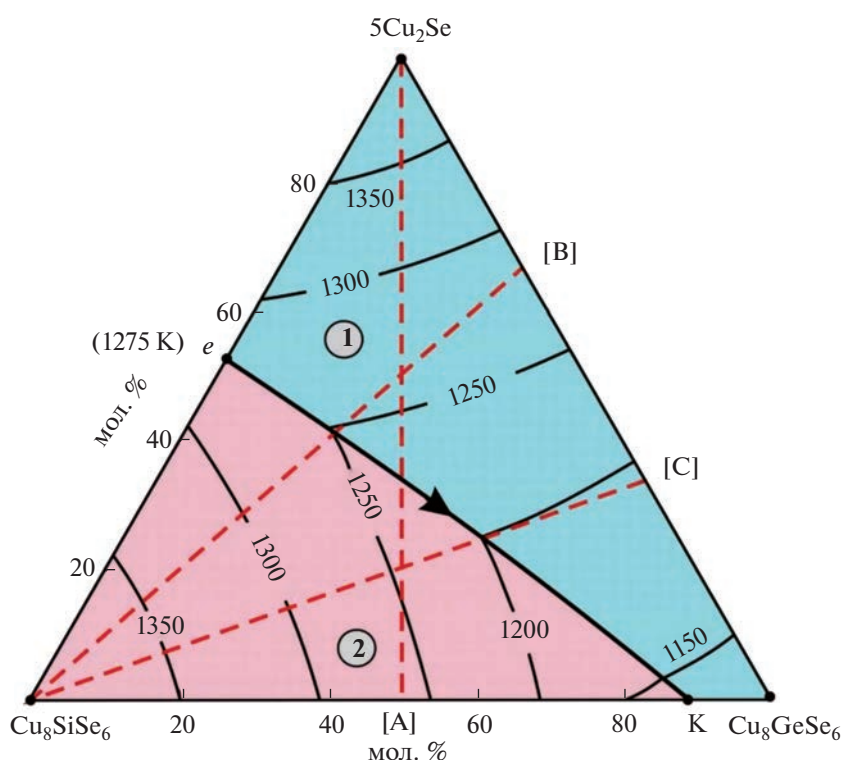


Рис. 9. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$. Поля первичной кристаллизации: 1 – (HT- Cu_2Se); 2 – δ -фаза. *Красные пунктирные линии – изученные внутренние сечения.

Cu_8GeSe_6 , который показал, что его элементный состав соответствует формуле $\text{Cu}_{8.02}\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}\text{Se}_{5.98}$.

Проекция поверхности ликвидуса. Поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ (рис. 9) состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации α -фазы на основе HT- Cu_2Se и твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$ (δ -фаза). Эти поля ограничены между собой моновариантной эвтектической ($L \rightarrow (\text{HT}-\text{Cu}_2\text{Se}) + \delta$) кривой eK . Учитывая перитектический характер образования

Cu_8GeSe_6 [42], можно предположить, что эта кривая переходит далее в перитектическое равновесие ($L + (\text{HT}-\text{Cu}_2\text{Se}) \rightarrow \delta$) в точке перехода K [46].

Политермические разрезы

Разрез $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$ ($[\text{A}]$ – сплав граничной системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ с мольным соотношением 1 : 1 (рис. 9)). Ликвидус этой системы состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кри-

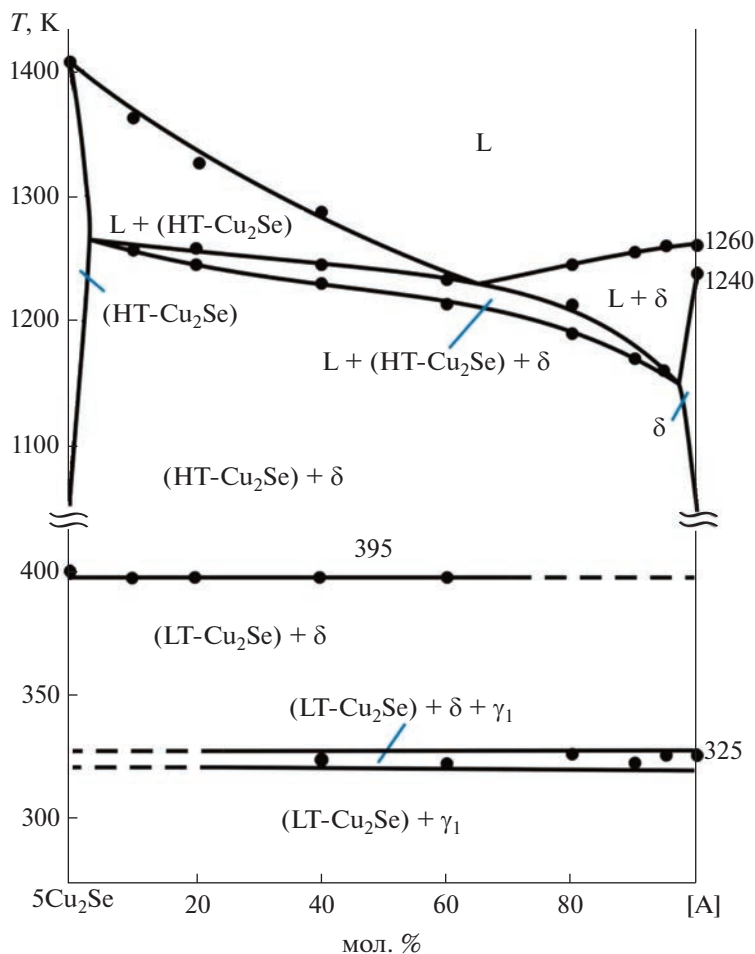


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Cu_2Se –[A] ([A] – сплав граничной системы Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 с мольным соотношением 1 : 1; см. рис. 9).

сталлизации δ -твердых растворов и фазы на основе $\text{HT-Cu}_2\text{Se}$ (рис. 10). Точки их пересечения отвечают моновариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$, при завершении которой формируется двухфазная область $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$. Термические эффекты при низких температурах (395, 323–326 К) отвечают фазовым переходам Cu_2Se и δ -фазы.

Разрез Cu_8SiSe_6 –[B] ([B] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}$ – Cu_8GeSe_6 состава 33.3 мол. % Cu_8GeSe_6) проходит через поля первичной кристаллизации $(\text{HT-Cu}_2\text{Se})$ и δ -фазы (рис. 11). Ниже ликвидуса наблюдается монотектическое эвтектическое равновесие $L \rightarrow (\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$, при завершении которого формируется двухфазная область $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$. Горизонталь при 395 К соответствует фазовому переходу $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) \leftrightarrow (\text{LT-Cu}_2\text{Se})$. Далее в температурном интервале 325–336 К за счет фазового перехода δ -фазы происходит ее распад на γ_1 - и γ_2 -фазы, вследствие чего образу-

ются трехфазное $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1 + \gamma_2$ и двухфазные $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1$, $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_2$ поля.

Разрез Cu_8SiSe_6 –[C] ([C] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}$ – Cu_8GeSe_6 состава 66.7 мол. % Cu_8GeSe_6). Картина фазовых равновесий по этому разрезу почти идентична таковой для предыдущей системы (рис. 12).

Анализ вышеуказанных разрезов показывает, что они находятся в полном соответствии с проекцией поверхности ликвидуса и отражают фазовые равновесия в субсолидусной части фазовой диаграммы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые данные по фазовым равновесиям в системе Cu_2Se – Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 , включающие диаграмму твердофазных равновесий при 300 К, проекцию поверхности ликвидуса, а также T - x -диаграммы граничной

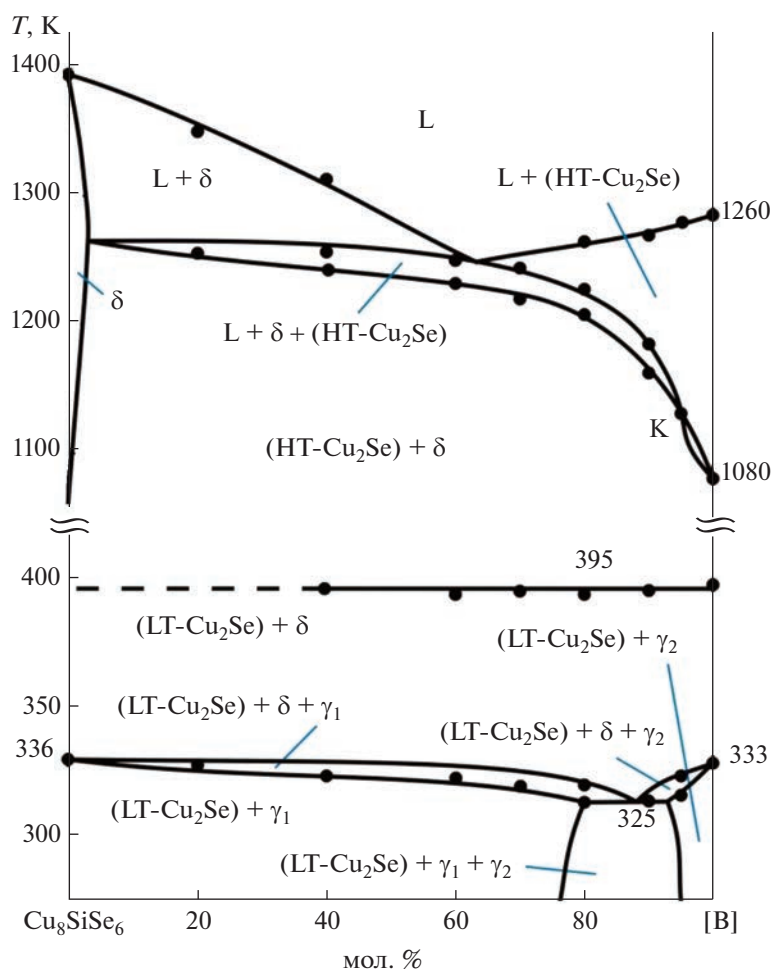


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы Cu_8SiSe_6 -[B] ([B] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ состава 33.3 мол. % Cu_8GeSe_6 ; см. рис. 9).

системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ и трех внутренних сечений. В системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ выявлены непрерывные высокотемпературные твердые растворы (δ -фаза) с кубической структурой. Установлено, что образование твердых растворов сопровождается уменьшением температур полиморфных переходов исходных соединений и установлением эвтектоидного равновесия при 325 К. Растворимость на основе $\text{LT-Cu}_8\text{SiSe}_6$ и $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ составляет соответственно ~50 (γ_1 -фаза) и ~15 мол. % (γ_2 -фаза) при комнатной температуре. Показано, что поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации (HT- Cu_2Se) и δ -фаз. С помощью программного обеспечения Toras V3.0 определены типы и параметры кристаллических решеток выявленных новых фаз.

Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные экологически безопасные термоэлектрические и ионо-

проводящие материалы, а представленные данные по фазовым равновесиям могут быть использованы для синтеза их образцов различных составов. Можно предположить, что соответствующие физические исследования приведут к получению материалов с улучшенными по сравнению с исходными соединениями функциональными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного фонда (грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

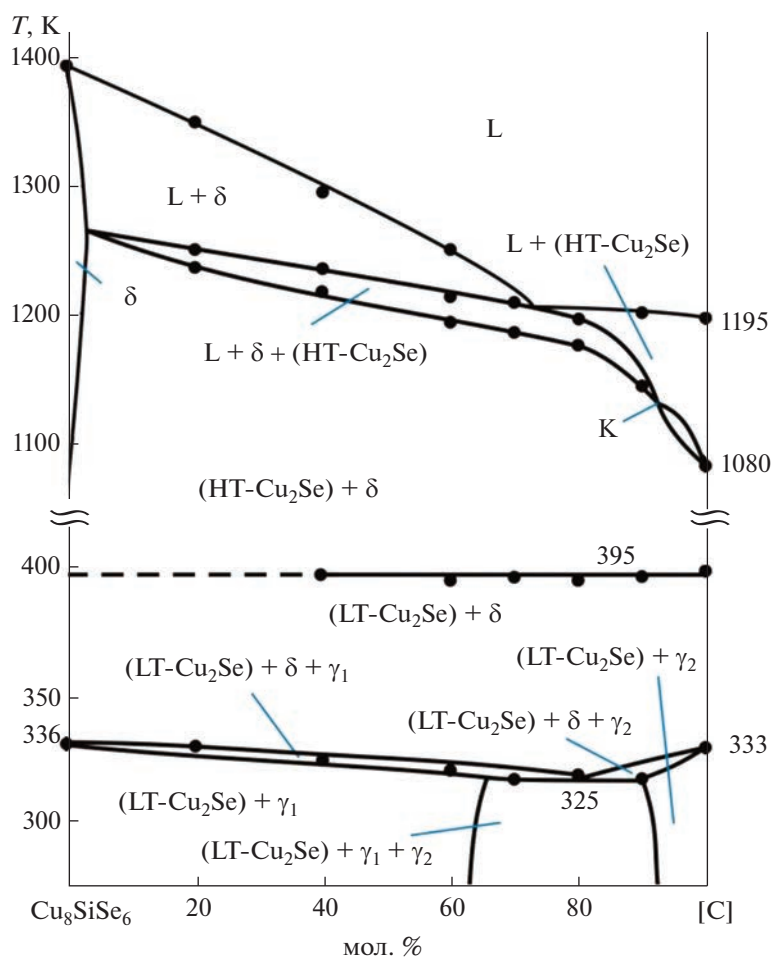


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы Cu_8SiSe_6 -[C] ([C] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ состава 66.7 мол. % Cu_8GeSe_6 ; см. рис. 9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
2. He Q., Qian T., Zai J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 20359. <https://doi.org/10.1039/C5TA05304H>
3. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M. et al. // Opto-Electronics Rev. 2017. V. 25. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
4. Yang C., Luo Y., Xia Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56329. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17548>
5. Chen T., Zhang L., Zhang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 13. P. 56329. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13313>
6. Studenyak A., Pogodin V., Studenyak V. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115183. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
7. Иванов Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С. Петерб. Ун-та, 2000. Т. 1. С. 616.
8. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 11. P. 4833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
9. Ayoola O.M., Buldum A., Farhad S. et al. // Energies. 2022. V. 15. P. 7288. <https://doi.org/10.3390/en15197288>
10. Sardarly R.M., Ashirov G.M., Mashadiyeva L.F. et al. // Mod. Phys. Lett. B. 2022. V. 36. № 32. P. 2250171. <https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
11. Pogodin A.I., Filep M.J., Studenyak V.I. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 926. P. 166873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166873>
12. Zhou L., Minafra N., Zeier W.G. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 12. P. 2717. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00874>
13. Lin S., Li W., Pei Y. // Mater. Today. 2021. V. 48. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
14. Li Z., Liu C., Zhang X. et al. // Org. Electron. 2017. V. 45. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.03.029>
15. Jin Z., Xiong Y., Zhao K. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 19. P. 100410. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100410>

16. *Fan Y., Wang G., Wang R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 822. P. 153665.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
17. *Shen X., Yang C., Liu Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 2. P. 2168.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b19819>
18. *Jin M., Lin S., Li W. et al.* // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 7. P. 2603.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00393>
19. *Jiang B., Qiu P., Eikeland E. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 4. P. 943.
<https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
20. *Yang C., Luo Y., Li X. et al.* // *RSC Advances.* 2021. V. 11. № 6. P. 3732.
<https://doi.org/10.1039/D0RA10454J>
21. *Li W., Lin S., Ge B. et al.* // *Adv. Sci.* 2016. V. 3. P. 1600196.
<https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
22. *Jiang Q., Li S., Luo Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. P. 54653.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
23. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. Boca Raton: CRC Press, 2013. 240 p.
<https://doi.org/10.1201/9781003077213>
24. *Saka H.* Introduction to Phase Diagrams in Materials Science and Engineering. London: World Scientific Publishing Company, 2020. 188 p.
<https://doi.org/10.1142/11368>
25. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
26. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
27. *Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
28. *Новоселова А.В., Лазарев В.Б.* Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. М.: Наука, 1979. 340 с.
29. *Hahn H., Schulze H., Sechser L.* // *Naturwissenschaften.* 1965. V. 52. № 15. P. 451.
<https://doi.org/10.1007/BF00627053>
30. *Gorochov O.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263.
31. *Алиева З.М., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж. и др.* // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 10. С. 1063.
32. *Bagheri S.M., Imataliyeva S.Z., Mashadiyeva L.F. et al.* // *Int. J. Adv. Sci. Tech. res.* 2014. V. 4. № 2. P. 291.
33. *Алвердиев И.Дж., Багхери С.М., Алиева З.М. и др.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517080027>
34. *Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 611. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>
35. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 691. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
36. *Маишадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 5. С. 606.
37. *Bayratova U., Poladova A., Mashadiyeva L.* // *New Materials, Compounds and Applications.* 2022. V. 6. № 3. P. 276.
38. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. Massalski T.B. ASM International. Materials Park. Ohio, 1990. P. 3589.
<https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>
39. *Шпак О., Козут Ю., Федорчук А. и др.* // *Научн. вестн. Средневроп. нац. ун-та им. Леси Украинки. Сер.: Хим. науки.* 2014. Т. 21. № 298. С. 39.
40. *Олексеюк И.Д., Пискач Л.В., Парасюк О.В.* // *Журн. неорган. химии.* 1998. Т. 43. № 3. С. 516.
41. *Ishii M., Onoda M., Shibata K.* // *Solid State Ionics.* 1999. V. 121. № 1–4. P. 11.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00305-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00305-1)
42. *Tomashik V.* Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2006. P. 288.
https://doi.org/10.1007/10915981_23
43. *Onoda M., Ishii M., Pattison P. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 146. P. 355.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8362>
44. *Мороз В.* // *Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы.* 1990. Т. 26. С. 1830.
45. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13. № 5. С. 917.
46. *Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 13. С. 2331.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗОБАРНОЙ
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$

© 2023 г. В. П. Воробьева^а, *, А. Э. Зеленая^а, В. И. Луцык^а, М. В. Ламуева^а

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

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Построена четырехмерная (4D, в координатах состав–температура) компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы из хлоридов урана, натрия, магния и плутония, а также четыре трехмерные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм формирующих ее тройных систем. Для построения использована технология сборки 4D-модели из 46 гиперповерхностей и 17 фазовых областей. Полученная 4D-модель фазовой диаграммы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ позволяет визуализировать четырехмерный объект целиком (со всеми его гиперповерхностями и фазовыми областями) через любые произвольно заданные 2D- и 3D-разрезы, а также воспроизводить опубликованные (экспериментальные или термодинамически рассчитанные) 2D-сечения. Результаты работы могут быть использованы при разработке материалов для компонентов топлива расплавно-солевых реакторов IV поколения и пирохимической переработки отработавших твэлов. Впервые получено комплексное полное описание фазовых диаграмм, составленных из хлоридов урана и плутония, натрия и магния.

Ключевые слова: расплавно-солевой реактор, фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, визуализация объектов четырехмерного пространства, хлорид урана, хлорид натрия, хлорид магния, хлорид плутония

DOI: 10.31857/S0044457X23600780, EDN: YZXQVU

ВВЕДЕНИЕ

В качестве топливных композиций для реактора на расплавленных солях могут применяться как фториды [1, 2], так и хлориды металлов [3–12]. Для оптимизации выбора топлива и прогноза его свойств экспериментальная работа может дополняться расчетными данными, полученными на основе компьютерных моделей фазовых диаграмм фторидных и хлоридных систем, характеризующихся как потенциальное топливо.

Известны работы (European Commission, Joint Research Centre, Institute of Transuranium Elements, Karlsruhe, Германия) [13–17], связанные с исследованиями смесей $LiF-BeF_2-ThF_4-UF_4$ как типичного состава топлива для расплавно-солевого реактора и $LiF-NaF-RbF$ как растворителя для трифторидов актинидов при использовании в качестве ядерного топлива; с термодинамическими расчетами фторидных систем $MF-LaF_3-ThF_4-UF_4$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$); с моделированием и расчетом фазовой диаграммы системы $LiF-NaF-RbF-LaF_3$; с определением вязкости, теплоемкости и теплопроводности матрицы $LiF-NaF-RbF$ для плутониевого топлива, а также с возможностью замены трифторида плу-

тония трифторидом лантана, который по совокупности свойств может рассматриваться в качестве аналога [18].

Расплавленные хлоридные эвтектики используются в качестве жидкой электролитической среды при пирохимической переработке отработанного металлического топлива [19, 20]. В этом процессе отработанное металлическое топливо растворяют в расплавленной соли, а топливные материалы избирательно отделяют от продуктов деления путем электрорафинирования.

Поскольку празеодим является одним из основных продуктов деления, было необходимо понять взаимодействие $PrCl_3$ в среде $LiCl-KCl$ и, следовательно, изучить фазовые равновесия в псевдотройной системе $LiCl-PrCl_3-KCl$ [21, 22].

Систему $LiCl-KCl-UCl_3-PuCl_3$ изучали при 773.15 К [23]. Мольное соотношение $LiCl : KCl$ фиксировали на уровне 58 : 42, соответствующем составу эвтектики этой двойной системы. Поскольку соотношение $LiCl : KCl$ было постоянным, четырехкомпонентная солевая система фактически превратилась в квазитройную.

В этих работах приводится множество вариантов потенциального топлива, как рассчитанных с

помощью термодинамических пакетов программ, так и изученных экспериментально [14–21, 23]. Однако представленная информация о строении фазовых диаграмм фторидных и хлоридных (а также взаимных фторид-хлоридных) систем ограничивается только визуализацией поверхностей ликвидуса и некоторого количества разрезов, тогда как для получения информации о результатах взаимодействия в системах необходима полная модель диаграммы, включающая не только фазовые области с участием расплава, но и взаимодействие в субсолидусе.

Разработаны технологии компьютерного конструирования фазовых диаграмм, позволяющие обобщать информацию о фазовых равновесиях в ограничивающих системах и по мере сборки из (гипер)поверхностей и/или фазовых областей создавать пространственные компьютерные модели фазовой диаграммы (3D – трехмерные для тройных систем в координатах $T-x-y$, 4D – четырехмерные для четверных систем в координатах $T-x-y-z$) и получать полное изображение фазовой диаграммы, включая все ее геометрические элементы [24]. Такого рода модели позволяют строить изо- и политермические сечения, изображать пути кристаллизации и анализировать количественно и качественно формирование микроструктур. Компьютерные 3D- и 4D-модели не связаны со специальными базами данных, и в случае недостатка исходной информации они способны использовать гипотетические данные либо для построения прототипа фазовой диаграммы, либо для моделирования только фрагмента фазовой диаграммы. Позднее при получении недостающих данных прототип дополняется и корректируется в соответствии с новой информацией.

Для построения компьютерных 3D- и 4D-моделей изобарных фазовых диаграмм и их двумерных (2D) и трехмерных (3D) сечений использовали авторскую программу Phase Diagram Designer (PD Designer) [24].

Цель настоящей работы – построение компьютерных 3D-моделей четырех тройных систем, формирующих фазовую диаграмму четырехкомпонентной системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$, а затем 4D-модели ее фазовой диаграммы.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ 3D-МОДЕЛИ ИЗОБАРНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, ФОРМИРУЮЩИХ ЧЕТВЕРНУЮ СИСТЕМУ $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ (A–B–C–D)

Для построения 4D-модели $T-x-y-z$ -диаграммы системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ сначала строятся 3D-модели $T-x-y$ -диаграмм тройных систем [24], затем проводится исследование и прогноз возможного геометрического строения

четверной системы, строится ее прототип, который после ввода реальных координат (состав–температура) базовых точек и коррекции кривизны моновариантных линий и изотермических линий на поверхностях превращается в модель фазовой диаграммы реальной системы.

При построении 3D- и 4D-моделей с помощью программы PD Designer исходные компоненты и образующиеся в системе соединения переобозначаются: в нашем случае хлориды урана, натрия, магния, плутония – в A, B, C, D соответственно, а соединения $NaMgCl_3$ и Na_2MgCl_4 – в R1 и R2.

3D-модели фазовых диаграмм $UCl_3-NaCl-PuCl_3$ (A–B–D) и $UCl_3-MgCl_2-PuCl_3$ (A–C–D)

Фазовые диаграммы систем $UCl_3-NaCl-PuCl_3$ (A–B–D) и $UCl_3-MgCl_2-PuCl_3$ (A–C–D) имеют одинаковое геометрическое строение. Они характеризуются отсутствием четырехфазных неинвариантных превращений и наличием точки минимума на моновариантной линии ликвидуса (рис. 1). Их формируют по две бинарные системы эвтектического типа: UCl_3-NaCl (A–B), $NaCl-PuCl_3$ (B–D) и UCl_3-MgCl_2 (A–C), $MgCl_2-PuCl_3$ (C–D) соответственно. Еще одна система – UCl_3-PuCl_3 (A–D) с непрерывными рядами твердых растворов и точкой минимума m_{AD} (рис. 1).

Для проверки корректности модели проведено сопоставление разреза $T = 873$ К, построенного при помощи 3D-модели (рис. 2а), с разрезом, рассчитанным с использованием программного пакета для термодинамических расчетов (рис. 2б) [7], а также построены произвольно заданные изотермический разрез при $T = 750$ К (рис. 2в) и политермический разрез $z_{1(PuCl_3)} = 0.3$ при постоянном содержании $PuCl_3$ (рис. 2г).

Подобие геометрического строения позволяет пользоваться одним прототипом. Сначала строится гипотетическая фазовая диаграмма, формально воспроизводящая геометрическое строение, которое задают две двойные эвтектические системы и одна система с непрерывными рядами твердых растворов. Она состоит из двух поверхностей ликвидуса, двух – солидуса, двух – сольвуса и трех линейчатых поверхностей, которые являются границами следующих фазовых областей: однофазных A (D) и B, трех двухфазных L + A (D), L + B, A (D) + B и одной трехфазной L + A (D) + B.

В построенный прототип вводятся координаты реальных систем и корректируется кривизна поверхностей. При построении 3D-моделей фазовых диаграмм $UCl_3-NaCl-PuCl_3$ (A–B–D) и $UCl_3-MgCl_2-PuCl_3$ (A–C–D) в качестве начальных данных использовали температуры исходных компонентов и термодинамически рассчитанные координаты бинарных точек эвтектики (e_{AB} , e_{BD} ,

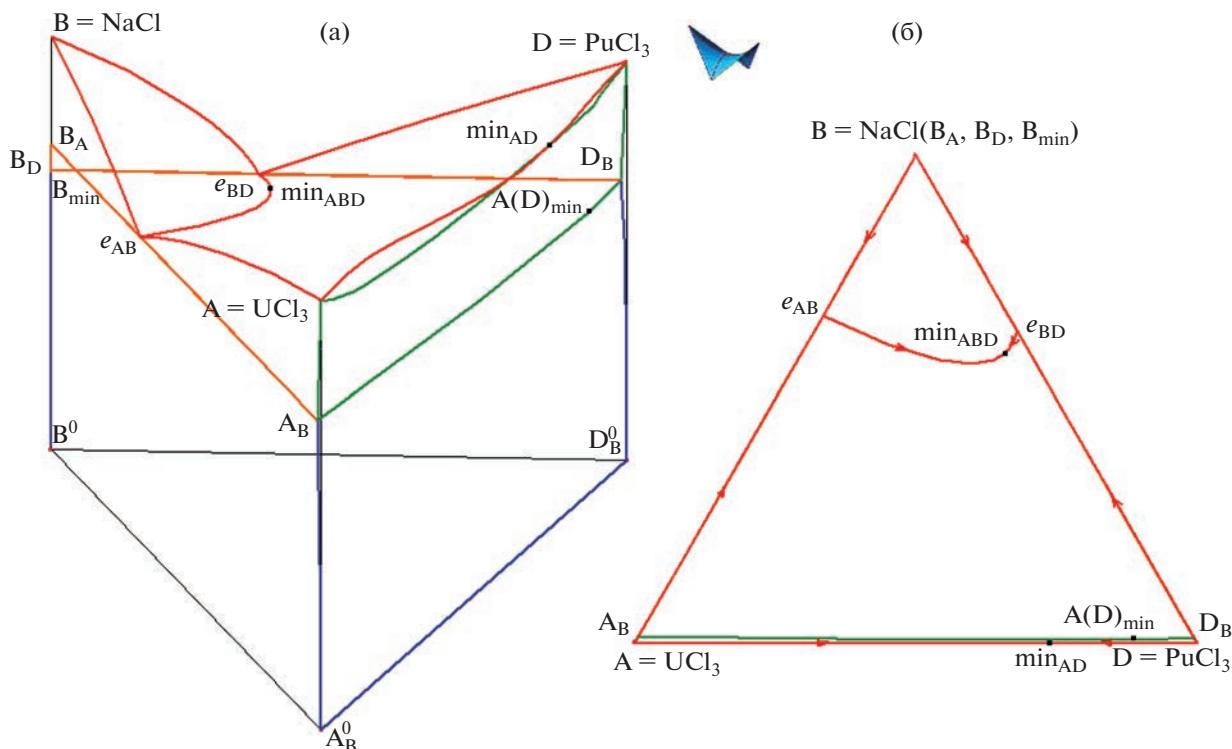


Рис. 1. Компьютерная 3D-модель изобарной фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$ (A–B–D): проекции $T\text{--}x\text{--}y$ (а) и $x\text{--}y$ (б).

e_{AC} , e_{CD}), а также точек минимума (\min_{ABD} , \min_{ACD}) на связывающих их моновариантных линиях и общей точки \min_{AD} на линиях ликвидуса и солидуса в системе $\text{UCl}_3\text{--PuCl}_3$ (A–D) [7, 8] (рис. 1а).

Поверхности солидуса и сольвуса на границе фазовой области NaCl (B) или MgCl_2 (C) в обеих фазовых диаграммах вырождены в соответствующие вертикальные оси, а значения координат бинарных точек (например, для системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$ (A–B–D) – A_B , D_B , A_B^0 , D_B^0 на рис. 1) и тройной точки минимума $A(D)_{\min}$ на поверхности солидуса (на линии $A_B D_B$ на рис. 1а или на линии $A_C D_C$ в системе с хлоридом магния), сопряженной с точкой \min_{ABD} или \min_{ACD} соответственно, взяты приближенно.

3D-модели фазовых диаграмм $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) и $\text{NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (B–C–D)

В двойной системе NaCl--MgCl_2 (B–C) образуются два инконгруэнтно плавящихся соединения: NaMgCl_3 (R1) и Na_2MgCl_4 (R2). Система $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) характеризуется одним квазиперитектическим Q_1^1 : $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{R2}$ ($L + C \rightarrow A + \text{R2}$) и двумя эвтектическими E_1 : $L \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{R1} + \text{R2}$ ($L \rightarrow A + \text{R1} + \text{R2}$) и E_2 : $L \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{NaCl} + \text{R1}$ ($L \rightarrow A + B + \text{R1}$) невариант-

ными превращениями (рис. 36). На моновариантной линии ликвидуса $E_1 E_2$ отмечена точка максимума e_{\max} .

При построении 3D-моделей используется так называемая схема моно- и невариантных состояний. Это обычная схема фазовых реакций Шейла [26], дополненная перечислением траекторий изменения составов участников трехфазных превращений. Столь небольшое дополнение превращает схему фазовых реакций в удобное средство компактного, но информативного описания геометрического строения фазовой диаграммы [27]. В данном случае с помощью схемы моно- и невариантных состояний (табл. 1) установлено, что прототип $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы состоит из пяти поверхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 поверхностей сольвуса, 30 линейчатых поверхностей и 12 симплексов на трех горизонтальных плоскостях при температурах невариантных реакций Q_1 , E_1 , E_2 . Они являются границами пяти двухфазных $L + I$ и пяти однофазных I областей ($I = A, B, C, \text{R1}, \text{R2}$), семи двухфазных ($A + B, A + C, A + \text{R1}, A + \text{R2}, B + \text{R1}, C + \text{R2}, \text{R1} + \text{R2}$) и трех трехфазных ($A + C + \text{R2}, A + \text{R1} + \text{R2}, A + B + \text{R1}$)

¹ Здесь и далее невариантная реакция, в которой участвуют два реагента (один из них расплав) и на выходе образуются два продукта реакции, называемая в классической литературе [25] квазиперитектической, обозначается буквой Q [22].

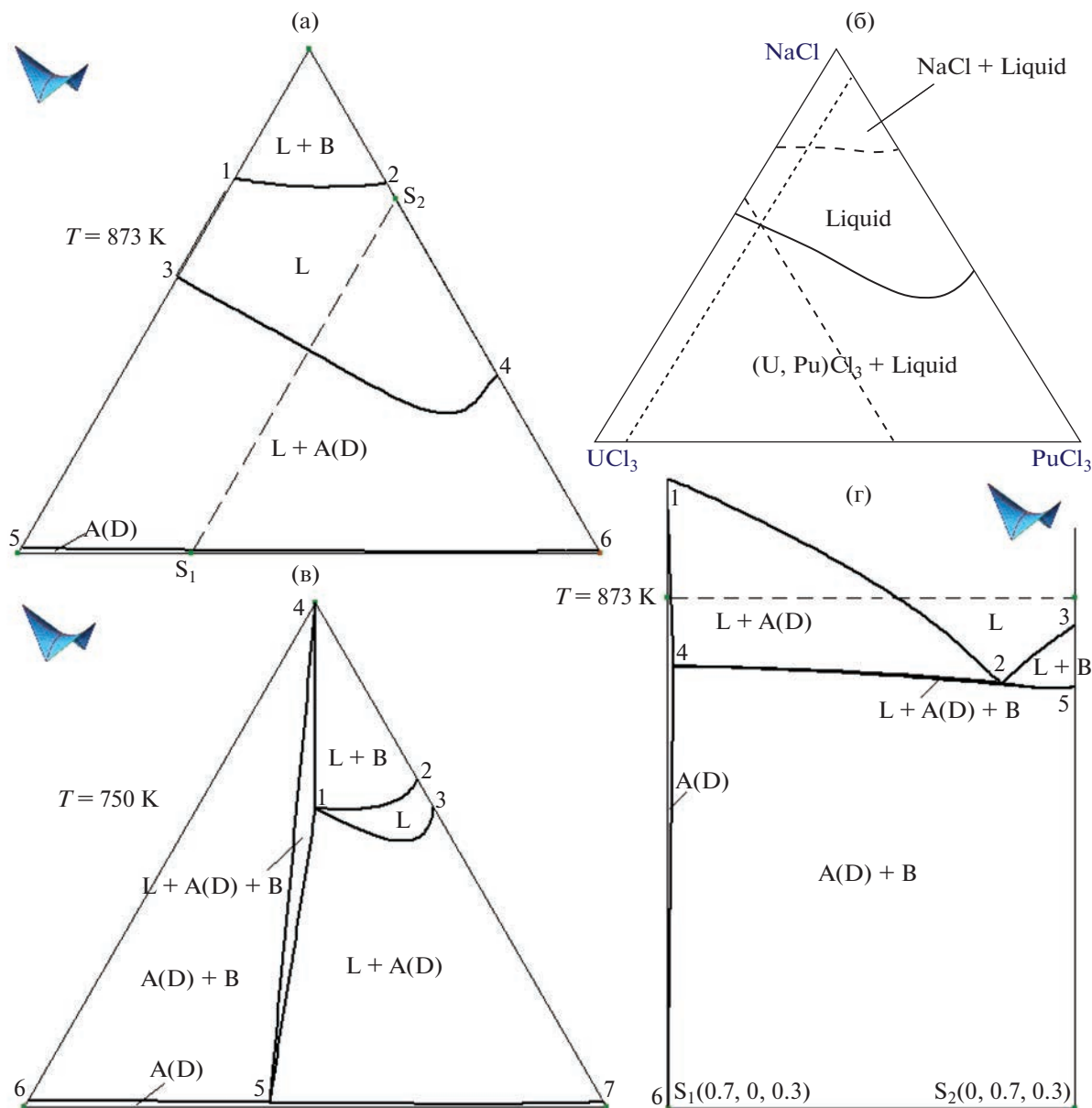


Рис. 2. Изотермические разрезы системы $UCl_3-NaCl-PuCl_3$ (A–B–D): $T = 873$ K (a) – воспроизводит термодинамически рассчитанный разрез [7] (б); $T = 750$ K (в); политермический разрез $z_1(PuCl_3) = 0.3$ (г).

областей в субсолидусе, а также семи трехфазных областей с расплавом $L + I + J$ ($L + A + B$, $L + A + C$, $L + A + R1$, $L + A + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$).

В качестве начальных данных при построении 3D-модели фазовой диаграммы $UCl_3-NaCl-MgCl_2$ (A–B–C) использовали термодинамически рассчитанные координаты бинарных и тройных точек [4, 7]. Отсутствие твердых растворов на основе компонентов и соединений привело к вырождению поверхностей солидуса (четырёх, за исключением солидуса UCl_3) и сольвуса (десяти, за исключением четырех поверхностей на границе области го-

могенности UCl_3), а также восьми линейчатых поверхностей на ограничении фазовых областей: по одной у областей $L + B + R1$, $L + C + R2$ и $L + R1 + R2$, по две у областей $A + C + R2$, $A + R1 + R2$ и $A + B + R1$. Еще три трансформировались в вертикальные плоскости A–R1 и A–R2 (рис. 3а). В итоге фазовая диаграмма реальной системы содержит область гомогенности UCl_3 (A), семь двухфазных ($L + A$, $L + B$, $L + C$, $L + R1$, $L + R2$, $A + R1$, $A + R2$) и 10 трехфазных ($L + A + B$, $L + A + C$, $L + A + R1$, $L + A + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$, $A + C + R2$, $A + B + R1$, $A + R1 + R2$) областей.

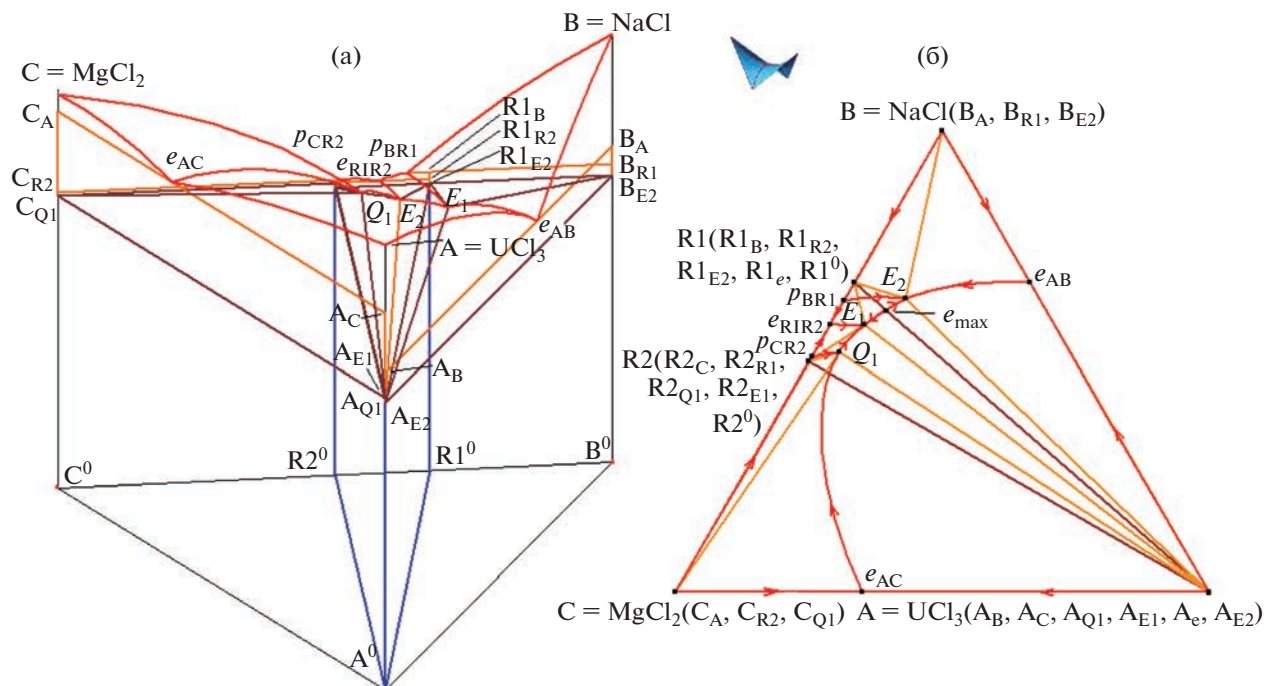


Рис. 3. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2$ (A-B-C): проекции $T\text{-}x\text{-}y$ (а) и $x\text{-}y$ (б).

Построенный для системы $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2$ (A-B-C) прототип можно использовать и для построения 3D-модели фазовой диаграммы системы $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$ (B-C-D). Он тоже состоит из пяти поверхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 поверхностей сольвуса, 30 линейчатых поверхностей и 12 симплексов на трех горизонтальных плоскостях. В отличие от системы с хлоридом урана, в системе с хлоридом плутония, наоборот, одно эвтектическое E_3 : $L \rightarrow \text{NaCl} + \text{PuCl}_3 + \text{R1}$ ($L \rightarrow \text{B} + \text{D} + \text{R1}$) и два квазиперитектических Q_2 : $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$ ($L + \text{C} \rightarrow \text{D} + \text{R2}$) и Q_3 : $L + \text{R1} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$ ($L + \text{R1} \rightarrow \text{D} + \text{R2}$) превращения (рис. 4б).

Фазовое превращение на плоскости Q_3 является вырожденным – точка Q_3 в проекции лежит на линии $\text{PuCl}_3\text{-R2}$ ($\text{D} + \text{R2}$) (рис. 4а). Вырожденные варианты строения невариантных плоскостей проанализированы в работе [28].

В итоге фазовая диаграмма реальной системы содержит пять поверхностей ликвидуса, один солидус, четыре сольвуса и 21 линейчатую поверхность. Фазовую диаграмму формируют семь двухфазных ($L + \text{B}$, $L + \text{C}$, $L + \text{D}$, $L + \text{R1}$, $L + \text{R2}$, $\text{D} + \text{R1}$, $\text{D} + \text{R2}$) и 10 трехфазных ($L + \text{B} + \text{D}$, $L + \text{B} + \text{R1}$, $L + \text{C} + \text{D}$, $L + \text{C} + \text{R2}$, $L + \text{D} + \text{R1}$, $L + \text{D} + \text{R2}$, $L + \text{R1} + \text{R2}$, $\text{C} + \text{D} + \text{R2}$, $\text{B} + \text{D} + \text{R1}$, $\text{D} + \text{R1} + \text{R2}$) областей.

КОМПЬЮТЕРНАЯ 4D-МОДЕЛЬ ИЗОБАРНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$

Схема фазовых реакций для четверной системы составлена по данным об ограничивающих тройных системах (табл. 2). На ее основе построена 4D-модель прототипа (рис. 5) фазовой диаграммы и далее 4D-модель фазовой диаграммы реальной системы $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$ (A-B-C-D) (рис. 6).

Прототип фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$

Согласно схеме фазовых реакций (табл. 2), в системе отсутствуют невариантные пятифазные превращения, а есть только три моновариантных превращения, которым на ликвидусе соответствуют линии Q_1Q_2 , E_1Q_3 и E_2E_3 с максимумом в точке E_{max} , по каждой из которых пересекаются три поверхности.

Таким образом, фазовая диаграмма состоит из семи поверхностей, соответствующих трехфазным превращениям (рис. 5а):

Таблица 1. Схема моно- и невариантных состояний системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2$ (A-B-C), $T_{UCl_3(A)} > T_{NaCl(B)} > T_{MgCl_2(C)} > T_{eAC} > T_{eAB} > T_{pBR1} > T_{pCR2} > T_{eR1R2} > T_{Q1} > T_e > T_{E1} > T_{E2}$

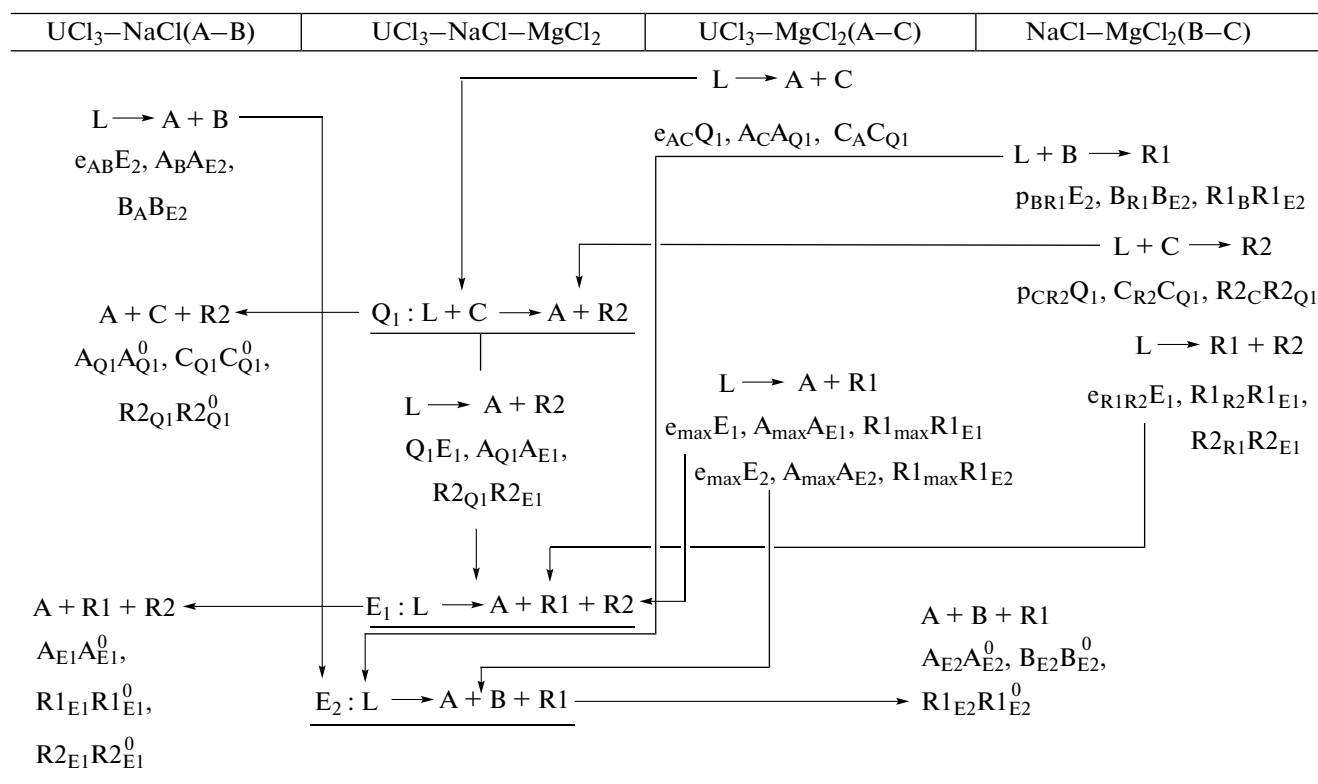
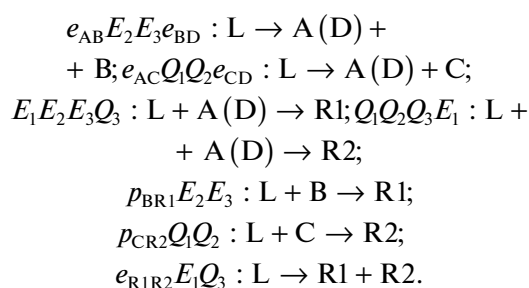
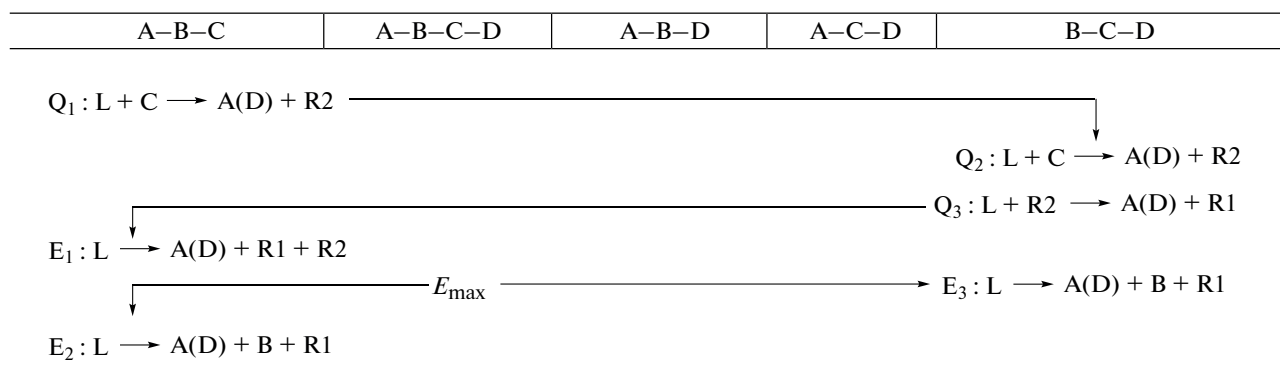


Таблица 2. Схема фазовых реакций в системе $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$ (A-B-C-D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями $NaMgCl_3$ (R1) и Na_2MgCl_4 (R2) (рис. 6)



По этим семи поверхностям пересекаются пять гиперповерхностей ликвидуса компонентов $NaCl$ (B) и $MgCl_2$ (C), соединений $NaMgCl_3$ (R1) и Na_2MgCl_4 (R2), а также твердого раствора UCl_3 ($PuCl_3$) (A (D)), которым соответствуют пять гиперповерхностей солидуса (рис. 5б).

Для каждой из перечисленных семи поверхностей на пересечении двух гиперповерхностей ликвидуса существуют сопряженные поверхно-

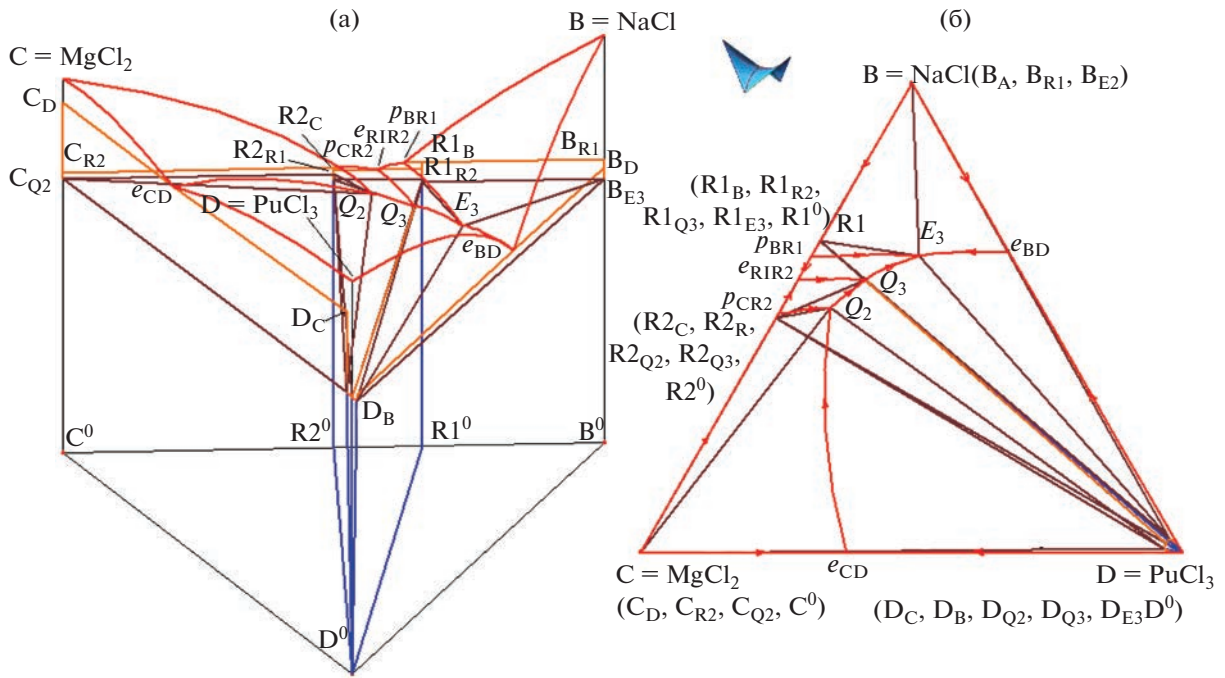


Рис. 4. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы NaCl–MgCl₂–PuCl₃ (B–C–D): проекции T–x–y (а) и x–y (б).

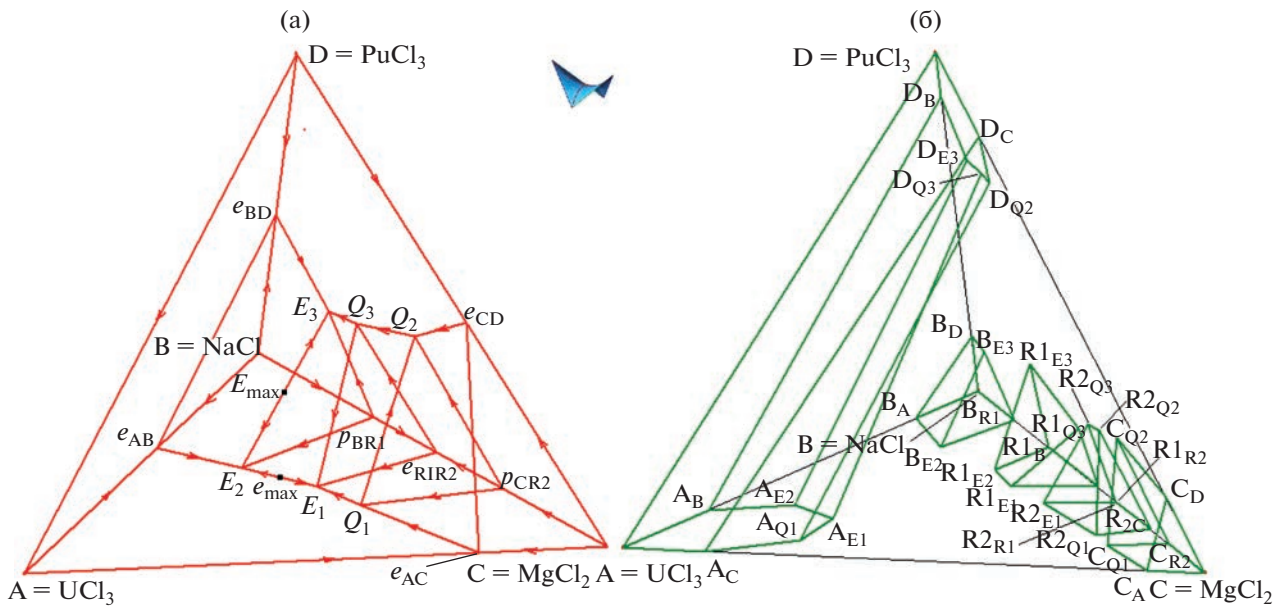


Рис. 5. Прототип гиперповерхностей ликвидуса (а) и солидуса (б) изобарной фазовой диаграммы UCl₃–NaCl–MgCl₂–PuCl₃ (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями NaMgCl₃ (R1) и Na₂MgCl₄ (R2).

сти на солидусе. Например, поверхности $e_{AB}E_2E_3e_{BD}$, по которой пересекаются гиперповерхности ликвидуса A (D) и B (рис. 5а), соответствуют поверхности, принадлежащие гиперповерхностям солидуса A (D) и B: $A_B A_{E2} D_{E3} D_B$ и $B_A B_{E2} B_{E3} B_D$ (рис. 5б). Эти три поверхности попарно являются

направляющими трех линейчатых гиперповерхностей с образующими отрезками. В результате они образуют триаду гиперповерхностей, которые служат границами трехфазной области L + A (D) + B. Поскольку на фазовой диаграмме трехфазных превращений семь, то и таких триад тоже семь (а ли-

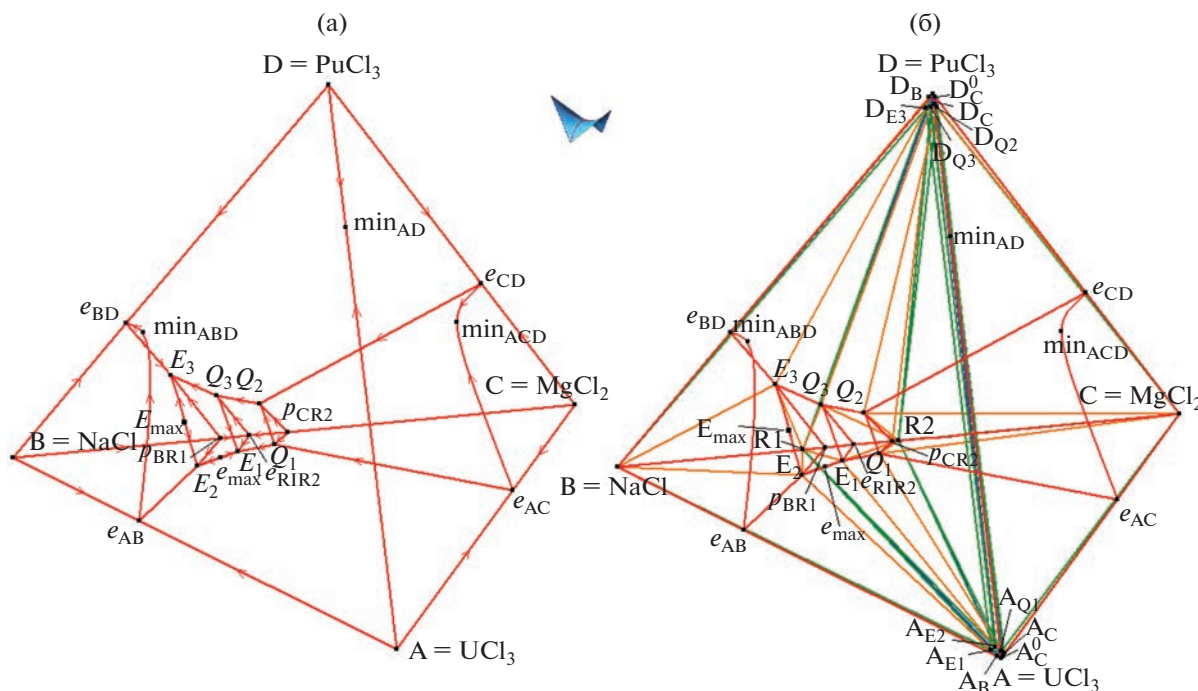


Рис. 6. Фазовая диаграмма UCl_3 – $NaCl$ – $MgCl_2$ – $PuCl_3$ (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями $NaMgCl_3$ (R1) и Na_2MgCl_4 (R2): x–y–z-проекция гиперповерхностей ликвидуса (а); x–y–z-проекция всех гиперповерхностей (б).

нейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком, которые по три формируют границы трехфазных областей, – в три раза больше, т.е. 21).

У каждой из трех линий Q_1Q_2 , Q_3E_1 , E_2E_3 , по которым пересекаются по три гиперповерхности ликвидуса, есть три моновариантные (сопряженные с ней) линии Q_1Q_2 на гиперповерхностях солидуса (рис. 5б). Например, линии на пересечении гиперповерхностей ликвидуса A (D), C и R2 (рис. 5а) соответствуют линии $A_{Q1}D_{Q2}$, $C_{Q1}C_{Q2}$ и $R2_{Q1}R2_{Q2}$ (рис. 5б) на гиперповерхностях солидуса.

Каждые три из четырех линий становятся направляющими линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью. В итоге формируются четыре линейчатые гиперповерхности, в границах которых заключена фазовая область $L + A(D) + C + R2$. Всего на фазовой диаграмме таких тетраэдров три. Они служат границами четырехфазных областей: $L + A(D) + C + R2$, $L + A(D) + B + R2$, $L + A(D) + C + R1 + R2$.

Границами семи двухфазных областей $A(D) + B$, $A(D) + C$, $A(D) + R1$, $A(D) + R2$, $B + R1$, $C + R2$, $R1 + R2$ служат, в частности, семь пар гиперповерхностей солидуса. И еще три триады линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком объединяются в границы фазовых областей без расплава: $A(D) + B + R1$, $A(D) + C + R2$, $A(D) + C + R1 + R2$.

В результате анализа схемы фазовых реакций и после построения прототипа можно сделать вывод, что фазовая диаграмма четверной системы состоит из 66 гиперповерхностей (пяти пар сопряженных гиперповерхностей ликвидуса и солидуса), 14 – сольвуса, 21 линейчатой гиперповерхности с образующим отрезком для ограничения семи трехфазных областей с расплавом и еще девяти на границах трех трехфазных областей без расплава, а также 12 линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью (горизонтальным треугольным симплексом) и 30 фазовых областей (пяти однофазных $I = A(D)$, B, C, R1, R2 и пяти двухфазных с расплавом $L + I$, семи трехфазных с расплавом $L + A(D) + B$, $L + A(D) + C$, $L + A(D) + R1$, $L + A(D) + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$ и семи двухфазных с теми же фазами, но без расплава; трех четырехфазных $L + A(D) + B + R1$, $L + A(D) + C + R2$, $L + A(D) + R1 + R2$ с расплавом и аналогичных трех трехфазных без расплава $A(D) + B + R1$, $A(D) + C + R2$, $A(D) + C + R1 + R2$.

Компьютерная 4D-модель изобарной фазовой диаграммы UCl_3 – $NaCl$ – $MgCl_2$ – $PuCl_3$

После ввода в прототип реальных координат (составов и температур) базовых точек из пяти гиперповерхностей солидуса четыре вырождаются в температурные вертикали четырехмерного про-

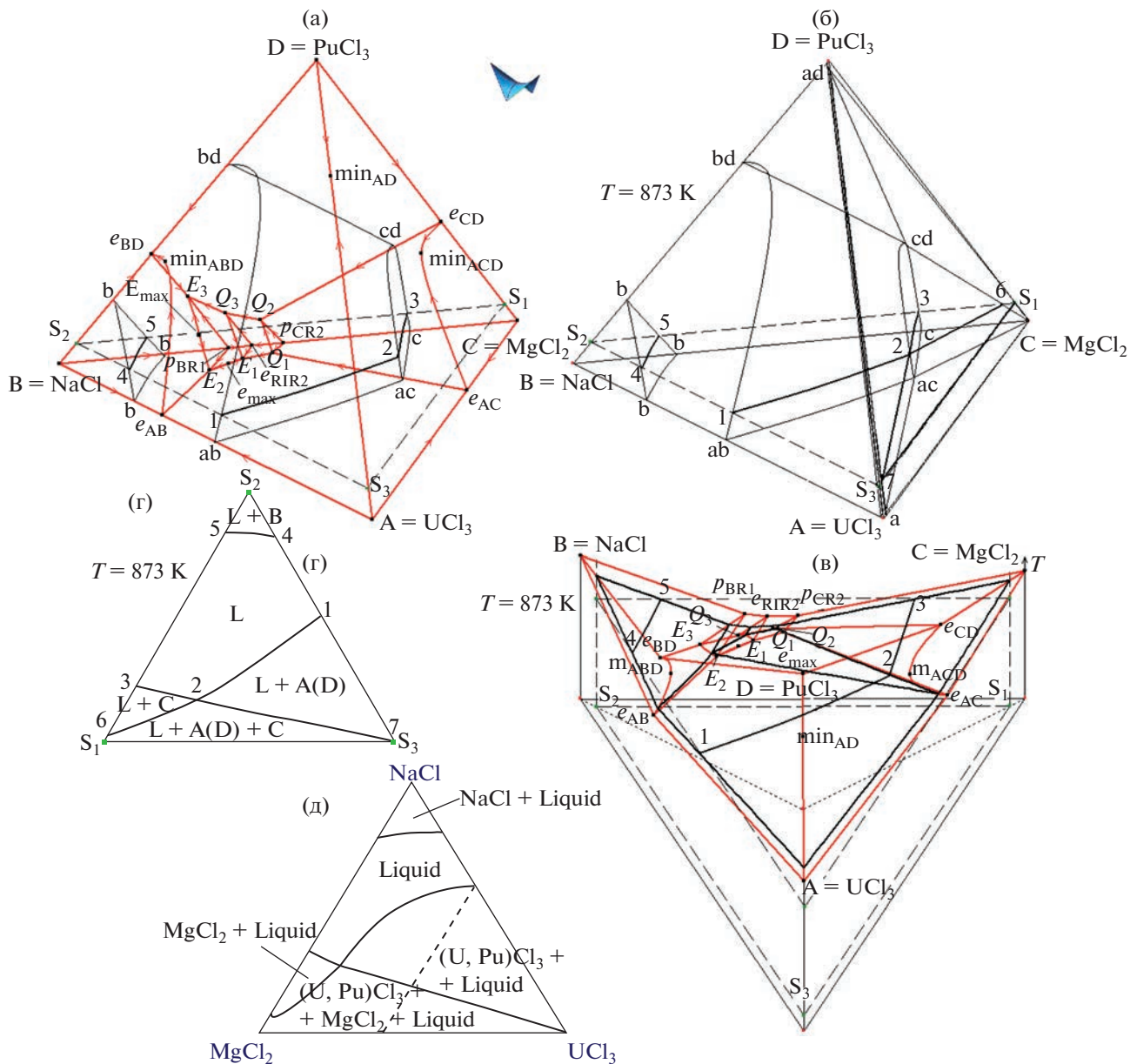


Рис. 7. Изотермический при $T = 873$ K (б) и политермический $S_1(0, 0, 0.93, 0.07) - S_2(0, 0.93, 0, 0.07) - S_3(0.93, 0, 0, 0.07)$ (в) 3D-разрезы фазовой диаграммы системы $UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3$ (A-B-C-D) (а); сечение плоскостью $z_4(PuCl_3) = 0.07$ 3D-разреза при 873 K совпадает с сечением плоскостью при $T = 873$ K 3D-разреза $z_4(PuCl_3) = 0.07$ (г) и соответствует термодинамически рассчитанному разрезу [7] (д).

странства в точках В, С, R1, R2. Невырожденной остается гиперповерхность солидуса, соответствующая окончанию первичной кристаллизации твердого раствора UCl_3 ($PuCl_3$) (А (D)). Из 14 гиперповерхностей сольвуса невырожденными являются четыре гиперповерхности, которые отделяют двухфазные области А (D) + В, А (D) + С, А (D) + R1, А (D) + R2 от области гомогенности твердого раствора А (D). Вырождаются три линейчатые гиперповерхности с образующим отрезком, которые разделяют между собой области $L + B + R1$ и $B + R1$,

$L + C + R2$ и $C + R2$, $L + R1 + R2$ и $R1 + R2$. Еще три аналогичные линейчатые гиперповерхности (тоже с образующим отрезком) находятся на границах областей А (D) + В + R1 и $B + R1$, А (D) + С + R2 и $C + R2$, А (D) + R1 + R2 и $R1 + R2$. Таким образом, проекции фазовых областей $R1 + R2$, $C + R2$, $B + R1$ сливаются с соответствующим ребром концентрационного тетраэдра, областей В и С – с его вершинами, областей R1 и R2 – с точками на ребре ВС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компьютерная 4D-модель фазовой диаграммы позволяет воспроизводить 2D-разрезы и строить любые произвольно заданные 3D-разрезы и их 2D-сечения (рис. 7), в том числе для того, чтобы верифицировать и далее оценить адекватность модели и понять особенности геометрического строения T - x - y - z -диаграммы.

Для оценки адекватности полученной 4D-модели проводится сравнение ее разрезов с аналогичными разрезами, полученными из экспериментов либо рассчитанными термодинамически. Например, в [7] показан изотермический 2D-разрез при $T = 873$ К на сечении концентрационного тетраэдра плоскостью при постоянном содержании PuCl_3 , равном 0.07 мол. д. (рис. 7д). Для воспроизведения этого разреза программой PD Designer можно действовать по одному из двух сценариев.

Во-первых, можно построить тетраэдр, соответствующий изотермическому разрезу при 873 К (рис. 7б), а затем рассечь этот тетраэдр плоскостью $S_1S_2S_3$ при фиксированном (0.07 мол. д.) содержании PuCl_3 . На изотермическом 3D-разрезе (рис. 7б) поверхности ab - bd - cd - ac , b - b - b и ac - cd - c отвечают сечениям гиперповерхностей ликвидуса UCl_3 (PuCl_3) (A (D)), NaCl (B) и MgCl_2 (C) соответственно. Кроме них на разрезе можно увидеть поверхности a - ac - cd - ad , ac - cd - C и a - ad - C – сечения линейчатых гиперповерхностей, которые служат границами трехфазной области $L + A$ (D) + C. После того как изотермический 3D-разрез рассекается плоскостью $S_1S_2S_3$, на пересеченных поверхностях остаются линии: 1–2 (след от сечения ab - bd - cd - ac), 2–3 (ac - cd - c), 4–5 (b - b - b), 2–7 (a - ac - cd - ad) и 2–6 (ac - cd - C). Эти же линии присутствуют на 2D-сечении (рис. 7г).

Второй вариант – пересечь плоскостью при 0.07 мол. д. PuCl_3 исходный концентрационный тетраэдр, а затем ортогонально полученному треугольнику $S_1S_2S_3$ восстановить температурную ось и в полученных координатах построить следы от сечения всех гиперповерхностей фазовой диаграммы (рис. 7в). Далее полученная трехмерная фигура сечется изотермической плоскостью при 873 К. В этом случае получается то же 2D-сечение четырехмерного объекта – T - x - y - z -диаграммы системы UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3 (рис. 7г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены трехмерные (3D) компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм UCl_3 - NaCl - MgCl_2 , UCl_3 - NaCl - PuCl_3 , UCl_3 - MgCl_2 - PuCl_3 , NaCl - MgCl_2 - PuCl_3 .

Сконструирована четырехмерная (4D) компьютерная модель фазовой диаграммы UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3 .

Показано, что в общем виде фазовая диаграмма четверной системы (ее прототипа) состоит из 66 гиперповерхностей, в том числе из пяти гиперповерхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 гиперповерхностей сольвуса, а также 30 линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком и 12 линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью. Эти гиперповерхности служат границами 30 фазовых областей, включая пять однофазных, 12 двух-, 10 трех- и три четырехфазные области.

Изобарная фазовая диаграмма реальной четверной системы UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3 включает те же пять гиперповерхностей ликвидуса, одну – солидуса, четыре гиперповерхности сольвуса. Из 30 линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком остаются невырожденными 24. Таким образом, 46 гиперповерхностей и 17 фазовых областей формируют геометрическое строение фазовой диаграммы.

Как компьютерные 3D-, так и 4D-модели способны воспроизводить известные (опубликованные) 2D-сечения и представлять любые 2D- и 3D-разрезы (изотермические и политермические) для визуализации геометрического строения всех рассмотренных фазовых диаграмм. Поэтому для проверки корректности спрогнозированной по схеме фазовых реакций 4D-модели фазовой диаграммы UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3 удалось воспользоваться сравнением модельного и опубликованного [7] разрезов при $T = 873$ К и постоянном содержании хлорида плутония (0.07 мол. д.).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзаказом ФГБУН ИФМ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 0270-2021-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600780>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin H., Wu S., Wang X. et al // J. Fluor. Chem. 2019. V. 217. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
3. Mourougov A., Vokov P.M. // Energy Convers. Manage. 2006. V. 47. P. 2761.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.02.013>
4. Pelton A.D., Chartrand P. // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32A. P. 1361.
<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0227-2>
5. Trnovcova V., Garashina L.S., Skubla A. et al // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6)
6. Федоров П.П., Бучинская И.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1054.
7. Beneš O., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 375. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.01.007>
8. Beneš O. Thermodynamics of Molten Salts for Nuclear Applications. PhD, Diss. Prague, Czech Rep. 2008. 205 p.
9. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 433. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.045>
10. Yin H., Wu X., Ling C. et al. // CALPHAD. 2022. V. 77. 102427.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102427>
11. Yin H., Lin J., Hu B. et al. // CALPHAD. 2020. V. 70. 101783.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101783>
12. Yingling J.A., Schorne-Pinto J., Aziziha M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2023. V. 179. 106974.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106974>
13. Beneš O., van der Meer J.P.M., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2007. V. 31. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.004>
14. Beneš O., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 377. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.04.004>
15. Beneš O., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2008. V. 32. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.07.006>
16. van der Meer J.P.M., Konings R.J.M., Oonk H.A.J. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 357. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.042>
17. Савчук Р.Н., Файдюк Н.В., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 780.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1406018X>
18. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Михаличенко А.А. и др. // Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 6. С. 341.
19. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R. et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>
20. Murakami T., Rodrigues A., Ougier M. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.045>
21. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // Thermochem. Acta. 2017. V. 653. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
22. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцьк В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1090.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600524>
23. Fredrickson G.L., Yoo T.-S. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 528. P. 151883.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151883>
24. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. P. 175.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
25. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Amsterdam—London—New York: Elsevier Publ. Comp., 1966. 290 p.
26. Connell R.G. // J. Phase Equilib. Diffus. 1994. V. 15. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
27. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
28. Lukas H.L., Henig E.T., Petzow G. // Z. Metallkd. 1986. V. 77. P. 360.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.33+546.6

СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИОННАЯ
ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ВИСМУТА,
ЗАМЕЩЕННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (ОБЗОР)

© 2023 г. Н. И. Мацкевич^{а, *}, А. Н. Семерикова^а, Д. А. Самошкин^{а, б},
С. В. Станкус^б, В. П. Зайцев^{а, с}, 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

^сСибирский государственный университет водного транспорта,
ул. Щетинкина, 33, Новосибирск, 630099 Россия

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

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Представлены методы синтеза, термодинамические и функциональные свойства соединений на основе ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами. Данные соединения являются перспективными материалами для топливных элементов, керамических кислородных генераторов, электрокатализа и др. Как показал обзор, большинство соединений имеют кубическую структуру δ -формы оксида висмута, которая обладает самой высокой ионной проводимостью среди твердотельных ионных проводников. Соединения обладают высокой энтальпией решетки и поэтому являются перспективными высокоэнергетическими соединениями. В обзоре рассмотрены работы по базовым термодинамическим характеристикам ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами. Проанализировано изменение стандартных энтальпий образования, энтальпий решеток, теплоемкости при замене одного редкоземельного элемента другим. Показано, что с уменьшением радиуса РЗЭ стандартные энтальпии образования и энтальпии решеток увеличиваются. Изучено изменение ионной проводимости при изменении температуры и содержания редкоземельного элемента. Показано, что с увеличением температуры и содержания РЗЭ проводимость увеличивается.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид ниобия, редкоземельные элементы, синтез, структура, энтальпия образования, энтальпия решетки, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X23600731, EDN: DJDHDD

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что δ -форма оксида висмута (δ - Bi_2O_3) обладает уникальными свойствами: она имеет кубическую структуру и наиболее высокую ионную проводимость среди твердотельных ионных проводников [1–5]. Эти уникальные свойства открывают перспективы для использования соединений со структурой δ -формы оксида висмута в качестве электролитов топливных элементов, керамических кислородных генераторов и др. Получить кубическую структуру очень важно для применения, поскольку в этом случае функциональные свойства мало зависят от направления. Однако проблема заключается в том, что δ -форма оксида висмута является устойчивой в очень узком интервале температур – от 1003 до 1103 К.

Для увеличения интервала устойчивости δ -формы оксида висмута используют замещение висмута различными элементами III–VII групп. Висмут замещают на такие элементы, как ниобий, вольфрам, рений, а также редкоземельные металлы [6–10]. В ряде случаев применяют содопирование, т.е. замещение двумя и более элементами. Для перспективного применения необходимо соблюдение по меньшей мере двух условий: соединения должны быть устойчивыми и обладать высокими функциональными характеристиками.

Очень хорошие результаты были достигнуты при содопировании оксида висмута рением(VII) и редкоземельными элементами (РЗЭ) [11–15]. Был получен новый класс соединений состава $\text{Bi}_{12.5}\text{RE}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (RE – редкоземельный элемент). Данные соединения имеют кубическую структуру

флюорита (пр. гр. $Fm3m$). Они обладают высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью наиболее используемых соединений на основе оксида висмута BiVO_4 [16, 17]. Одним из достижений для соединений состава $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является то, что удалось получить чистые фазы для всех РЗЭ от лантана до лютеция. Однако рений является дорогостоящим элементом. Кроме того, полученные перренаты висмута являются гигроскопичными. В связи с этим мировое научное сообщество обратилось к поиску новых содопированных соединений на основе оксида висмута. Одними из таких соединений оказались ниобаты висмута, замещенные редкоземельными элементами. Среди большого выбора катионов для замещения δ -формы оксида висмута Nb^{5+} является наиболее предпочтительным из-за его высокой эффективности стабилизировать кубическую δ -форму оксида висмута до комнатной температуры. Минимальная концентрация ниобия, необходимая для стабилизации δ -формы оксида висмута, составляет 10%.

В настоящем обзоре с акцентом на термодинамические свойства приведены методы синтеза, базовые термодинамические характеристики и некоторые функциональные свойства ниобатов висмута и ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами. Кроме того, проанализированы закономерности изменения термодинамических свойств в зависимости от радиуса РЗЭ. Термодинамические исследования позволяют оптимизировать условия синтеза соединений, определить изменения параметров, характеризующих стабильность и деградацию материалов и др.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ

Нами рассмотрен синтез ниобатов висмута и ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами. Одной из целей было описание способов получения веществ со структурой δ -формы оксида висмута, которая обладает высокой ионной проводимостью. Как показало изучение литературы, основным методом синтеза ниобатов висмута является метод твердофазных реакций. Твердофазный синтез проводится при высоких температурах из оксида висмута и оксида ниобия (Nb_2O_5). Ниже приведем некоторые из работ, в которых были получены ниобаты висмута различного состава.

В работе [18] методом твердофазного синтеза был получен поликристаллический образец Bi_3NbO_7 из стехиометрической смеси высококачественных Bi_2O_3 и Nb_2O_5 . После тщательного перемешивания порошок сначала нагревали при 973 К для образования менее летучих соединений ниобия и во избежание потерь Bi_2O_3 в процессе спекания при более высокой температуре, а затем

прореагировавший порошок прокачивали при 1073 К для получения Bi_3NbO_7 .

Оригинальный метод получения нанопластин ниобата висмута (Bi_3NbO_7) был предложен в работе [19]. Для синтеза использовали цитрат висмута ($\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), пятиокись ниобия (Nb_2O_5), раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), NaOH и этанол. Структуры нанопластин ниобата висмута были синтезированы одностадийным гидротермальным методом с использованием $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и Nb_2O_5 в качестве прекурсоров. Сначала к цитрату висмута добавляли аммиак. Затем в раствор NaOH добавляли Nb_2O_5 при магнитном перемешивании. Далее раствор, содержащий $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, приливали к суспензии Nb_2O_5 . Полученную суспензию переносили в автоклав. Смесь нагревали в автоклаве при 473 К под автогенным давлением, а затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Образовавшиеся осадки тщательно промывали этанолом и деионизированной водой и сушили при 323 К на воздухе.

В работе [20] кристаллы BiNbO_4 были получены обжигом смеси полукристаллического оксида висмута высокой чистоты и оксида ниобия(V). Вещества помещали в платиновую капсулу и выдерживали при температуре 388 К на воздухе. Кристаллы представляли собой бледно-желтые призмы.

В работе [21] был синтезирован керамический образец BiNbO_4 методом твердофазных реакций. Начальные реагенты Bi_2O_3 и Nb_2O_5 взвешивали в стехиометрических количествах. Синтез проводили по реакции: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{BiNbO}_4$. Смесь оксидов сначала растирали в агатовой ступке. После этого выполняли мокрый помол с использованием этилового спирта, планетарной мельницы и циркониевых шаров. После измельчения порошки высушивали. Далее порошки прессовали в таблетки диаметром 20 мм под давлением 300 МПа в матрице из нержавеющей стали. После этого спрессованные таблетки помещали в тигель из оксида алюминия и обжигали на воздухе при 1023 К. После термообработки таблетки измельчали в ступке и подвергали мокрому измельчению и повторной сушке. Окончательное спекание проводили на воздухе в печи при температурах 1143, 1183, 1323, 1353 К.

Авторы [22] синтезировали соединение BiNbO_4 методом твердофазного синтеза из Bi_2O_3 и Nb_2O_5 . Образцы тщательно перемешивали и отжигали в печи при температуре выше 1273 К. После отжига проводили рентгенофазовый анализ, который показал, что получена индивидуальная фаза.

В работе [23] соединение BiNbO_4 было получено методом низкотемпературного синтеза с применением золь-гель технологии. Для синтеза использовали нитрат висмута и нитрат ниобия. Фаза была получена разложением нитратного комплекса

при 873 К, что на 200 К ниже температуры твердофазного синтеза.

В работе [24] соединение $\text{BiNb}_5\text{O}_{14}$ было синтезировано методом твердофазного синтеза из Bi_2O_3 и Nb_2O_5 . Стехиометрическую смесь перемешивали в агатовой ступке и нагревали в платиновом тигле до температуры 1173 К на воздухе. Далее смесь снова перетирала и нагревали до температуры 1223 К. Рентгенофазовый анализ показал, что фаза является индивидуальной.

В работе [25] соединение $\text{Bi}_5\text{NbO}_{10}$ было синтезировано золь-гель методом. В качестве основных реактивов использовали нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и Nb_2O_5 . Для проведения синтеза оксид ниобия растворяли в плавиковой кислоте. Далее гидрат оксида ниобия ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) осаждали, используя раствор аммиака. Нитрат висмута растворяли в этилендиаминтетрауксусной кислоте. После этого растворы, содержащие висмут и ниобий, смешивали и нагревали до 333 К, а затем до 373 К. Последнюю стадию нагрева проводили при температурах 1073–1173 К. Рентгенофазовый анализ подтвердил индивидуальность соединения.

Фаза $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$ была синтезирована из Bi_2O_3 и Nb_2O_5 методом твердофазного синтеза [26]. Стехиометрическую смесь подвергали мокрому помолу и отжигали при температуре 1013 К. После этого смесь отжигали при 1073 К. Индивидуальность соединения подтверждена рентгенофазовым анализом.

Рассмотрение работ по синтезу недопированных ниобатов висмута показало, что для синтеза этих соединений применяют два метода: твердофазный синтез и золь-гель метод. В качестве прекурсоров используются оксид висмута, оксид ниобия(V), цитрат висмута, нитрат висмута, нитрат ниобия. Для подготовки смеси используется как сухой, так и мокрый помол. Соединения синтезируют как в виде таблеток, так и в виде порошка. Золь-гель метод снижает температуру синтеза на 200 К.

Далее перейдем к описанию синтеза ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами. Несколько работ посвящено замещению ниобатов висмута иттрием.

Авторы [27–29] синтезировали образцы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) методом твердофазного синтеза с использованием соответствующих количеств Bi_2O_3 , Y_2O_3 и Nb_2O_5 . Изначально смесь измельчали в этаноле с помощью планетарной шаровой мельницы. Высушенную смесь нагревали при температуре 1013 К, затем охлаждали, перемалывали и прессовали. Прессование проводили при давлении 400 МПа, затем смесь выдерживали при температуре 1073 К. Авторы [30, 31] синтезировали ниобат висмута, замещенный иттрием, $\text{Bi}_{3.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7.75-x}$ ($0.0 < x < 0.8$) и соедине-

ние $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$ [30], а также фазу $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ [31] по технологии, описанной в работах [27–29].

В работе [32] синтезировали ниобат висмута, замещенный иттербием, состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$ ($0.2 < x < 0.8$) из высокочистых оксидов висмута, ниобия и иттербия. Прекурсоры перемешивали в планетарной мельнице в этаноле, затем нагревали при температурах 1023, 1123 и 1223 К.

Авторы [33] по керамической технологии синтезировали ниобат висмута, замещенный эрбием $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$), из высокочистых оксидов. Сначала вещества перемалывали в планетарной мельнице, затем нагревали при температурах 1023 и 1073 К.

Серию соединений на основе ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, синтезировали авторы работ [34–38]. В работе [34] из оксидов методом твердофазного синтеза были получены соединения $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ ($x = 0.05; 0.1; y = 0-0.3$). Синтез проводили при температурах 873–1123 К. Соединение $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$ было получено методом твердофазного синтеза по керамической технологии при температуре 1093 К в работе [35]. Тем же самым методом в работах [36–38] синтезированы соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7 \pm \delta}$ ($y = 0-0.5$), $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5 \pm \delta}$ ($y = 0.1-1$).

В работах [39–43] была получена серия соединений на основе ниобата висмута, замещенного редкоземельными элементами (Lu, Dy, Er, Sm) состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE – редкоземельный элемент). Соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Lu, Er, Dy, Sm) были синтезированы методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей оксидов: Bi_2O_3 , Lu_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3 . Высокочистый оксид висмута марки 5 N (99.999 мас. %) подвергался глубокой очистке в ИНХ СО РАН. Содержание примесей Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Te, Zn, определенное методом масс-спектрометрии с индукционной плазмой (масс-спектрометр iCAP-Qc), не превышало 10^{-5} мас. %. Стехиометрические смеси перемешивались в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6. После перемешивания смесь спрессовывалась (пресс ПГР-400) и отжигалась в печи (SNOL 4/1300). Наилучшие результаты по синтезу были достигнуты при температуре 1073 К.

Характеризация образцов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Lu, Er, Dy, Sm), полученных в работах [39–43], была выполнена рентгенофазовым и химическим анализами. Содержание элементов определили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание кислорода – методом восстановительного плавления. Результаты анализов показали, что в пределах погрешности полученные соединения соответствуют формулам: $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Lu, Er, Dy, Sm).

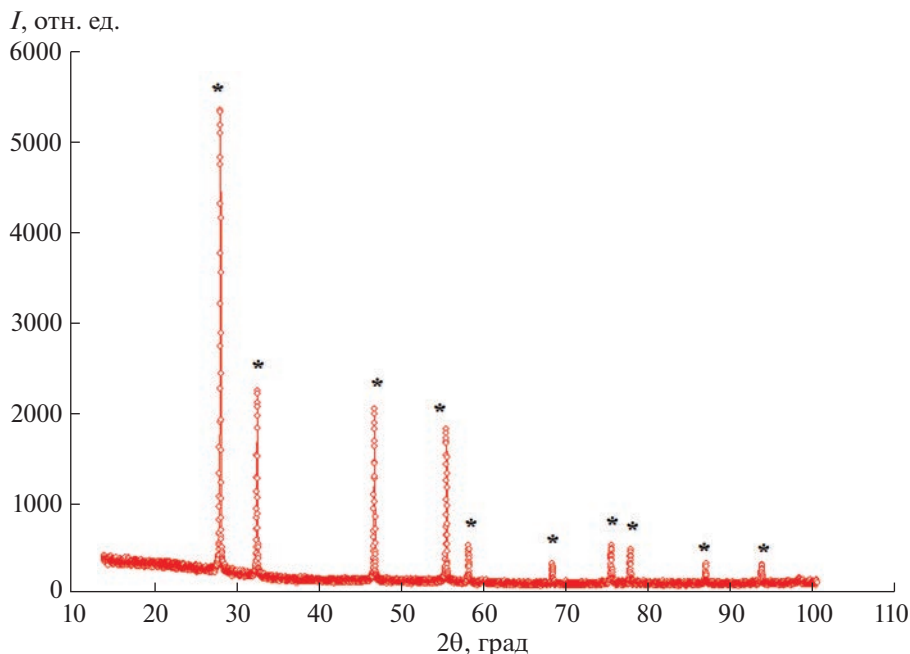


Рис. 1. Типичная дифрактограмма образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, звездочкой обозначены пики, принадлежащие соединению $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Данные работ [39–43].

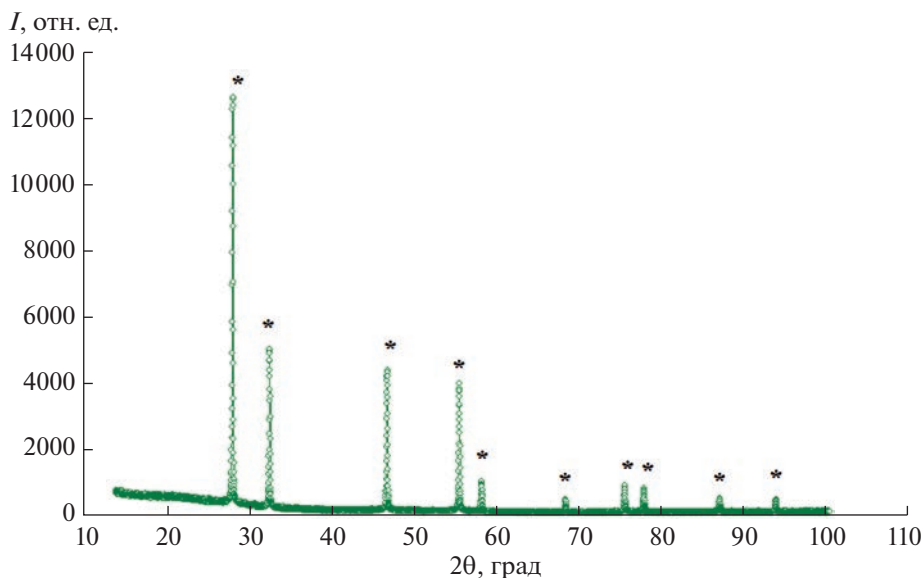


Рис. 2. Типичная дифрактограмма образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, звездочкой обозначены пики, принадлежащие соединению $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Данные работ [39–43].

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Типичные дифрактограммы образцов, принадлежащих к пр. гр. $Fm\bar{3}m$, приведены на рис. 1, 2.

С использованием программы FullProf в работах [39–43] определена пространственная группа и параметры решетки для соединений

$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (флюорит, кубическая). Параметр решетки для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$: $a = 0.54894(8)$ нм. Параметр решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$: $a = 0.54853(9)$ нм. Параметр решетки для $\text{Bi}_3\text{Lu}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{6.2}$: $a = 0.54814(7)$ нм.

Рассмотрение работ по синтезу ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элемента-

ми, показало, что проводилось замещение ниобия на иттрий, иттербий, эрбий, лютеций, диспрозий, самарий. В качестве прекурсоров использовались: оксид висмута, оксиды РЗЭ, оксид ниобия(V). Для синтеза замещенных ниобатов висмута применялся только метод твердофазного синтеза. В то время как для синтеза незамещенных ниобатов висмута использовалось два метода: твердофазных реакций и золь-гель. Для подготовки смеси использовался как мокрый помол в этаноле, так и сухой помол.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Основные базовые термодинамические характеристики, которые необходимы для предсказания и оптимизации условий синтеза, установления параметров изменения стабильности и деградации материалов, определения характеристик реакций взаимодействия с окружающей средой (вода, воздух, углекислый газ и др.), определения существования и параметров фазовых переходов и др. — это стандартные энтальпии образования, энтальпии решеток, энтропия, теплоемкость.

Для определения стандартных энтальпий образования сложных соединений, в основном, используются два метода: метод калориметрии растворения [44–48] и метод высокотемпературной калориметрии в расплавах [49, 50]. В редких случаях используется метод калориметрии сжигания. Метод калориметрии растворения заключается в создании термохимического цикла таким образом, что энтальпия растворения исследуемого вещества при комнатных температурах в растворах кислот или щелочей сравнивается с энтальпиями растворения прекурсоров, содержащих входящие в соединения элементы. А далее на основе полученных экспериментальных данных рассчитываются стандартные энтальпии образования. В качестве растворителей используются растворы концентрированных или разбавленных кислот и щелочей или подходящие органические жидкости. Метод высокотемпературной реакционной калориметрии заключается в создании подобного термохимического цикла так, что энтальпия растворения исследуемого соединения при высоких температурах в расплавах сравнивается с энтальпиями растворения прекурсоров. В качестве высокотемпературных расплавов используются расплавы молибдатов или вольфраматов или расплавы боратных стекол. В методическом плане при определении стандартных энтальпий образования ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, метод калориметрии растворения является наиболее подходящим, чем метод высокотемпературной реакционной калориметрии. Метод растворной калориметрии позволяет получить энтальпии образования

при стандартной температуре 298.15 К. В то время как в методе высокотемпературной реакционной калориметрии измеряют энтальпии образования при высоких температурах, а пересчет к стандартной температуре требует знания теплоемкостей.

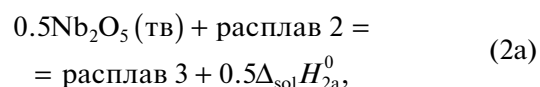
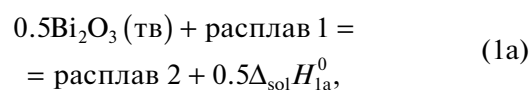
Для определения высокотемпературной теплоемкости, температур и теплот фазовых переходов, в основном, используется два метода: метод калориметрии смешения и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [51–54]. В методе калориметрии смешения (или дроп-калориметрии) проводится сброс исходного вещества из зоны высоких температур в зону комнатных температур, при этом измеряют изменение теплосодержания. Метод является достаточно точным (0.1–0.5%), однако требует больших временных затрат и больших объемов веществ. В методе ДСК исследуемое вещество располагается в специальной ячейке и нагревается до заданных температур с определенной скоростью, при этом измеряется дифференциальный тепловой поток между ячейкой с образцом и пустой ячейкой сравнения. Далее с использованием данных эталонного материала с хорошо изученными свойствами или стандарта (например, Al_2O_3) рассчитывается теплоемкость исследуемого вещества “методом отношений”. Метод требует малых количеств вещества (порядка 10 мг и более), но значительно уступает методу калориметрии смешения по точности (1–3%). Однако для решения большинства задач использование метода ДСК достаточно.

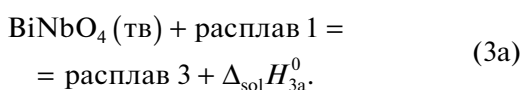
Поиск по наиболее полной базе термодинамических свойств [55] показал, что термодинамические характеристики соединений в системе $Bi_2O_3-Nb_2O_5-RE_2O_3$ практически отсутствуют.

Стандартные энтальпии образования

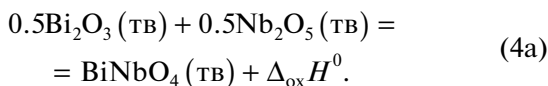
В работе [56] измерена энтальпия образования ниобата висмута состава $BiNbO_4$ из оксидов. Для определения энтальпии образования авторы использовали высокотемпературную калориметрию. Соединения Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , $BiNbO_4$ растворялись в расплаве молибдата натрия $3Na_2O + 4MoO_3$ при 1073 К.

Все измерения проводились в высокотемпературном калориметре Multi HTC 96 (Setaram, Франция). Термохимический цикл для определения энтальпии образования из оксидов представлен ниже:





Суммируя уравнения реакций (1a), (2a) и вычитая уравнения реакции (3a) можно получить уравнение реакции (4a):



С использованием закона Гесса можно получить:

$$\Delta_{\text{ox}} H^0 = 0.5\Delta_{\text{sol}} H_{1a}^0 + 0.5\Delta_{\text{sol}} H_{2a}^0 - \Delta_{\text{sol}} H_{3a}^0.$$

Полученная энтальпия образования составляла $\Delta_{\text{ox}} H^0(\text{BiNbO}_4, \text{s}) = -41.9 \pm 11.1$ кДж/моль. Величина была получена на основе экспериментально измеренных при температуре 1073 К энтальпий растворения. Величины энтальпий растворения при температуре 1073 К были пересчитаны к стандартной температуре 298.15 К с использованием литературных данных по инкрементам энтальпий. Рассчитанная с использованием данных из справочника [55] стандартная энтальпия образования для соединения BiNbO_4 составила: $\Delta_f H^0(\text{BiNbO}_4) = -1279.7 \pm 11.5$ кДж/моль.

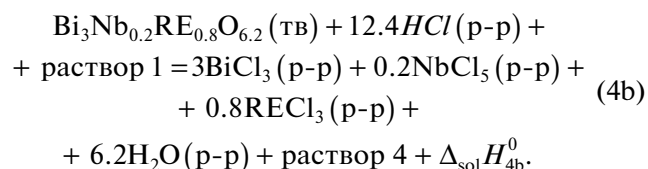
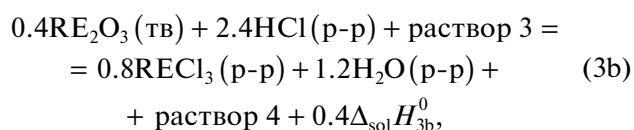
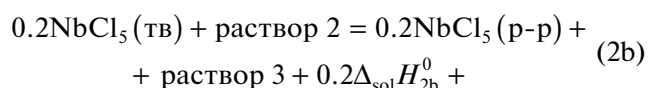
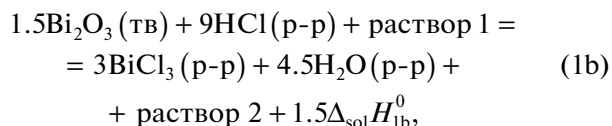
В работах [39–42] были измерены стандартные энтальпии образования ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Er, Dy, Lu). Для определения этих величин был использован метод калориметрии растворения при комнатных температурах. Для этого в работах [39–42] разработали два термохимических цикла. В качестве растворителя был выбран 4 М раствор соляной кислоты. Первый термохимический цикл был разработан для ниобатов висмута, замещенных самарием, диспрозием, эрбием. Цикл для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ заключался в растворении соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, а также прекурсоров Bi_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , NbCl_5 в 4 М HCl.

Второй термохимический цикл был разработан для соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Цикл заключался в растворении $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, Bi_2O_3 , NbCl_5 , Lu в 4 М HCl.

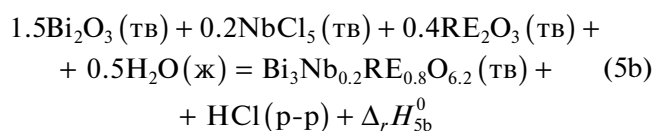
Растворение проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой, который представлял собой сосуд Дьюара, расположенный в латунном стакане [57–59]. С целью проверки правильности работы системы проводили растворение стандартного вещества — хлорида калия [60]. Результаты экспериментов показали, что в пределах погрешностей полученная в работах [39–43] величина энтальпии растворения хлорида калия, равная $17.41 \pm$

± 0.04 кДж/моль (моляльность 0.028 моль/кг), хорошо согласуется с рекомендованными в литературе значениями: 17.42 ± 0.02 кДж/моль [60], 17.47 ± 0.07 кДж/моль [61].

Первый термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (Sm, Dy, Er), используемый в работах [39–42], в обобщенном виде представлен ниже:



Зная энтальпии растворения реакций (1b)–(4b), можно составить уравнение и рассчитать энтальпию реакции (5b):



Здесь $\Delta_r H_{5b}^0 = -\Delta_{\text{sol}} H_{4b}^0 + 1.5\Delta_{\text{sol}} H_{1b}^0 + 0.2\Delta_{\text{sol}} H_{2b}^0 + 0.4\Delta_{\text{sol}} H_{3b}^0$.

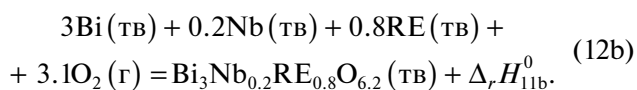
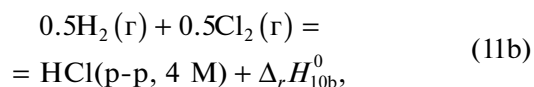
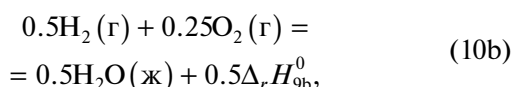
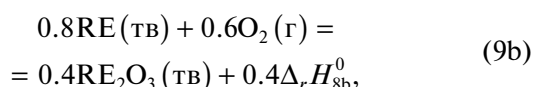
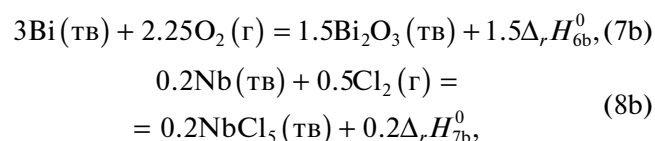
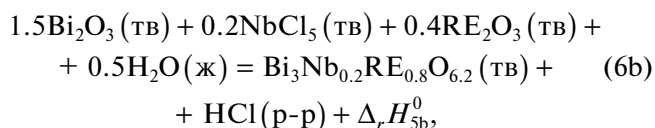
Далее на основе энтальпии реакции (5b) с использованием данных [39–43] были рассчитаны стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er).

Измеренные в работах [39–42] энтальпии растворения приведены ниже. Энтальпия растворения оксида висмута (Bi_2O_3) в 4 М HCl составляла $\Delta_{\text{sol}} H_{1b}^0 = -187.68 \pm 2.51$ кДж/моль, энтальпия растворения хлорида неодима (NbCl_3) в 4 М HCl — $\Delta_{\text{sol}} H_{2b}^0 = -210.05 \pm 4.98$ кДж/моль. Энтальпия растворения оксида самария в 4 М HCl, необходимая для расчета стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, заимствована из работы [62] и составила: $\Delta_{\text{sol}} H_{3b}^0(\text{Sm}_2\text{O}_3) = -412.8 \pm 0.5$ кДж/моль, энтальпия растворения оксида диспрозия (Dy_2O_3) в 4 М HCl взята из работы [63] и составила $\Delta_{\text{sol}} H_{3b}^0(\text{Dy}_2\text{O}_3) = -385.11 \pm 3.41$ кДж/моль. Энтальпия растворения оксида эрбия в 4 М HCl

равна $\Delta_{\text{sol}}H_{3b}^0(\text{Er}_2\text{O}_3) = -377.81 \pm 3.28$ кДж/моль [39–42], энтальпия растворения соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2} - \Delta_{\text{sol}}H_{4b}^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -474.4 \pm 4.6$ кДж/моль [39–42]. Энтальпия растворения ниобата висмута, замещенного диспрозием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), в 4 М HCl составила: $\Delta_{\text{sol}}H_{4b}^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -469.75 \pm 5.27$ кДж/моль [39–42], энтальпия растворения соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2} - \Delta_{\text{sol}}H_{4b}^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -452.57 \pm 5.59$ кДж/моль [39–42].

При рассмотрении энтальпий растворения оксидов РЗЭ и ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, можно выявить следующие закономерности. Энтальпии растворения исследуемых оксидов РЗЭ уменьшаются по абсолютной величине от оксида самария до оксида эрбия. Это коррелирует с уменьшением радиуса РЗЭ.

Далее авторы [39–42] разработали термохимический цикл, который позволял на основе измеренной энтальпии реакции (5b) ($\Delta_rH_{5b}^0$) рассчитать стандартные энтальпии образования ($\Delta_fH_{11b}^0$) для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er). Цикл представлен ниже.



Авторы [39–42] рассчитали стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ по схеме:

$$\Delta_rH_{5b}^0 = \Delta_fH^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) + \Delta_fH^0(\text{HCl}, 4 \text{ M}) - 1.5\Delta_fH^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) - 0.2\Delta_fH^0(\text{NbCl}_5) - 0.4\Delta_fH^0(\text{RE}_2\text{O}_3) - 0.5\Delta_fH^0(\text{H}_2\text{O}).$$

Стандартные энтальпии образования соединений, необходимые для расчета стандартных энтальпий образования ниобатов висмута ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), были взяты авторами [39–42] из справочника [55]: $\Delta_fH^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{тв}) = -577.8 \pm 4.2$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(\text{Dy}_2\text{O}_3, \text{тв}) = -1863.4 \pm 5.0$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(\text{NbCl}_5, \text{тв}) = -797.47 \pm 2.09$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(\text{HCl}, \text{р-р}) = -162.80 \pm 0.42$ кДж/моль; $\Delta_fH^0(\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{тв}) = -1823.0 \pm 4.0$ кДж/моль (моноклинная модификация); $\Delta_fH^0(\text{Er}_2\text{O}_3, \text{тв}) = -1897.9 \pm 2.1$ кДж/моль.

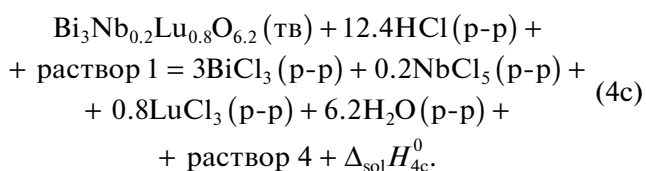
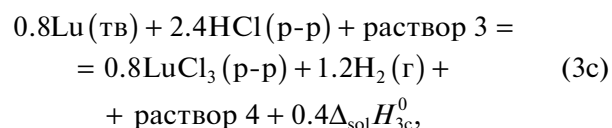
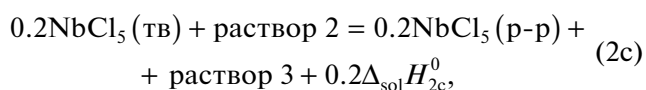
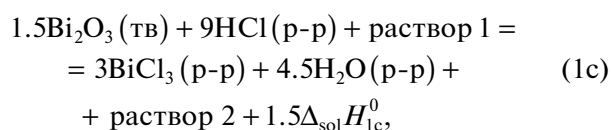
С использованием вышеприведенных данных авторы [39–42] рассчитали стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$:

$$\Delta_fH^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -1749.8 \pm 8.3 \text{ кДж/моль};$$

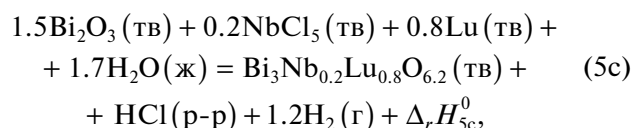
$$\Delta_fH^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -1759.5 \pm 9.2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_fH^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -1787.5 \pm 8.9 \text{ кДж/моль}.$$

Второй термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования ниобата висмута, замещенного лутецием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), представлен авторами [39–42] в следующем виде:



На основании приведенных выше реакций с использованием закона Гесса авторы [39–42] записали:



где $\Delta_f H_{5c}^0 = -\Delta_{\text{sol}} H_{4c}^0 + 1.5\Delta_{\text{sol}} H_{1c}^0 + 0.2\Delta_{\text{sol}} H_{2c}^0 + 0.4\Delta_{\text{sol}} H_{3c}^0$.

Для расчета авторы [39–42] взяли энтальпии растворения в 4 М соляной кислоте для Bi_2O_3 , NbCl_5 , представленные выше; энтальпия растворения Lu в 4 М HCl заимствована из работы [64] и составила $\Delta_{\text{sol}} H_{3c}^0 = -703.30 \pm 2.50$ кДж/моль. Энтальпия растворения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ в 4 М HCl определена авторами [39–42] как $\Delta_{\text{sol}} H_{4c}^0 = -432.72 \pm 5.43$ кДж/моль. Полученная в результате расчета стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ составила $\Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -1802.76 \pm 8.74$ кДж/моль.

При рассмотрении энтальпий растворения ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, наблюдается следующая закономерность. Энтальпии растворения ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, уменьшаются по абсолютной величине от ниобата висмута, замещенного самарием, до ниобата висмута, замещенного лютецием. Это коррелирует с уменьшением радиуса РЗЭ.

Энтальпия решетки

Одной из важных энергетических характеристик соединений является энтальпия решетки. Энтальпия решетки – это энтальпия процесса образования кристаллической решетки из ионов. Эта характеристика связана со структурой, поскольку расчет включает энтальпии образования ионов, образующих кристаллическую решетку. Авторы работ [39–42] рассчитали энтальпии решеток для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er, Lu) на основе измеренных стандартных энтальпий образования этих соединений с использованием цикла Борна–Габер.

$$\begin{aligned} 3\text{Bi}(\text{тв}) + 0.2\text{Nb}(\text{тв}) + 0.8\text{RE}(\text{тв}) + 3.1\text{O}_2(\text{г}) &= \\ &= \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}(\text{тв}) + \Delta_f H^0, \\ 3\text{Bi}(\text{тв}) &= 3\text{Bi}^{3+}(\text{г}) + 3\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}), \\ 0.2\text{Nb}(\text{тв}) &= 0.2\text{Nb}^{5+}(\text{г}) + 0.2\Delta_f H^0(\text{Nb}^{5+}), \\ 0.8\text{RE}(\text{тв}) &= 0.8\text{RE}^{3+}(\text{г}) + 0.8\Delta_f H^0(\text{RE}^{3+}), \\ 3.1\text{O}_2(\text{г}) &= 6.2\text{O}^{2-}(\text{г}) + 6.2\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}), \\ 3\text{Bi}^{3+}(\text{г}) + 0.2\text{Nb}^{5+}(\text{г}) + 0.8\text{RE}^{3+}(\text{г}) + 6.2\text{O}^{2-}(\text{г}) &= \\ &= \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}(\text{тв}) + \Delta_{\text{lat}} H^0, \\ \Delta_{\text{lat}} H^0 &= \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) - 3\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) - \\ &- 0.2\Delta_f H^0(\text{Nb}^{5+}) - 0.8\Delta_f H^0(\text{RE}^{3+}) - \\ &- 6.2\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}). \end{aligned}$$

Данные для энтальпий образования ионов были взяты из справочника [55] и составили: $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) = 4994$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{Nb}^{5+}) = 13753$ кДж/моль;

$\Delta_f H^0(\text{Sm}^{3+}) = 4075$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{Dy}^{3+}) = 4189$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{Er}^{3+}) = 4251$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{Lu}^{3+}) = 4334$ кДж/моль; $\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) = 906$ кДж/моль.

Видно, что энтальпии образования ионов РЗЭ увеличиваются по абсолютной величине от самария до лютеция, что коррелирует с уменьшением радиуса редкоземельного элемента.

Энтальпии решеток, рассчитанные с использованием этих данных, приведены в разделе “Закономерности изменения стандартных энтальпий образования и энтальпий решетки”.

Теплоемкость

В работах [40, 41, 43, 65] была измерена теплоемкость соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er, Lu) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Теплоемкость определяли сравнительным методом, когда измеряли разницу между сигналами тигля с веществом и пустым тиглем. Далее определяли теплоемкость вещества на основе теплоемкости стандартного соединения, в качестве которого был выбран корунд (Al_2O_3). Измерения для образцов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er, Lu) осуществляли 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). Образцы взвешивали на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг. 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: $\text{O}_2 - 0.0001\%$; $\text{N}_2 - 0.0005\%$; $\text{H}_2\text{O} - 0.0004\%$; $\text{CO}_2 - 0.00002\%$; $\text{CH}_4 - 0.0001\%$; $\text{H}_2 - 0.0001\%$. Погрешность измерения для данной установки оценивается в 2–3%, что было подтверждено экспериментами с образцами высокочистой платины и сапфира.

Проводилось три термических цикла нагрева–охлаждения. При этом данные, полученные в последовательных термических циклах (без учета первого нагрева), очень хорошо согласуются между собой.

Калибровки по тепловому потоку и температуре были выполнены согласно инструкции по использованию калориметра DSC 404 F1. Калибровки проводили при той же скорости и том же составе газа, что и эксперименты. Для выполнения калибровок определяли температуры и энтальпии плавления рекомендованных веществ. Для калибровок использовали следующие стандартные вещества: In, Bi, Sn, Pb, Zn, Al, Ag, Au. Образцы были подготовлены следующим образом. Из синтезированных таблеток были выреза-

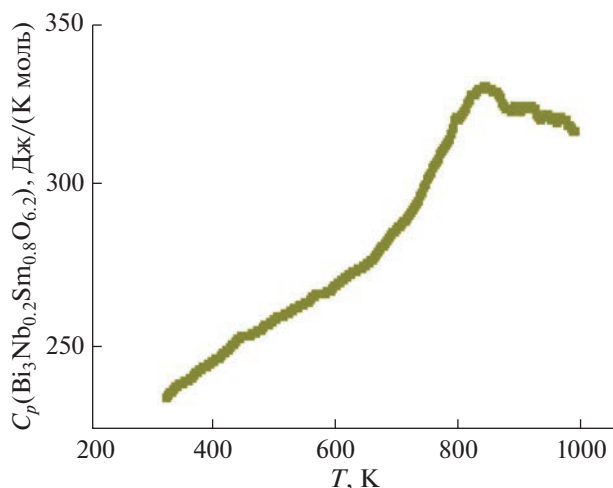


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Данные работ [39–41, 43].

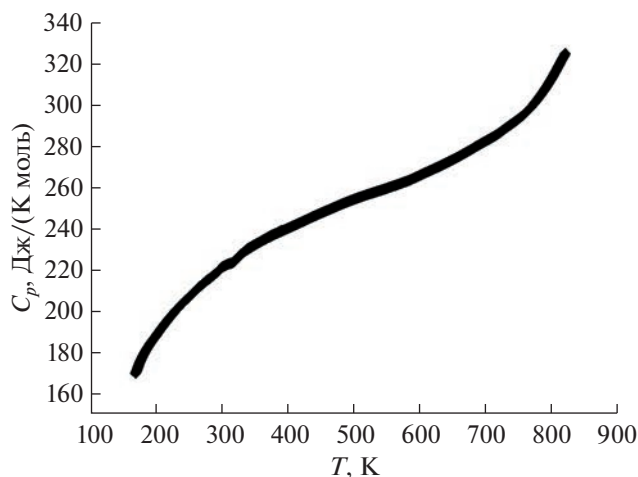


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Данные работ [39–41, 43].

ны цилиндры диаметром 5 мм и высотой не более 1.5 мм со шлифованным основанием, что обеспечивало хороший тепловой контакт с дном тигля.

Теплоемкость ниобата висмута, замещенного самарием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), была исследована в температурном интервале 320–997 К. Теплоемкость меняется плавно до 650 К, дальше начинается фазовый переход. Температура фазового перехода оценивается в 850 К. Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ представлена на рис. 3.

Авторами [40] впервые с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии была измерена температурная зависимость теплоемкости для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ в интервале температур 167–818 К. Погрешность измерений не превышала 1–2%. Авторы обнаружили, что теплоемкость соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ содержит аномалию выше 500 К. Теплоемкость представлена на рис. 4. Ввиду наличия фазового перехода авторы [40] рекомендовали применение этого соединения в интервале температур 167–500 К. Изначально соединение $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ имеет кубическую структуру (δ -форма оксида висмута). Известно, что существует переход δ -формы оксида висмута в тетрагональную форму [66–68]. Поэтому авторы работы [40] допустили, что наблюдаемый в соединении $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ переход связан с переходом кубической структуры в тетрагональную структуру. Измеренная авторами теплоемкость при стандартных условиях составила $C_p(298.15) = 222.07$ Дж/(К моль). Измеренная теплоемкость находится в хорошем согласии с теплоемкостью, оцененной из простых оксидов (Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Dy_2O_3): $C_p(\text{оцененная}) = 230.42$ Дж/(К моль). Теплоемкость оценена как сумма теплоемкостей простых

оксидов по уравнению: $C_p(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = 1.5C_p(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.1C_p(\text{Nb}_2\text{O}_5) + 0.4C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3)$.

Теплоемкость $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ была измерена [43] в интервале температур 318–965 К и менялась монотонно от 230.9 до 264.8 Дж/(К моль) ($T = 318$ –640 К), далее начинался фазовый переход. Температура фазового перехода для ниобата висмута, замещенного эрбием, составляла 850 К. Температурная зависимость представлена на рис. 5.

В работах [43, 65] ниобат висмута, замещенный лутецием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), был измерен в двух температурных интервалах: 190–370 и 320–970 К. Согласно полученным данным, в интервале температур 190–370 К теплоемкость плавно меняется от 173.3 до 230.6 Дж/(К моль) и отсутствуют какие-либо аномалии, связанные с фазовыми переходами. Температурная зависимость теплоемкости ниобата висмута, замещенного лутецием, представлена на рис. 6. Теплоемкость ниобата висмута, замещенного лутецием, при стандартных условиях равна $C_p(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ K}) = 212.9 \pm 3.2$ Дж/(К моль).

Для высокотемпературного интервала теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ наблюдалась немонотонная зависимость. Теплоемкость увеличивалась более чем на 20%. Температурная зависимость представлена на рис. 7. Температура фазового перехода составляет 791 К, что на 60 К ниже, чем для ниобатов висмута, замещенных самарием и эрбием.

Закономерности изменения стандартных энтальпий образования и энтальпий решетки

Одной из важных областей термодинамики является предсказательная термодинамика, развитая в работах проф. Глассера [69–71] и продолженная авторами настоящего обзора [72–74]. “Предсказа-

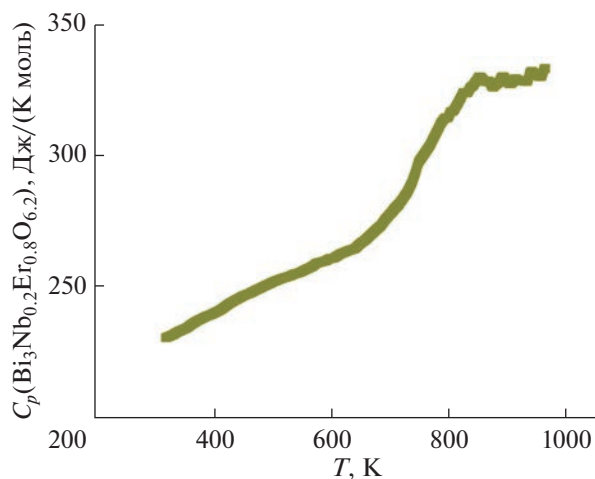


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Данные работ [39–41, 43].

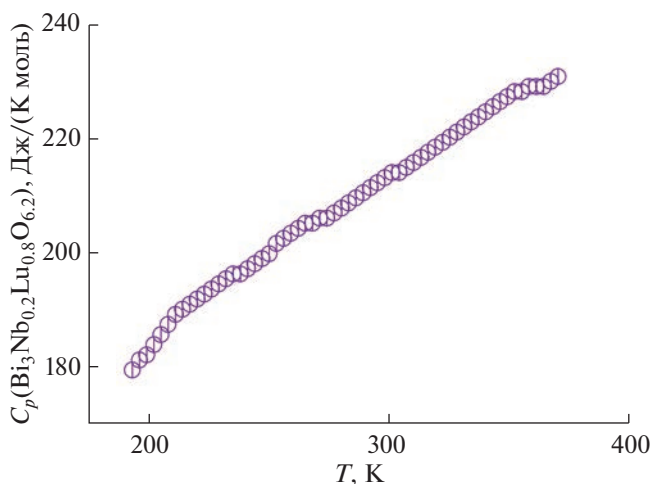


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (низкотемпературная часть). Данные работ [39–41, 43].

тельная термодинамика” позволяет прогнозировать свойства неизученных соединений. Как известно, редкоземельных элементов больше 10. Измерить свойства всех соединений с редкоземельными элементами — довольно трудоемкая задача, поэтому в данном случае целесообразно использовать аппарат “предсказательной термодинамики”. Анализ термодинамических данных начнем с энтальпии решетки. Авторы работ [39–42] рассчитали энтальпии решеток для ниобатов висмута, замещенных самарием, диспрозием, эрбием, лютецием как следующие величины:

$$\Delta_{lat}H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28360 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{lat}H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28460 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{lat}H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28540 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{lat}H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = -28620 \text{ кДж/моль}.$$

Видно, что энтальпии решеток увеличиваются с уменьшением радиуса РЗЭ. Величины радиусов РЗЭ взяты из работы [75]: $r(\text{Sm}^{3+}) = 0.0958 \text{ нм}$; $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.0912 \text{ нм}$; $r(\text{Er}^{3+}) = 0.0890 \text{ нм}$; $r(\text{Lu}^{3+}) = 0.0861 \text{ нм}$. Величины радиусов приведены для КЧ = 6, что соответствует структуре изученных оксидов. Ниже на рис. 8 приведена зависимость энтальпий решеток от радиуса РЗЭ для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (RE = Sm, Dy, Er, Lu).

Следует отметить, что зависимость энтальпий решеток от радиусов РЗЭ является практически линейной. Чтобы объяснить линейный характер этой зависимости, обратимся к формуле Капустинского для энергии решетки. Энергия решетки — это величина, обратная по знаку энтальпии решетки.

$$U = 1070.9 \frac{mZ_a Z_k}{r_a + r_k},$$

где m — количество ионов; Z_a — заряд аниона; Z_k — заряд катиона; r_a — радиус аниона; r_k — радиус катиона.

Соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ имеют одинаковый состав, за исключением редкоземельных элементов. Для малых замещений можно разложить формулу Капустинского в ряд по радиусам РЗЭ. В таком случае можно получить: $U = A + B*r$, где r — радиус РЗЭ. Таким образом, для малых замещений энергия решетки (энтальпия решетки) является линейной функцией радиуса редкоземельного элемента. Это подтверждено построенной линейной зависимостью, представленной на рис. 8.

Далее обратимся к анализу стандартных энтальпий образования. В работе [56] была определена

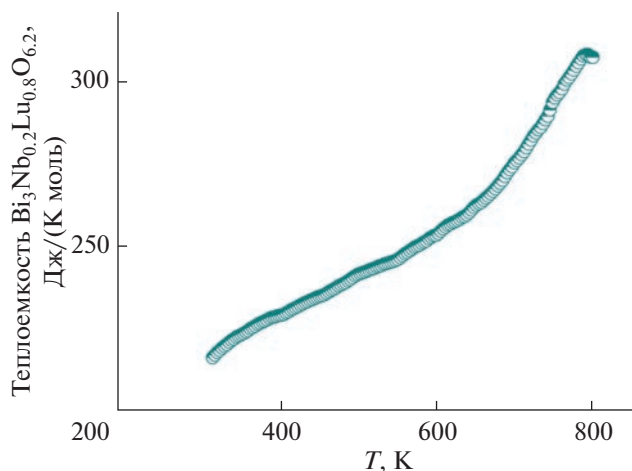


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ (высокотемпературная часть). Данные работ [39–41, 43].

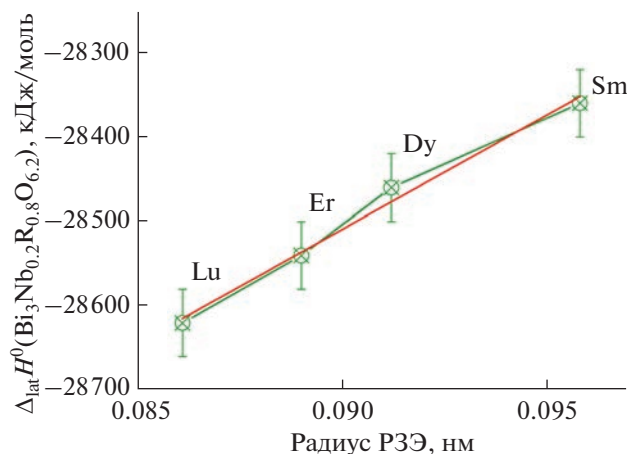


Рис. 8. Зависимость энтальпии решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ от радиуса редкоземельного элемента. Данные работ [39–41].

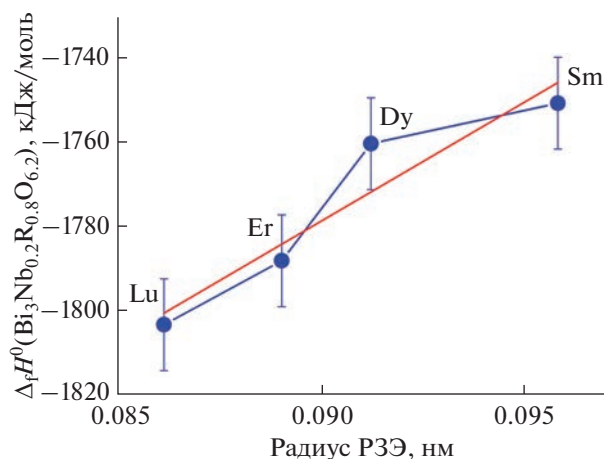


Рис. 9. Зависимость стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ от радиуса редкоземельного элемента. Данные работ [39–41].

стандартная энтальпия образования для соединения BiNbO_4 : $\Delta_f H^0(\text{BiNbO}_4) = -1279.7 \pm 11.5$ кДж/моль. В работах [39–42] были измерены стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Получены следующие данные для стандартных энтальпий образования [39–42]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{O}_{6.2}) &= \\ &= -1749.8 \pm 8.3 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8}\text{O}_{6.2}) &= \\ &= -1759.5 \pm 9.2 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}) &= \\ &= -1787.5 \pm 8.9 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Lu}_{0.8}\text{O}_{6.2}) &= \\ &= -1802.8 \pm 8.7 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Видно, что стандартная энтальпия образования незамещенного ниобата висмута состава BiNbO_4 по абсолютной величине меньше, чем стандартные энтальпии образования ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Объяснить этот факт на данном этапе не представляется возможным, поскольку соединения имеют разный состав.

Рассмотрение стандартных энтальпий образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) показало, что эта величина увеличивается с уменьшением радиуса РЗЭ. Величины радиусов РЗЭ были взяты из работы [75] и составили: $r(\text{Sm}^{3+}) = 0.0958$ нм; $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.0912$ нм; $r(\text{Er}^{3+}) = 0.0890$ нм; $r(\text{Lu}^{3+}) = 0.0861$ нм. На рис. 9 представлен график зависимости стандартных энтальпий образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) от радиуса РЗЭ. Видно, что зависимости близки к линейным.

Для объяснения линейной зависимости стандартных энтальпий образования от радиуса РЗЭ обратимся к ранее приведенной формуле для энтальпии решетки от радиуса РЗЭ. Энтальпия решетки является линейной функцией от радиуса РЗЭ при малых замещениях и, как показано в работе [76], может быть выражена формулой: $\Delta_{\text{lat}} H^0 = A + B^*r$, где r – радиус РЗЭ. Стандартная энтальпия образования ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{lat}} H^0 &= \Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) - \\ &- 3\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) - 0.2\Delta_f H^0(\text{Nb}^{5+}) - \\ &- 0.8\Delta_f H^0(\text{RE}^{3+}) - 6.2\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}). \end{aligned}$$

Из вышеприведенной формулы можно выразить стандартную энтальпию образования через энтальпию решетки и энтальпии образования ионов РЗЭ: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = \Delta_{\text{lat}} H^0 + C + 0.8\Delta_f H^0(\text{RE}^{3+})$, где C – постоянная величина для данных соединений. Как было показано в работе [76], зависимость энтальпий образования ионов редкоземельных элементов от их радиусов является линейной, т.е. может быть выражена следующим образом: $\Delta_f H^0(\text{RE}^{3+}) = D + E^*r$. Тогда, подставляя в вышеприведенную формулу выражения для энтальпии решетки и энтальпии образования ионов, получим $\Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = A + B^*r + C + 0.8(D + E^*r)$ или $\Delta_f H^0(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}) = F + J^*r$. Это подтверждает рис. 9.

Ионная проводимость и корреляция со структурой

В настоящем разделе будут приведены некоторые работы, посвященные ионной проводимости

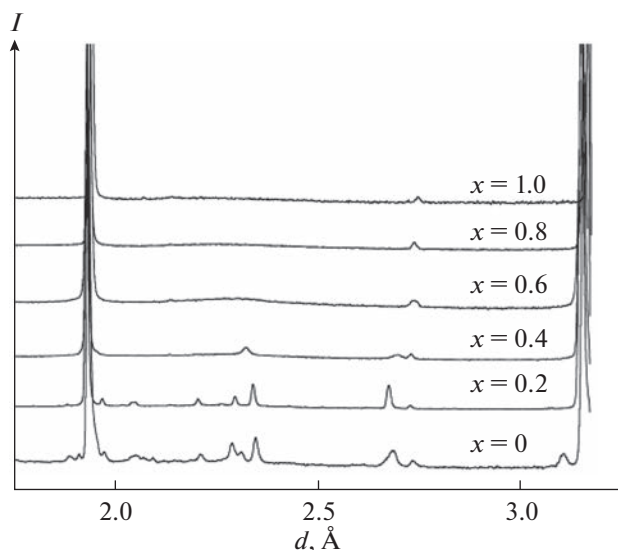


Рис. 10. Нейтронограммы соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работ [27–30].

и корреляциям со структурой для ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами.

Авторы [27–30] исследовали ниобаты висмута, замещенные иттрием, состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$). Исследования проводили методами импедансной спектроскопии, рентгенофазового анализа и нейтронной дифракцией. Авторами были синтезированы керамические соединения состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$, которые имели кубическую структуру δ -формы оксида висмута. На рис. 10 представлена нейтронография полученных образцов при комнатной температуре, а на рис. 11 – зависимость параметров кубической структуры соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$) от состава. Как видно из рис. 11, параметр структуры увеличивается с увеличением x от 5.465 до 5.490 Å. Это связано с тем, что радиус иттрия ($r(\text{Y}^{3+}) = 0.9 \text{ Å}$) больше, чем ниобия ($r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64 \text{ Å}$).

Далее авторы [27–30] с использованием импедансной спектроскопии измерили проводимость соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$) в интервале температур 523–1073 К. Температурная зависимость проводимости представлена на рис. 12, из которого видно, что проводимость увеличивается с ростом содержания иттрия. Предложим этому явлению следующее объяснение. Поскольку итрий имеет больший ионный радиус, чем ниобий, с увеличением содержания иттрия, следуя формуле Капустинского для энергии решетки, энергия решетки уменьшается, т.е. соединение становится менее стабильным. В менее стабильном соединении миграция атомов, которая обуславливает ионную проводимость, является более свободной, с чем и связано увеличение проводимости. В работе [77] представлен механизм

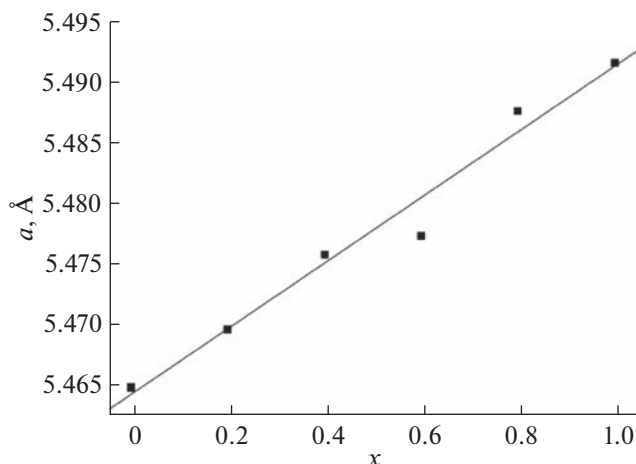


Рис. 11. Зависимость параметров структуры $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ от состава. Данные работ [27–30].

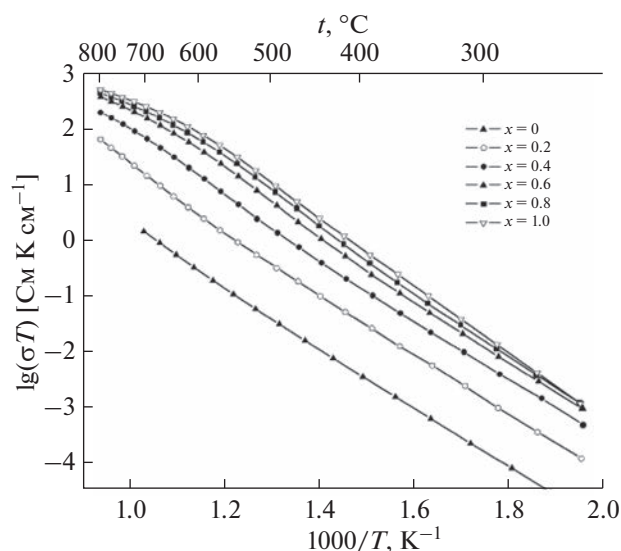


Рис. 12. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работ [27–30].

ионной проводимости δ -формы оксида висмута. Одним из ионов (рис. 13), который обуславливает проводимость, является ион кислорода. Если решетка соединения менее устойчива, то ионам легче перемещаться, этим можно объяснить увеличение проводимости с ростом содержания иттрия в соединениях $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$).

В работах [27–30] также показано, что энергия активации увеличивается с ростом содержания иттрия. График зависимости представлен на рис. 14. Кроме того, авторы [27–30] изучили температурную зависимость параметров решетки соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ от содержания иттрия. Они показали, что с повышением температуры параметр решетки увеличивается (рис. 15).

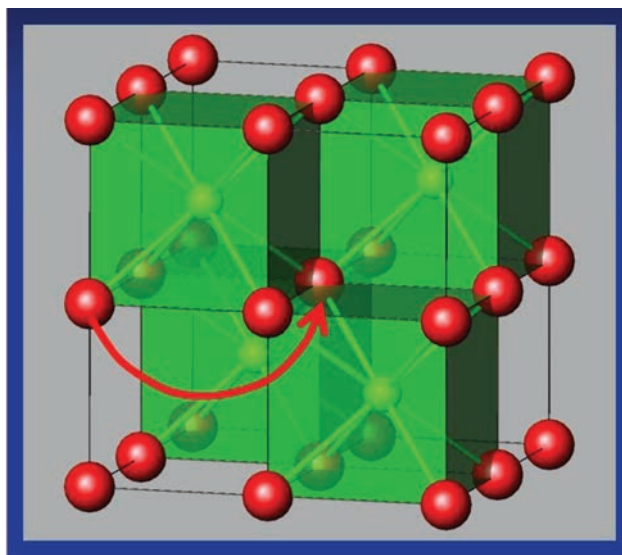


Рис. 13. Механизм ионной проводимости. Данные работы [77].

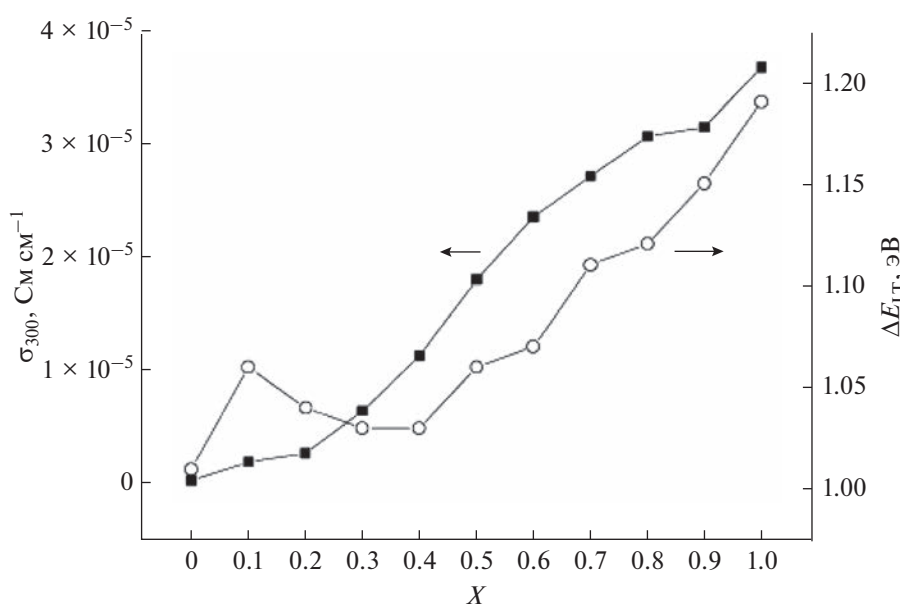


Рис. 14. Зависимость энергии активации $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ от содержания Y. Данные работ [27–30].

Авторы [31] синтезировали новые соединения состава $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ ($0 < x < 1$), изучили их структуру, а также ионную проводимость. Исследование выполнено с помощью рентгенофазового анализа, нейтронной дифракции и импедансной спектроскопии. Детали метода нейтронной дифракции представлены на рис. 16. Как оказалось, соединения всех составов (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) имеют кубическую структуру, это структура δ -формы оксида висмута. Исследование параметров решетки (рис. 17) показало, что параметр ре-

шетки увеличивается от 5.475 до 5.505 Å при изменении состава $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ от $x = 0$ до 1. Далее были изучены температурные зависимости параметров решетки. Установлено (рис. 18), что с повышением температуры параметры решетки увеличиваются.

Далее авторы [31] изучили ионную проводимость соединений $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ ($0 < x < 1$) в интервале температур 200–900°C. Графики зависимостей проводимости представлены на рис. 19, 20. Показано, что проводимость увеличивается с

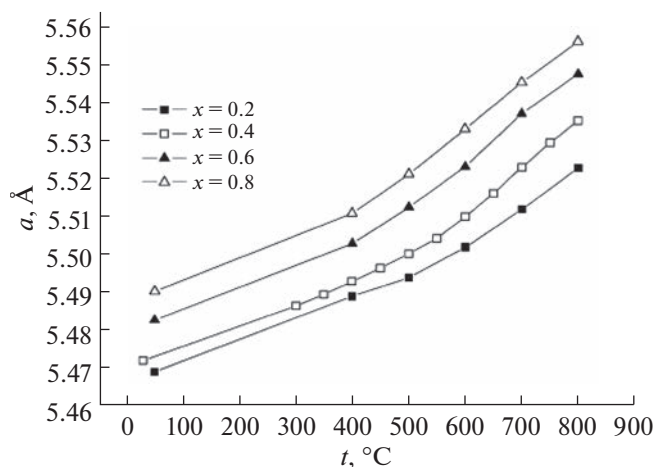


Рис. 15. Зависимость параметров решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ от температуры. Данные работ [27–30].

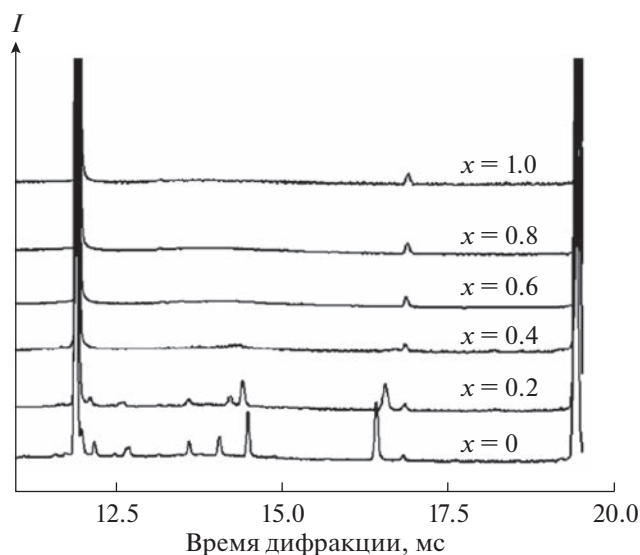


Рис. 16. Нейтронограммы $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$. Данные работы [31].

температурой и с ростом содержания иттрия. Увеличение проводимости для соединений $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ с ростом содержания иттрия можно объяснить так же, как это было сделано ранее для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$.

В работе [32] были синтезированы соединения в системе $\text{Bi}_3\text{NbO}_7\text{—Bi}_3\text{YbO}_6$ и выполнены исследования их структуры, а также ионной проводимости. Авторы методом твердофазных реакций из оксида висмута, оксида ниобия, оксида иттербия синтезировали соединения состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$ ($x = 0.2\text{—}0.8$). Структурные исследования проводили методами рентгенофазового анализа и нейтронографии. С помощью импедансной спектроскопии исследованы температурные зависимости

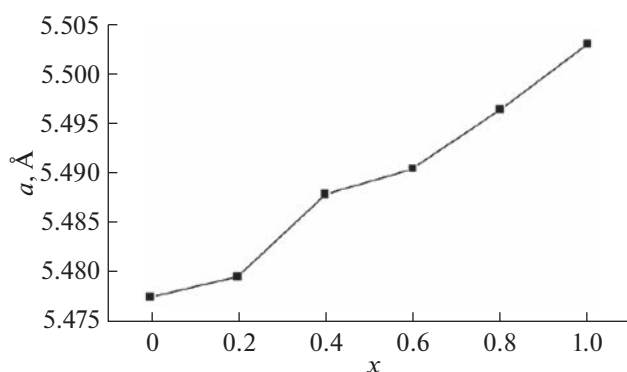


Рис. 17. Параметры решетки $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$. Данные работы [31].

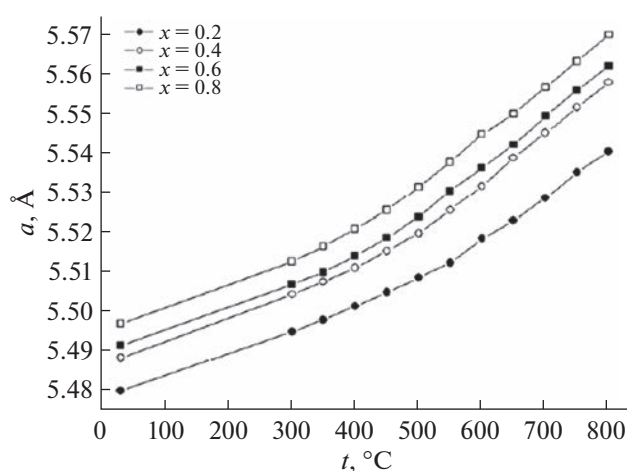


Рис. 18. Температурные зависимости параметров решетки $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$. Данные работы [31].

ионной проводимости. Как показал структурный анализ, соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$ имеют кубическую структуру (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (рис. 21)). Параметры кубической ячейки увеличиваются с температурой и ростом содержания иттербия (рис. 22). Температурная зависимость ионной проводимости была измерена в интервале температур 200–900°C. Как показано на рис. 23, величина ионной проводимости увеличивается с повышением температуры. Величина ионной проводимости при одной и той же температуре для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$ увеличивается с ростом x в пределе от 0.2 до 0.6 (рис. 23). Как показано в работе [75], радиус иттербия ($r(\text{Yb}^{3+}) = 0.868 \text{ \AA}$) больше, чем радиус ниобия ($r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$), поэтому с увеличением содержания иттербия энтальпия решетки уменьшается. Это делает соединения менее стабильными и улучшает возможность миграции ионов. Последнее повышает ионную проводимость.

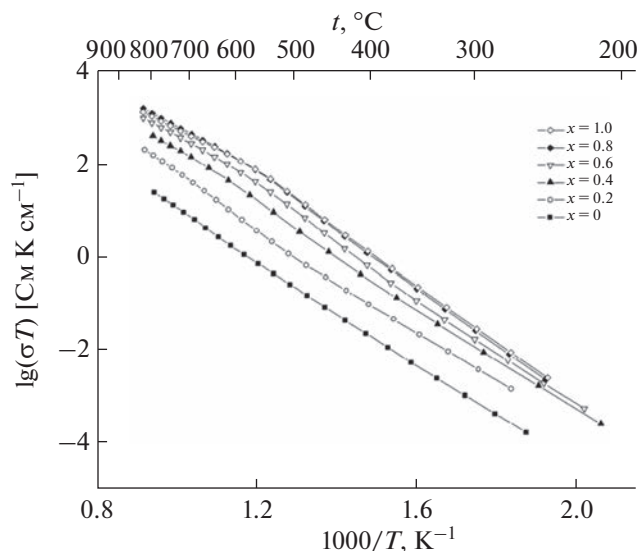


Рис. 19. Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$. Данные работы [31].

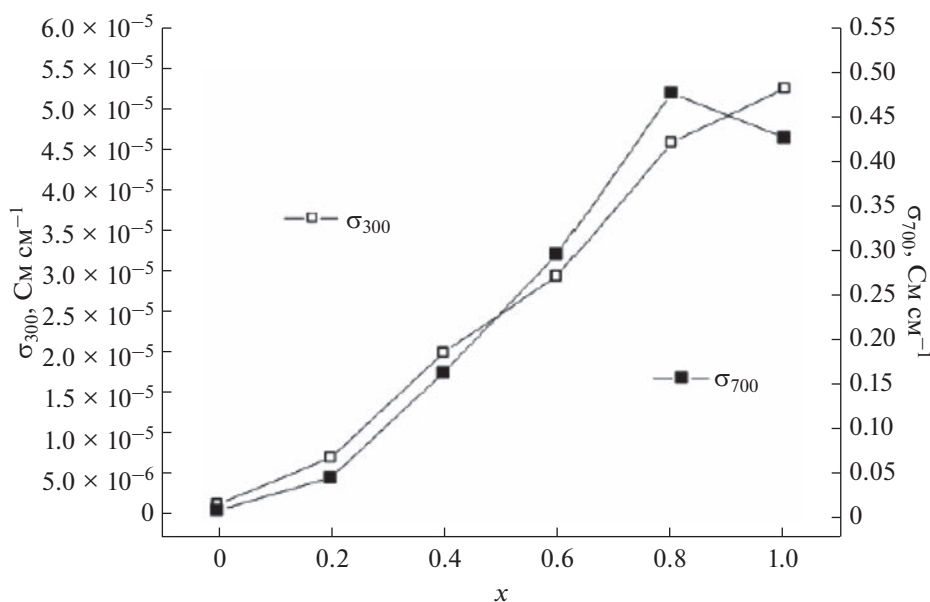


Рис. 20. Зависимости проводимости $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$ от содержания иттрия. Данные работы [31].

В работах [33, 36, 37] методом твердофазного синтеза были получены ниобаты висмута, замещенные эрбием, состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ ($x = 0.2-0.8$). Исследование структуры показало, что образцы имеют кубическую структуру флюорита. На рис. 24 показана дифрактограмма полученных образцов. Изучение зависимости параметров решетки от температуры (рис. 25) показало, что параметры решетки увеличиваются с повышением температуры и ростом содержания эрбия. Методом импедансной спектроскопии была изучена ионная проводимость (рис. 26) в интервале тем-

ператур 473–1173 К. Проводимость демонстрирует такое же поведение, как в случае с ниобатами висмута, замещенными иттербием. Следовательно, с повышением температуры проводимость увеличивается, так же как с ростом содержания эрбия.

Рассмотрение структуры и ионной проводимости ниобатов висмута, замещенных редкоземельными элементами, позволило установить следующие закономерности. Полученные соединения имеют кубическую структуру (структура δ -формы оксида висмута, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Параметр решетки и

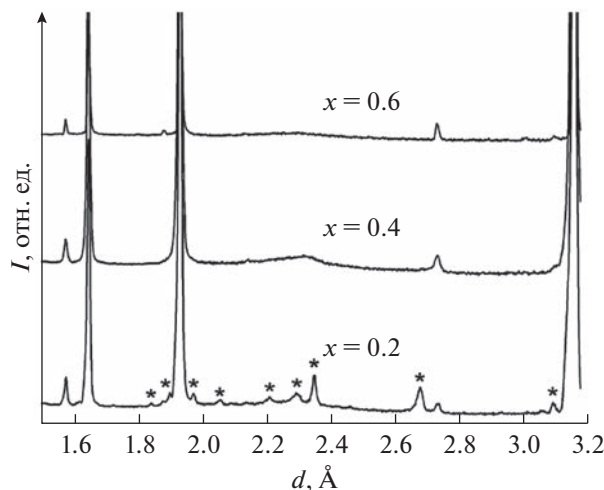


Рис. 21. Дифрактограмма $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работы [32].

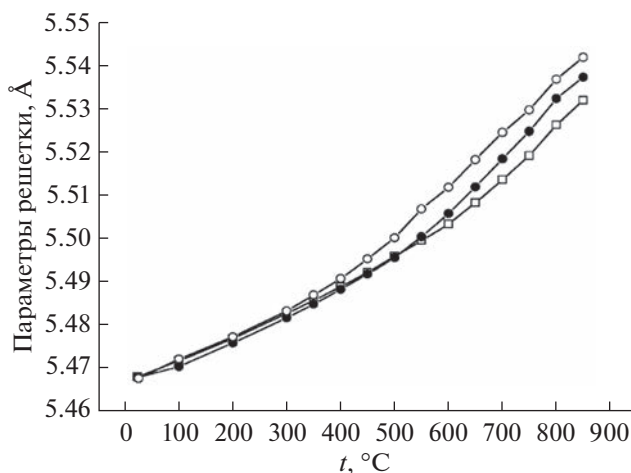


Рис. 22. Температурные зависимости структурных параметров $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работы [32].

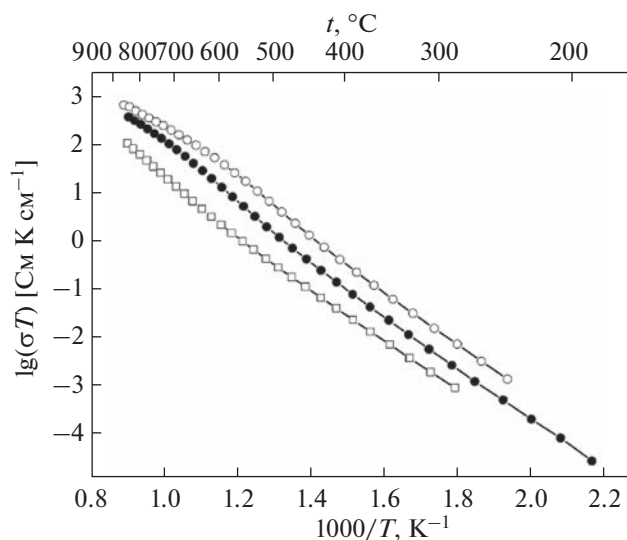


Рис. 23. Температурные зависимости ионной проводимости $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работы [32].

ионная проводимость соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) увеличиваются с ростом содержания РЗЭ (x). Это можно объяснить тем, что радиус редкоземельного элемента больше, чем радиус ниобия. В связи с этим при замещении ниобия на редкоземельные элементы решетка становится менее стабильной и ионы, обуславливающие проводимость, могут более свободно перемещаться по решетке. В связи с этим увеличивается ионная проводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрен синтез ниобатов висмута и ниобатов висмута, замещенных редкоземель-

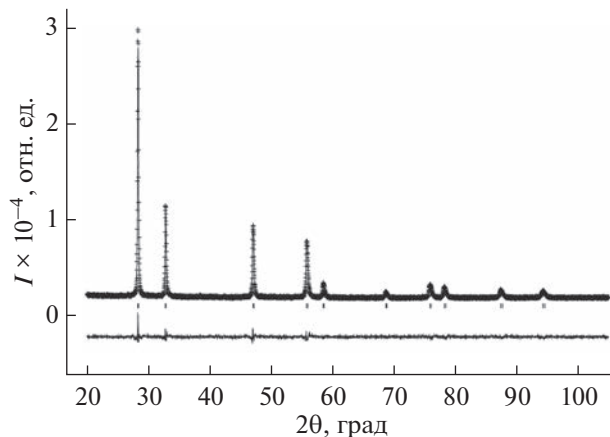


Рис. 24. Дифрактограмма $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работ [33, 36, 37].

ными элементами. Как показало изучение литературы, основным методом синтеза является метод твердофазных реакций. В редких случаях используется золь-гель метод. Для синтеза применяются различные прекурсоры: оксиды, нитраты, цитраты. Методом твердофазного синтеза получен широкий набор соединений на основе висмута, ниобия и редкоземельных элементов следующих составов: Bi_3NbO_7 , BiNbO_4 , $\text{Bi}_5\text{NbO}_{10}$, $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$), $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$, $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_5\text{O}_{15.5}$, $\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5}$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Sm}$). Исследование соединений выполняли методами рентгенофазового и химического анализа. Показано, что соединения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Sm}$), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) имеют кубическую структуру, пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

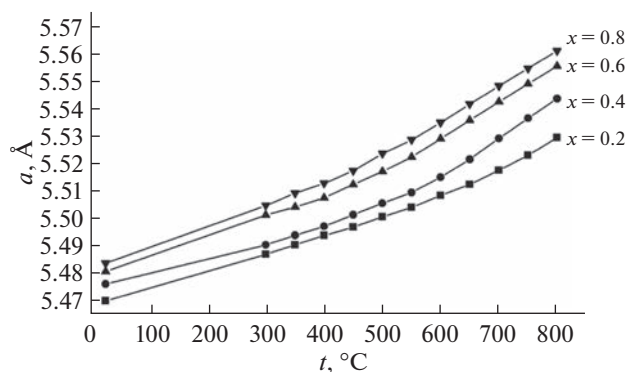


Рис. 25. Температурные зависимости параметров решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работ [33, 36, 37].

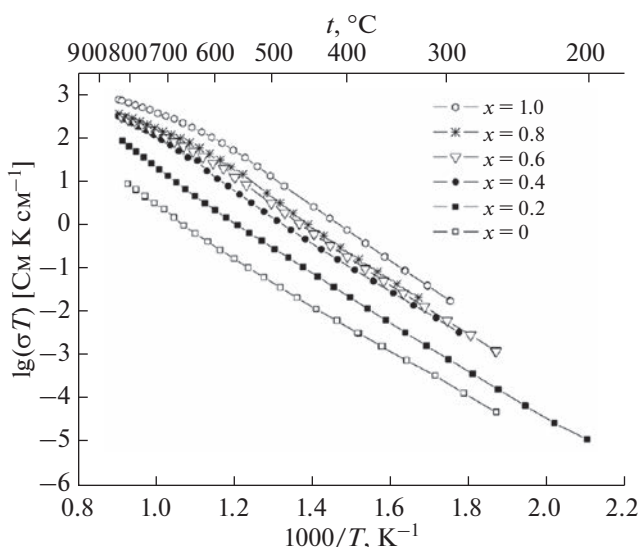


Рис. 26. Ионная проводимость $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$. Данные работ [33, 36, 37].

Термодинамические данные для висмутатов ниобия практически отсутствуют. Измерена энтальпия образования только для BiNbO_4 . Методом реакционной калориметрии измерены стандартные энтальпии образования соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Sm}$). С использованием цикла Борна–Габера рассчитаны энтальпии решеток для этих соединений. Показано, что стандартные энтальпии образования и энтальпии решеток увеличиваются по абсолютной величине с уменьшением радиуса редкоземельного элемента. Теплоемкость соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{RE}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для всех соединений обнаружены фазовые переходы.

Для соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) изучена структура и ионная проводимость.

Показано, что ионная проводимость увеличивается с ростом содержания редкоземельного элемента. Установлено, что параметр решетки увеличивается с ростом содержания редкоземельного элемента (x) в соединениях состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.А. Кузнецов, А.Ю. Новиков благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5) за доступ к электронным ресурсам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Punn R., Feteira A.M., Sinclair D.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386. <https://doi.org/10.1021/ja065961d>
2. Ivanov S.A., Stash A.I., Bush A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 588. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050096>
3. Matskevich N.I., Wolf T., Greaves C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.135>
4. Emhjellen L.K., Xing W., Li Z. et al. // J. Membr. Sci. 2022. V. 660. P. 120875. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120875>
5. Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105. <https://doi.org/10.1134/S003602362201003X>
6. Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80. <https://doi.org/10.1021/cr050977s>
7. Balci M., Saatci B., Cerit S. et al. // Solid State Ionics. 2022. V. 387. P. 116060. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116060>
8. Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 163. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>
9. Bandyopadhyay S., Dutta A. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 102. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.001>
10. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 820. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060134>
11. Weber M., Rodriguez R.D., Zahn D.R. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 1571. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03330>
12. Akazawa H. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 9069. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.064>
13. Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 91. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.036>

14. Weber M., Schlesinger M., Mehring M. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 5678.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00628>
15. Crumpton T.E., Mosselmans J.F.W., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 164.
<https://doi.org/10.1039/b412108m>
16. Kekade S.S., Gaikwad P.V., Raut S.A. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 5853.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00564>
17. Kaimieva O.S., Sabirova I.E., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1348.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090054>
18. Wang X.P., Corbel G., Kodjikian S. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3338.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.031>
19. Ai Zh., Ho W., Lee Sh. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 263. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.041>
20. Keve E.T., Skapski A.C. // J. Solid State Chem. 1973. V. 8. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90009-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90009-1)
21. Lisinska-Czekaj A., Czekaj D. // Key Eng. Mater. 2012. V. 512–515. P. 1212.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.1212>
22. Lisinska-Czekaj A., Czekaj D., Plewa J. // Ciencia&Tecnol. Mater. 2017. V. 29. P. e215.
<https://doi.org/10.1016/j.ctmat.2016.03.003>
23. Wang N., Li W., Zhao M. et al. // J. Chin. Ceram. Soc. 2003. V. 31. P. 625.
24. Hampl M., Leither J., Ruzicka K. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 87. P. 553.
<https://doi.org/10.1007/s10973-006-7732-x>
25. Hou J., Vaish R., Qu Y. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2613.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.081>
26. Holdynski M., Sintyureva M., Liu X. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 045904.
<http://dx.doi.org/0953-8984/12/045904C07>
27. Abrahams I., Kozanecka-Szmigiel A., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1761.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.036>
28. Abrahams I., Krok F., Kozanecka-Szmigiel A. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 788.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.045>
29. Liu X., Abrahams I., Hull S. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.018>
30. Malys M., Holdynski M., Krok F. et al. // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.001>
31. Krok F., Abrahams I., Holdynski M. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 975.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.015>
32. Leszczynska M., Liu X., Wrobel W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 18624.
<https://doi.org/10.1039/c4ta03225j>
33. Leszczynska M., Holdynski M., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 796.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.012>
34. Buyanova E.S., Kaimieva O.S., Shatokhina A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 470.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616040069>
35. Buyanova E.S., Petrova S.A., Mikhailovskaya Z.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 913.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615080045>
36. Emel'yanova Yu.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 354.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217030053>
37. Emel'yanova Yu.V., Krylov A.A., Kazantseva A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 151.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020050>
38. Kaymieva O.S., Tarasova O.A., Shatokhina A.N. et al. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. P. 652.
<https://doi.org/10.1134/S1023193513070057>
39. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Gelfond N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 743.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050162>
40. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Stankus S.V. et al. // Mater. Today: Proceed. 2020. V. 25. P. 367.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.092>
41. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Zaitsev V.P. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 316. P. 123584.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123584>
42. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Gelfond N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 229.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260150X>
43. Matskevich N.I., Stankus S.V., Samoshkin D.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1677. P. 012169.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1677/1/012169>
44. Hughes J.T., Navrotsky A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9184.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja202132h>
45. Novikov A.A., Belova E.V., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 4230.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00292>
46. Tsvetkov D.S., Mazurin M.O., Malyshkin D.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 174. P. 106857.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106857>
47. Bannikov D.O., Safronov A.P., Cherepanov V.A. // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.004>
48. Matskevich N.I., Wolf Th., Pochivalov Yu.I. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2581.
<https://doi.org/10.1021/ic701875h>
49. Voskanyan A.A., Jayanthi K., Navrotsky A. // Chem. Mater. 2022. V. 34. P. 10311.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01569>
50. Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Sednev A.L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 20108.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03782E>
51. Gagarin P.G., Gus'kov A.V., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1803.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601015>
52. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2181.
<https://doi.org/10.1134/s0036023622602070>
53. Khorishilov A.V., Guskov V.N., Guskov A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 918.
<https://doi.org/10.1134/s0036024422050144>

54. *Jayanthi K., Neilsen G., Navrotsky A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2023. V. 127. P. 3760.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08217>
55. *Glushko V.P.* Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances), VINITI, Moscow. 1965–1982. Iss. 1–10.
56. *Leitner J., Nevrina M., Sedmidubsky D. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 4940.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.007>
57. *Matskevich N.I., Wolf Th., Vyazovkin I.V. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 628. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.220>
58. *Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Wolf Th. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 148.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.194>
59. *Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf Th. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V. 53. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.04.003>
60. *Kilday M.V.* // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1980. V. 85. P. 467.
61. *Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1988. V. 33. P. 359.
<https://doi.org/10.1007/BF01914624>
62. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 375. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00510-X)
63. *Hennig C., Oppermann H.* // *Z. Naturforsch. B.* 1997. V. 52. P. 1517.
<https://doi.org/10.1515/znb-1997-1213>
64. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 375. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00509-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00509-3)
65. *Мацкевич Н.И., Станкус С.В., Самошкин Д.А. et al.* // XXXVI Сиб. Теплофиз. Семинар. Новосибирск, 2020. С. 265.
66. *Hervoches C.H., Greaves C.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6759.
<https://doi.org/10.1039/c0jm01385d>
67. *Hervoches C.H., Greaves C.* // *Solid State Ionics.* 2014. V. 254. P. 032.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.032>
68. *Punn R., Gameson I., Berry F. et al.* // *Phys. Chem. Solids.* 2008. V. 69. P. 2687.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.07.003>
69. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 866.
<https://doi.org/10.1039/b501741f>
70. *Glasser L.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 3424.
<https://doi.org/10.1021/ic902475n>
71. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8565.
<https://doi.org/10.1021/ic201093p>
72. *Matskevich N.I., Wolf Th., Matskevich M.Yu.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 118. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.11.010>
73. *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>
74. *Matskevich N.I., Semerikova A.N., Shlegel V.N. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 850. P. 156683.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156683>
75. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
76. *Matskevich N.I., Wolf Th., Semerikova A.N. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 135. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.034>
77. *Koto K., Shulz H., Huggins R.A.* // *Solid State Ionics.* 1980. V. 1. P. 355.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(80\)90034-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(80)90034-X)

УДК 541.61

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОСТИКОВОГО РАДИКАЛА НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛКЕТОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

© 2023 г. А. М. Сафиулина^{a, b, *}, Н. Е. Борисова^{c, d}, А. В. Лизунов^a, А. В. Голубев^c, Г. В. Бодрин^d,
Е. И. Горюнов^d, И. Б. Горюнова^d, В. К. Брель^d, И. Г. Тананаев^{e, f, g}

^aАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А.А. Бочвара”, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

^dИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

^eФедеральный исследовательский центр “Кольский научный центр РАН”,
Апатиты, ул. Ферсмана, 14, 184209 Россия

^fИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, ул. Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

^gДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690090 Россия

*e-mail: AMSafiulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 08.04.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Исследовано влияние на экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидам соединений класса фосфорилкетон, содержащих гибкие алкильные и конформационно жесткие фрагменты в линкере. Показано, что введение в структуру молекулы конформационно жестких циклоалкандиильных и алкандиильных радикалов мостика, разделяющего Р=О- и С=О-группировки, снижает эффективность экстрагентов как в случае актинидов, так и в случае лантанидов. В то же время введение в структуру линкера гибких алкильных радикалов повышает комплексообразующую и экстракционную способность. Данная зависимость получила теоретическое обоснование при моделировании комплексообразования (DFT, PBE, cc-pVDZ), наблюдалась монодентатная координация для всех исследуемых фосфорилалканон.

Ключевые слова: экстракция, актиниды, лантаниды, фосфорорганические соединения, фосфорилкетоны, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X23600585, EDN: DJFGHV

ВВЕДЕНИЕ

Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), в частности три-*n*-бутилфосфат, успешно используются при переработке отработавшего ядерного топлива с выделением целевых элементов: урана, плутония, нептуния и иногда сопутствующего технеция на разных стадиях технологии [1–4]. При развитии стратегии фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) предусматривается экстракционное выделение минорных актинидов, особенно Am(III) и Cm(III) [4–7].

Для решения задачи фракционирования и кондиционирования ВАО ранее были разработаны и синтезированы соединения класса бидентатных

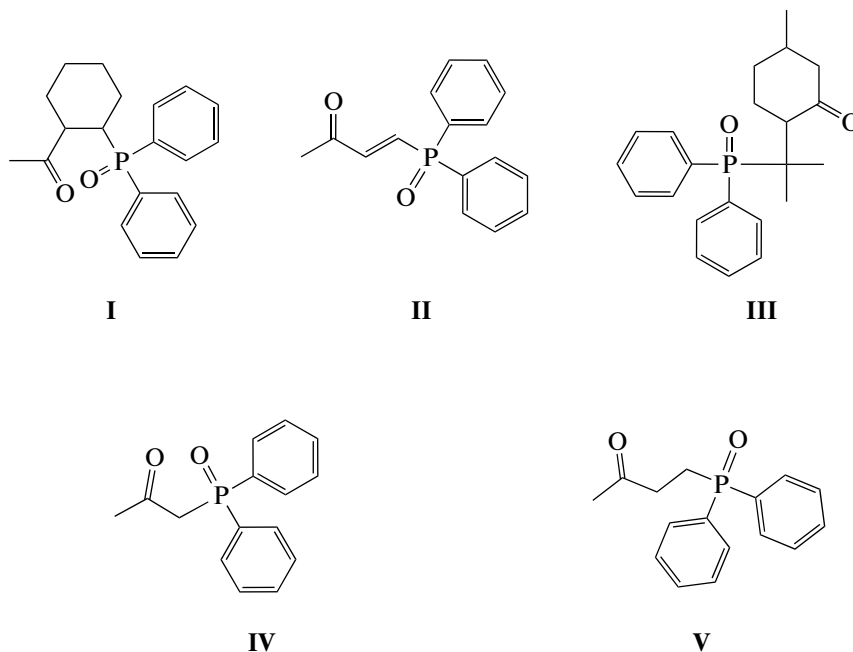
НФОС: диоксиды дифосфинов и карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО) [5, 8–11]. Несмотря на более низкую экстракционную способность КМФО по сравнению с диоксидами дифосфинов по отношению к целевым минорным актинидам, при практическом применении они более эффективны вследствие лучшей совместимости с растворителем как самого лиганда, так и экстрагируемых комплексов. Необходимо отметить более простой и технологичный синтез КМФО, чем диоксидов дифосфинов [8, 12]. При замещении карбамоильной группировки –С(О)NR₂ на алканольную –С(О)R (фосфорилкетоны) синтез таких соединений становится более доступным, по

сравнению с КМФО. Кроме того, дифенилфосфорилкетоны выгодно отличаются от аналогов с алкильными заместителями, а также от КМФО тем, что они обладают селективностью к лантанидам на фоне актинидов [8, 13–15, 19].

Ранее в [16] было показано, что целенаправленная изомеризация фосфорилалканонов на примере 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она значительно увеличивает экстракционную способность по отношению к лантанидам. В работе [17] выявлено влияние дополнительных координационных центров на способность фосфорилкарбонильных соединений экстрагировать актиниды. На примере *бис*(дифенилфосфорил)бутан-2-она показано, что введение второй фосфорильной группы повышает экстракционную способность и селективность экстрагента по отношению к U(VI), в то время как дополнительная карбонильная группировка не сказывается на эффективно-

сти экстракции не только урана(VI), но и лантанидов [17].

На эффективность и селективность при экстракции *f*-элементов фосфорилкарбонильными соединениями влияет не только количество функциональных групп [17], но и строение радикалов у атома фосфора фосфорильной группы [18, 19], а также длина линкера и природа заместителя R фрагмента $>P(O)CHRCH_2C(O)-$ [20]. Влияние на экстракционные свойства лиганда могут оказывать также геометрически более жесткие линкеры, соединяющие координирующие центры, при использовании циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов в структуре мостика. В настоящей работе исследовано влияние гибких алкильных и конформационно жестких фрагментов в структуре мостикового радикала фосфорилкетонов на экстракционную и комплексообразующую способность по отношению к лантанидам и актинидам.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганды [4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-он] (II) [14], [1-(дифенилфосфорил)пропан-2-он] (IV) и [4-(дифенилфосфорил)бутан-2-он] (V) [21, 22] синтезировали по известным методикам.

Не описанные в литературе фосфорилкарбонильные лиганды I и III, в которых мостик, разделяющий P=O- и C=O-группы, содержит алициклические фрагменты, синтезировали исходя из коммерчески доступного дифенилхлорфосфина (ДФХФ) с использованием двухстадийных “one-pot”-процессов. На первой стадии этих процес-

сов ДФХФ взаимодействует с циклическим α,β -еноном (1-ацетилциклогексенон (при получении I) или пулегоном (при синтезе III)) в отсутствие растворителя при комнатной температуре с образованием твердых аддуктов, которые при обработке абсолютным этанолом превращаются в соответствующие целевые соединения.

ДФХФ (Aldrich, 98%) непосредственно перед реакцией перегоняли в вакууме. Все операции проводили в атмосфере аргона.

1-Ацетил-2-(дифенилфосфорил)циклогексан (I). К 3.7 г (0.0168 ммоль) ДФХФ добавляли 2.15 г

(0.0173 моль) 1-ацетилциклогексена, тщательно перемешивали и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в отсутствие света в течение 70 ч. Затвердевшую реакционную массу разлагали 3.9 г (0.085 моль) абсолютного EtOH, избыток спирта удаляли в вакууме, остаток последовательно экстрагировали кипящим гексаном (3 × 20 мл) и кипящим гептаном (3 × 20 мл), экстракты объединяли, охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отделяли и сушили в вакууме (~10 Торр) 1 ч при 110°C. Получено 3.4 г соединения I.

Выход 62.0%. $t_{пл} = 143–144^\circ\text{C}$ (циклогексан).

	С	Н	Р
Найдено, %:	73.56;	7.17;	9.44.
Для C ₂₀ H ₂₃ O ₂ P вычислено, %:	73.60;	7.10;	9.49.

Спектр ЯМР ¹H (δ_H, м.д.): 1.25–1.44 м (3H, ³CH₂- + ⁴CH₂- + ⁶CH₂-циклогексан); 1.50–1.62 м (1H, ³CH₂-циклогексан); 1.62–1.85 м (3H, ⁴CH₂- + ⁵CH₂-циклогексан); 1.90 с (3H, CH₃); 2.00–2.09 м (1H, ⁶CH₂-циклогексан); 2.96–3.06 м (2H, ¹CH- + ²CH-циклогексан); 7.44 дт (2H, *m*-C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.4 Гц, ⁴J_{H-P} = 2.8 Гц); 7.46–7.55 м (4H, *m*- + *p*-C₆H₅); 7.76–7.86 м (4H, *o*-C₆H₅).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 24.40 с (⁵C-циклогексан); 24.64 д (³C-циклогексан, ²J_{C-P} = 1.8 Гц); 24.83 д (⁴C-циклогексан, ³J_{C-P} = 10.9 Гц); 29.13 с (CH₃); 29.63 д (⁶C-циклогексан, ³J_{C-P} = 9.1 Гц); 36.12 д (²C-циклогексан, ¹J_{C-P} = 69.9 Гц); 48.33 д (¹C-циклогексан, ²J_{C-P} = 1.8 Гц); 128.41 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.3 Гц); 128.60 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.4 Гц); 131.18 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.1 Гц); 131.60 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 9.1 Гц); 131.64 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.3 Гц); 131.78 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 95.8 Гц); 131.80 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.7 Гц); 132.24 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 94.0 Гц); 210.87 д (C=O, ³J_{C-P} = 3.6 Гц).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 35.87 с.

2-[1-(Дифенилфосфорил)-1-метилэтил]-5-метилциклогексанон (III). Аналогичным образом из 3.70 г (0.0168 моль) ДФХФ и 2.63 г (0.173 моль) пулегона получено 5.3 г соединения III.

Выход 89.1%. $t_{пл} = 130–131^\circ\text{C}$ (бензол–гептан).

	С	Н	Р
Найдено, %:	74.47;	7.72;	8.80.
Для C ₂₂ H ₂₇ O ₂ P вычислено, %:	74.55;	7.68;	8.74.

Спектр ЯМР ¹H (δ_H, м.д.): 0.93 д (3H, ⁵CH₃-циклогексанон, ³J_{H-H} = 6.4 Гц); 1.04–1.14 м (1H, ⁴CH₂-циклогексанон); 1.41 д [3H, CH_{3(A)}CH_{3(B)}C,

³J_{H-P} = 17.6 Гц]; 1.49–1.58 м (1H, ³CH₂-циклогексанон); 1.52 д [3H, CH_{3(A)}CH_{3(B)}C, ³J_{H-P} = 16.2 Гц]; 1.70–1.78 м (1H, ⁴CH₂-циклогексанон); 1.78–1.86 м (1H, ⁵CH-циклогексанон); 1.93–2.00 м (1H, ⁶CH₂-циклогексанон); 2.17–2.23 м (1H, ⁶CH₂-циклогексанон); 2.45–2.54 м (1H, ³CH₂-циклогексанон); 2.73–2.80 м (1H, ²CH-циклогексанон); 7.43–7.51 м (3H, *m*- + *p*-C₆H₅); 7.51–7.60 м (3H, *m*- + *p*-C₆H₅); 7.92–7.98 м (2H, *o*-C₆H₅); 8.00–8.06 м (2H, *o*-C₆H₅).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (δ_C, м.д.): 17.70 д [CH_{3(A)}CH_{3(B)}C, ²J_{C-P} = 1.6 Гц]; 22.21 с (⁵CH₃-циклогексанон); 22.27 с [CH_{3(A)}CH_{3(B)}C]; 30.34 д (³CH₂-циклогексанон, ³J_{C-P} = 3.2 Гц); 34.35 с (⁴CH₂-циклогексанон); 36.84 с (⁵CH-циклогексанон); 39.70 д [(CH₃)₂C, ¹J_{C-P} = 67.2 Гц]; 52.43 д (⁶CH₂-циклогексанон, ⁴J_{C-P} = 2.8 Гц); 54.07 с (²CH-циклогексанон); 128.37 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.1 Гц); 128.49 д (*m*-C₆H₅, ³J_{C-P} = 11.1 Гц); 131.23 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 89.4 Гц); 131.47 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.8 Гц); 131.65 д (*p*-C₆H₅, ⁴J_{C-P} = 2.8 Гц); 131.89 д (*unco*-C₆H₅, ¹J_{C-P} = 89.8 Гц); 132.01 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 7.5 Гц); 132.12 д (*o*-C₆H₅, ²J_{C-P} = 7.9 Гц); 210.75 д (C=O, ³J_{C-P} = 13.9 Гц).

Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (δ_P, м.д.): 39.05 с.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C{¹H} и ³¹P{¹H} фосфорил-карбонильных лигандов I, III регистрировали на приборе Bruker AV-500 (рабочая частота 500.13 (¹H), 125.77 (¹³C{¹H}) и 202.46 МГц (³¹P{¹H})) в растворе CDCl₃ (C = 0.1 моль/л). Внутренний эталон для спектров ЯМР ¹H – сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя, а для спектров ЯМР ¹³C{¹H} – сигналы ядер атомов углерода дейтерированного растворителя; внешний эталон для спектров ЯМР ³¹P{¹H} – 85%-ная H₃PO₄. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} было проведено с использованием корреляций COSY, HMQC и HMBC.

Исследование экстракции металлов. В работе использовали хлороформ (х. ч.), арсеназо III (ч. д. а.), HNO₃ (ос. ч.), ГСО 8363-2003 закись-окись урана, аттестовано на содержание урана 84.784 ± 0.016%, La(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Nd(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Ho(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.), Yb(NO₃)₃ · 6H₂O (х. ч.). Растворы готовили объемно-весовым методом: водные растворы – в бидистиллированной воде, растворы нитратов исследуемых элементов – растворением навески соответствующего нитрата в 0.01 моль/л растворе HNO₃. Концентрацию растворов нитратов металлов (0.1 ммоль/л) уточняли спектрофотометрически по методике [23] с использованием спектрофотометра Cary 5000 Scan (Varian). Концентрацию растворов HNO₃ определя-

ли потенциометрическим титрованием 0.1 моль/л NaOH с использованием рН-метра/кондуктометра S470 SevenExcellence™ (MettlerToledo) с точностью ± 0.01 ед. рН.

Исследование экстракции катионов металлов выполняли по следующей методике. В пробирку с притертой пробкой вносили 1.5 мл раствора азотной кислоты, концентрация которой варьировалась от 0.052 до 5.0 моль/л; 0.5 мл 0.1 М раствора нитрата металла, 2 мл 0.01 М раствора лиганда в хлороформе. Фазы перемешивали в течение 20 мин в ротаторе. Время установления равновесия экстракции проверяли, увеличивая время контакта фаз до 120 мин, коэффициенты распределения при этом не изменялись. Расслаивание фаз осуществляли центрифугированием. После разделения фаз концентрацию катионов металлов в водной фазе определяли спектрофотометрическим методом [23]. Для каждой концентрации проводили не менее пяти независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составляла $\sim 20\%$, учитывая не исключенную и случайную составляющие. Соответственно доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составлял 0.002 ммоль/л. Все эксперименты проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Коэффициенты распределения при экстракции ($D = [M]_{\text{орг}}/[M]_{\text{в}}$) определяли по разности при постоянных концентрациях экстрагента (0.01 моль/л в хлороформе) и исходных концентрациях металла в эксперименте (0.025 ммоль/л в водной фазе).

Все расчеты проводили с использованием программы Природа [24, 25] (функционал РВЕ0 [26, 27]). Для всех систем было выполнено разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Геометрию всех соединений оптимизировали без ограничений по симметрии. Анализ колебательных спектров использовали для идентификации стационарных точек.

Изучение комплексов с *f*-элементами проводили с использованием базиса *cc-pVDZ* [24]. Геометрию лиганда и его комплексов с *f*-элементами оптимизировали без ограничений по спину системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе зависимостей коэффициентов распределения (*D*) от структуры фосфорилкетон-ов I–V исследовали влияние длины линкера, а также геометрически мягкую и жесткую конформации мостика, разделяющего фосфорильный и карбонильный фрагменты. Лиганд II, содержащий алкен-1,2-диильный фрагмент, обладает жесткой *транс*-конфигурацией [14]. В то же время введение циклического жесткого фрагмента в линкер фосфорилкетона I, который заставляет сближаться фосфорильную и карбонильную группы, создает тем самым потенциально бидентатный ансамбль

при координации к иону металла. Однако наличие в структуре лигандов I и II конформационно жестких фрагментов как циклического, так и алкенового характера не сказывается на эффективности экстракции актинидов U(VI) и Th(IV) (рис. 1а и 1б). Коэффициенты распределения урана(VI) при экстракции раствором лиганда I на 70% ниже по сравнению с D_U при использовании в качестве экстрагентов IV и V с гибкими алкандиильными линкерами. Возможно, наблюдаемый эффект связан со стерическими затруднениями, препятствующими потенциально наиболее эффективной координации при комплексообразовании. В то же время лиганд III, имеющий гибкую подвижную конфигурацию и циклический фрагмент, включающий карбонильную группировку, сравним по эффективности экстракции урана(VI) с IV и V (рис. 1а).

На примере комплекса родственного фосфорилкетона (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ и нитрата уранила [28, 29] установлено монодентатное координарование лиганда к иону металла посредством кислорода фосфорильной группы. Вследствие этого по аналогии с комплексом, описанным в работе [29], вполне предсказуема монодентатная координация фосфорилкетон-ов I–V при участии лишь кислорода фосфорильной группы. При сравнении экстракционной способности лигандов с жесткой (I и II) и гибкой (III–V) конформацией, координирующихся к иону металла как в одном, так и в другом случае монодентатно, коэффициенты распределения урана(VI) в органическую фазу при использовании III–V выше (рис. 1а). Возможно, этот эффект связан также с лучшей совместимостью с растворителем экстрагентов III–V с алкандиильными мостиками [30]. Необходимо отметить, что по эффективности экстракции урана(VI) лиганд IV сравним с II, несмотря на метиленовый линкер, разделяющий P=O- и C=O-группировки и в целом подвижную конфигурацию молекулы лиганда IV.

Для уточнения типа координации фосфорилкетон-ов I–V было проведено квантово-химическое моделирование строения комплексов с нитратом уранила. Все исследованные фосфорилкетон-ы образуют однотипные комплексы с нитратом уранила за счет координации иона металла с атомом кислорода фосфиноксидной группы. На рис. 2 представлена оптимизированная структура комплекса фосфорилкетона II, комплексы других фосфорилкетон-ов изоструктурны (табл. 1) и подобны родственному комплексу (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида (L) с нитратом уранила [29]. Как показано на примере комплексов лиганда II, координация с атомом кислорода кетогруппы энергетически менее выгодна, чем с атомом кислорода фосфиноксидного фрагмента, разница в энергиях соответствующих изомерных

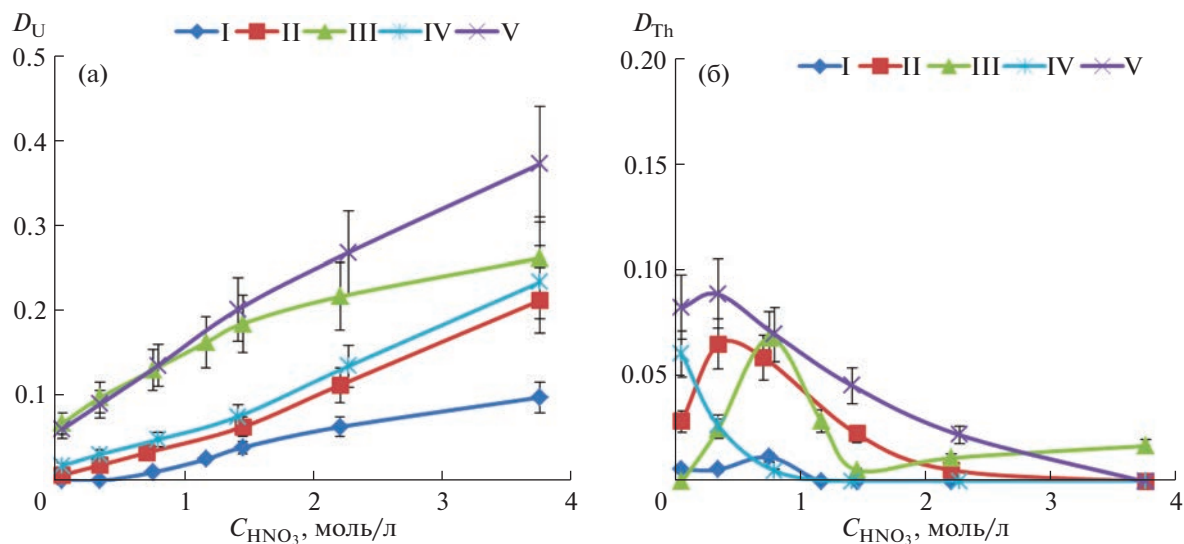


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения при экстракции урана(VI) (а) и тория(IV) (б) в раствор хлороформа, содержащий 0.01 моль/л фосфорилкетонов (I–V), от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

комплексов составляет 30.35 ккал/моль. Расчет геометрии известного из литературы комплекса фосфорилкетона L с нитратом уранила (табл. 1) показал, что моделирование хорошо воспроизводит строение комплекса. Межатомные расстояния, по данным моделирования, несколько завышены по сравнению со структурными параметрами в кристалле, это связано с моделированием в приближении изолированной молекулы, что приблизительно соответствует условиям газовой фазы и не учитывает межмолекулярного взаимодействия при формировании кристаллической упаковки. Во всех исследованных комплексах координационный полиэдр иона урана является гексагональной бипириимидой с атомами кислорода группы уранила в ее вершинах и координированными лигандами в базальной плоскости. Два нитрат-аниона координированы по бидентатно-хелатному типу. Фосфорилкетоны I–V имеют большее расстояние $U-O_p$ по сравнению с модельным комплексом лиганда L, что может свидетельствовать об ухудшении координационной способности атома кислорода по мере роста стерической нагруженности лиганда. Для фосфорилкетонов с мостиком из двух атомов углерода между фосфиноксидной и карбонильной группами наименьшее расстояние $U-O_p$ наблюдается в случае циклогексан-1,2-диильного мостика (I), а наибольшее – в случае конформационно жесткого *транс*-этиленового мостика (II). Интересно отметить, что включение карбонильной группы в конформационно более жесткое циклогексановое кольцо слабо сказывается на координации фосфорильной группы. Так, расстояния $U-O_p$ для комплекса фосфорилкетона III очень близки к величинам, рассчитанным для модельного комплекса с извест-

ным из литературных данных лигандом L. Это может свидетельствовать о слабом влиянии конформационной подвижности фосфорилкетонов на их способность координировать ион уранила. Следует отметить, что реагенты II–IV, проявляющие умеренную экстракционную способность по отношению к уранил-катиону, образуют комплексы с наибольшими длинами связей $U-O_p$, в то время как их аналоги с циклогексан-1,2-диильным (I) и этан-1,2-диильным (V) мостиками образуют комплексы с существенно более короткими расстояниями. Таким образом, можно предположить, что комплексы уранила в экстракционной системе соответствуют составу металл : лиганд = 1 : 2 и их строение хорошо коррелирует с данными РСА для родственного (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида, в то время как в случае более конформационно жесткого фосфорилкетона (II), вероятно, из-за стерических препятствий происходит образование комплекса другой стехиометрии, что сказывается на резком понижении его экстракционной способности.

Соединения I–III обладают низкой экстракционной способностью по отношению к торью(IV) (рис. 1б), что вполне согласуется с родственными фосфорилкетонами, исследованными ранее [17, 19, 20].

В отличие от урана(VI), к которому фосфорилкетоны координируются только монодентатно, лантаниды взаимодействуют с фосфорилированными алканами не только посредством атома кислорода фосфорильной группы, но связывая и карбонильную группировку [29]. Так, в ИК-спектре твердого комплекса $Nd(L)_2(NO_3)_3$ наблюдается смещение $\Delta\nu_{CO} = 20 \text{ см}^{-1}$, что, по-видимому,

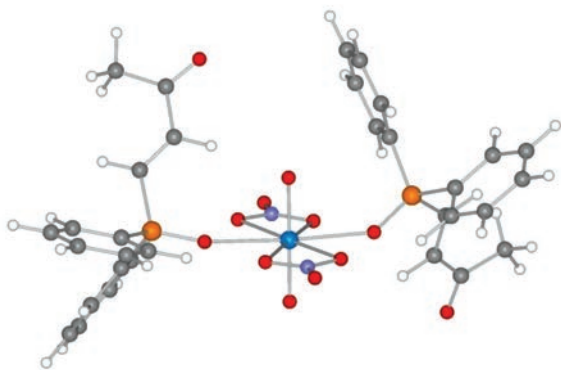


Рис. 2. Оптимизированная структура комплекса фосфорилкетона II с нитратом уранила.

связано с координацией С=О-группы. Подобный сдвиг при координации С=О-группы для родственных потенциально бидентатных фосфорилкарбонильных лигандов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ [31] и $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ [32–35] в комплексах с нитратами лантанидов составляет $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Схожие спектральные характеристики $\Delta\nu_{\text{CO}}$ отмечены также при образовании водородной связи карбонильной группы с координированной молекулой воды, например в комплексе нитрата эрбия с $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ [35]. При этом для комплекса $\text{Ce}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_3(\text{NO}_3)_3$, где, по данным РСА, одна молекула лиганда координирована с металлом бидентатно, вторая – монодентатно, а третья находится в промежуточном состоянии, в ИК-спектре наблюдаются две полосы С=О-группы: при 1675 и 1655 см^{-1} по сравнению с 1680 см^{-1} для свободного лиганда [31]. Вследствие этого можно выдвинуть обоснованное предположение, что лантаниды экстрагируются в органическую фазу в виде моно- и полифункциональных комплексов.

Экстракционная способность исследованных фосфорилкетонов по отношению к лантанидам выше, чем к актинидам (рис. 3). Коэффициент распределения лантана (D_{La}) при экстракции растворами лигандов I и II в хлороформе, имеющих конформационно жесткие фрагменты, сравним с D_{La} при использовании соединения V, однако ниже, чем для фосфорилкетонов III и IV. Так, при экстракции лантана лигандами I, II и V степень извлечения изменяется в диапазоне от 25 до 30% в одну стадию. При этом степень извлечения при экстракции лантана растворами соединений III и IV в CHCl_3 достигает $\sim 40\%$ (рис. 3а). Намного меньше сказывается влияние строения исследуемых фосфорилкетонов при экстракции неодима(III) (рис. 3б) и гольмия(III) (рис. 3в). Степень извлечения находится в пределах от 30 до 40%. При экстракции иттербия степень извлечения существенно возрастает, причем наблюдается заметное влияние строения лиганда на экстракционную способность. Так, соединения I и III, содержащие циклические группировки в структуре, экстрагируют иттербий на $\sim 40\%$ (рис. 3г). Неожиданным результатом стал рост экстракционной способности лигандов II и V по отношению к иттербию. Извлечение этого лантанида в одну стадию в случае лигандов II и V составляет $>60\%$. При этом необходимо отметить, что в случае лигандов II и V в структурах молекул экстрагентов содержатся стерически не нагруженные этилен-1,2-диильный и этан-1,2-диильный радикалы линкера, которые не создают препятствий при монодентатной координации нескольких молекул экстрагента вокруг меньшего по ионному радиусу иона иттербия, что может объяснять их большую экстракционную эффективность по сравнению со стерически нагруженными аналогами, для которых такая координация становится проблематичной.

Таблица 1. Межатомные расстояния и углы в ближайшей координационной сфере иона урана для комплексов фосфорилкетонов I–V с нитратом уранила. Данные РСА комплекса (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида (L) с нитратом уранила [29] приведены для сравнения

Связь, угол	$\text{UO}_2(\text{I})_2$	$\text{UO}_2(\text{II})_2$	$\text{UO}_2(\text{III})_2$	$\text{UO}_2(\text{IV})_2$	$\text{UO}_2(\text{V})_2$	$\text{UO}_2(\text{L})_2$	
						РСА	DFT
U=O	1.804 1.810	1.798 1.807	1.806 1.811	1.804	1.807 1.808	1.774(2)	1.809 1.810
U–O _P	2.395 2.396	2.425 2.428	2.389 2.415	2.414	2.398 2.402	2.330(2)	2.389 2.406
U–O _{NO₃}	2.507 2.499	2.505 2.506	2.512 2.510	2.519	2.506 2.508	2.542(2)	2.518 2.515
	2.540 2.530	2.516 2.518	2.509 2.523	2.519	2.530 2.531	2.536(2)	2.506 2.507
P=O	1.536 1.537	1.526 1.533	1.538 1.541	1.536	1.536	1.510(2)	1.537
O=U=O	178.60	179.47	178.88	179.97	178.44	180.0	178.99
O _P UO _P	179.24	175.95	175.52	179.88	179.68	180.0	176.11

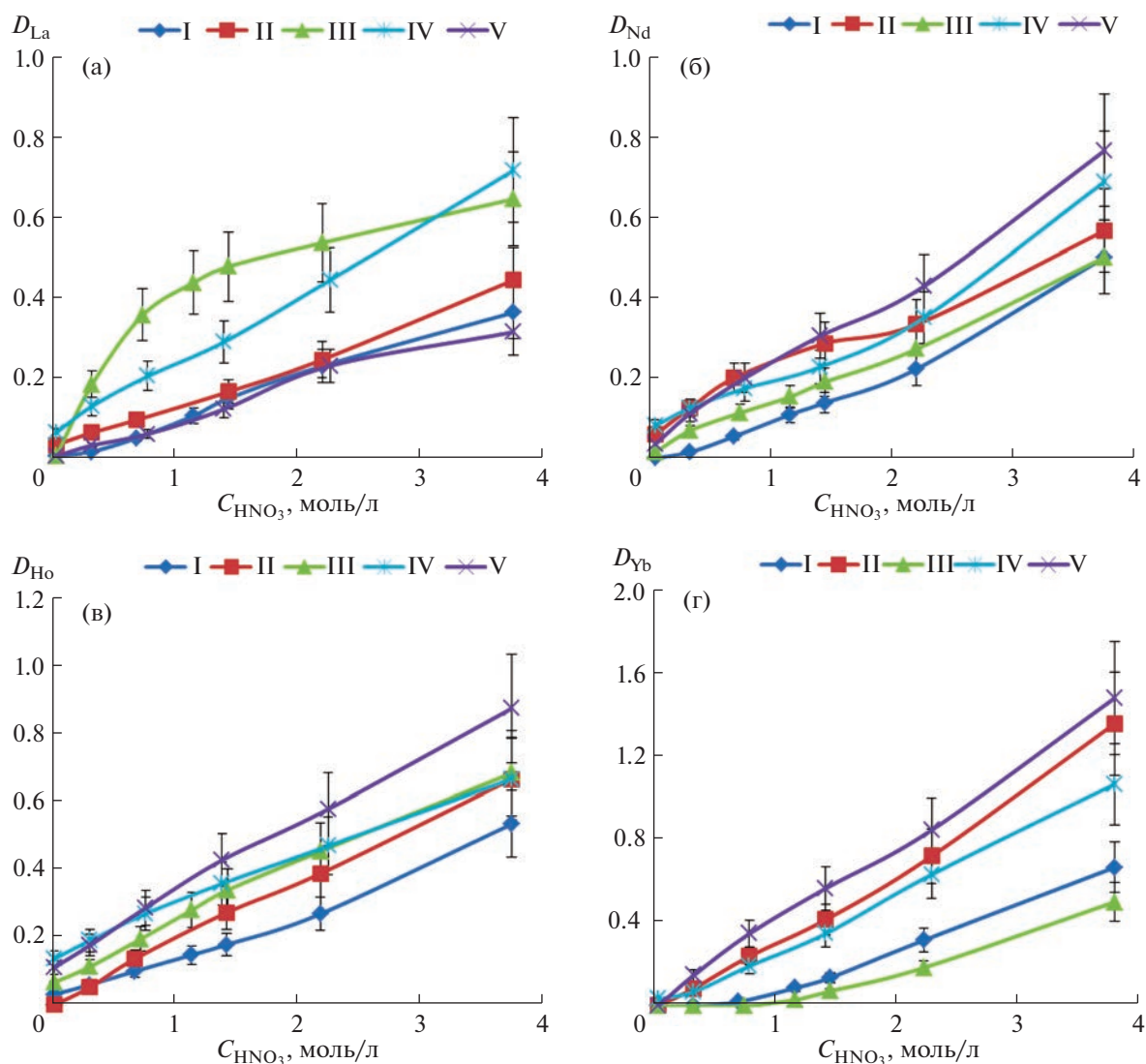


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения при экстракции лантана(III) (а), неодима(III) (б), гольмия(III) (в) и иттербия(III) (г) в раствор хлороформа, содержащий 0.01 моль/л фосфорилкетонов I–V, от концентрации азотной кислоты в водной фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение в структуру молекулы фосфорилкетона конформационно жестких циклоалкандиильных и алкендиильных линкеров, разделяющих фрагмент с фосфорильной группой и карбонилсодержащую группировку, снижает экстракционную способность соединений как для актинидов, так и для лантанидов. В то же время введение в структуру линкера гибких алкильных радикалов повышает комплексообразующую и экстракционную способность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023 г. ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) Мини-

стерства науки и высшего образования РФ. Исследование полученных веществ проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования (спектрометры ЯМР) Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Расчеты выполнены при поддержке государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова “Решение проблем атомной энергетики и экологической безопасности, а также диагностики материалов с использованием ионизирующих излучений” (Пер. проекта 122030200324-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assessment of partitioning processes for transmutation of actinides IAEA. Vienna, 2010 IAEA-TECDOC-1648. 96 p.
2. Зильберман Б.Я., Пузиков Е.А., Рябков Д.В. и др. // Атомная энергия. 2009. Т. 107. № 5. С. 273. <https://doi.org/10.1007/s10512-010-9233-z>
3. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances / Ed. Moyer. В.А. N.Y.: CRC Press, 2010. V. 19. 673 p.
4. Розен А.М. // Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1996. Т. 40. № 6. С. 42.
5. Матрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одиноц И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2005. № 2. С. 86.
6. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 1052.
7. Matveev P., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. P. 679. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1856998>
8. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 2112.
9. Chmutova M.K., Kochetkova N.E., Koiro O.E. et al. // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 80. № 1–2. P. 63. <https://doi.org/10.1007/BF02517648>
10. Myasoedov V.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al. // Solv. Extr. Ion Exch. 1986. № 4. P. 61. <https://doi.org/10.1080/07366298608917853>
11. Litvina M.N., Chmutova M.K., Kulyako Yu.M., Myasoedov V.F. // Radiochemistry. 2001. V. 43. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1023/A:1012878106998>
12. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одиноц И.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 95.
13. Татаринев Д.А., Миронов В.Ф., Костин А.А. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 7. С. 1211.
14. Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 4. С. 401.
15. Горюнов Е.И., Бодрин Г.В., Горюнова И.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 779.
16. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Лизунов А.В. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 460. № 6. С. 673.
17. Сафиулина А.М., Борисова Н.Е., Лизунов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 513.
18. Елистратова Ю.Г., Мустафина А.Р., Татаринев Д.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 779. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0126-7>
19. Матвеева А.Г., Горюнов Е.И., Ту А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493.
20. Матвеева А.Г., Ту А.М., Сафиулина А.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309.
21. Mazzotta S., Gramigna L., Bernardi L. et al. // Org. Proc. Res. Dev. 2010. V. 14. № 3. P. 687. <https://doi.org/10.1021/op1000308>
22. Giguere R.J., Herberich B. // Synth. Commun. 1991. V. 21. № 21. P. 2197. <https://doi.org/10.1080/00397919108055453>
23. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
24. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
25. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. № 1–2. P. 151. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 7. P. 1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
28. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390.
29. Матвеева А.Г., Григорьев М.С., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397.
30. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
31. Babecki R., Platt A.W.G., Russell D.R. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 171. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84658-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84658-7)
32. Casellato U., Vigato P.A., Vidali M. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 36. № 3. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80500-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80500-7)
33. McCabe D.J., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 147. № 2. P. 265. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83383-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83383-6)
34. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 1. P. 261. <https://doi.org/10.1021/ic00131a048>
35. Bowen S.M., Duesler E.N., Paine R.T. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. № 1. P. 155. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89134-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89134-3)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 547.1+546.62+546.64+546.83

ЦИРКОНИЙ(ГАФНИЙ)-СОДЕРЖАЩИЕ ИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ
И МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. Г. И. Щербакова^{a, *}, А. С. Похоренко^a, Н. С. Кривцова^a, М. С. Варфоломеев^{a, b},
А. И. Драчев^a, Ю. Б. Лебедь^{a, c}, А. А. Ашмарин^d,
Т. Л. Апухтина^a, А. Е. Чернышев^a, П. А. Стороженко^a

^aГосударственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

^cИнститут ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^dИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Сокоденсацией хелатированных алкоксиалюмоксанов, гидрата ацетилацетоната иттрия (или органоиттрийоксаналюмоксанов) и ацетилацетонатов циркония или гафния синтезированы керамообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны – предшественники многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и циркония/гафния. Изучены физико-химические свойства цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Предложены расчетные модели группового и элементного состава олигомерных молекул Zr(Hf)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Методами РФА и СЭМ показано, что в результате пиролиза олигомеров при 1500–1600°C в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/Zr(Hf) образуются керамические порошки многокомпонентного состава нано- и мелкокристаллической структуры.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, органоиттрийоксаналюмоксаны, ацетилацетонаты иттрия, циркония и гафния, керамообразующие и волокнообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры, керамические порошки

DOI: 10.31857/S0044457X23600925, EDN: ALOHAW

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алюминаты иттрия являются основой для получения высокопрочной керамики и пьезоматериалов, люминофоров и полупроводников, активного материала в оптических и квантовых генераторах, для создания высокотемпературных керамокомпозитов функционального и конструкционного назначения [1–9].

Кроме того, алюминаты иттрия (иттрий-алюминиевый гранат $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG), иттрий-алюминиевый перовскит $YAlO_3$ (YAP) и иттрий-алюминиевый моноклин $Y_4Al_2O_9$ (YAM)) обладают низкой теплопроводностью и хорошей высокотемпературной фазовой стабильностью, поэтому могут составить конкуренцию оксиду иттрия, стабилизированному диоксидом циркония (YSZ). Рабочая температура YSZ обычно ограничена 1473 К из-за фазового превращения и высокой диффузионной способности к кислороду при высоких температурах. В работе [10] в качестве альтернативы YSZ

были предложены YAG, YAP и YAM. Такие соединения являются потенциальной теплозащитной керамикой из-за ее очень низкой теоретической и экспериментальной теплопроводности [10].

Необходимо отметить, что YAG является термодинамически стабильной фазой с высокой температурой плавления и высоким сопротивлением ползучести, высокой прочностью на разрыв. YAG химически инертен как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере. Описаны синтез [11], условия и кинетика кристаллизации YAG из рентгеноаморфной смеси гидратированных соединений иттрия и алюминия, содержащих различные функциональные группы [12], а также получение тонких наноструктурированных пленок YAG [13] и эволюция [14] при термической обработке высокодисперсного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель техники. Ряд работ посвящен получению YAG-керамических волокон золь-гель методом [15–21].

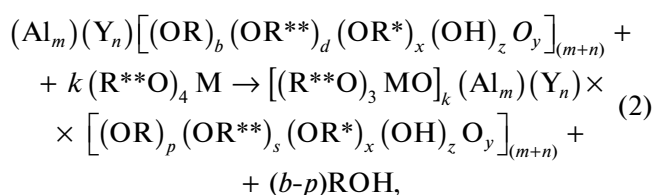
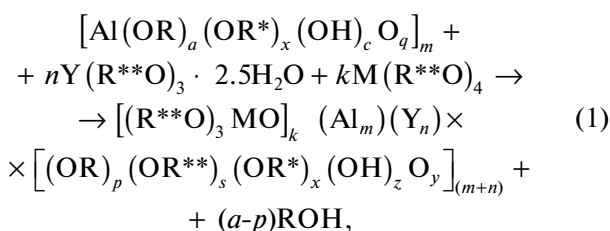
Наиболее современный подход к созданию керамических материалов определенного состава — это использование в качестве исходных соединений керамообразующих поли(олиго)мерных предшественников контролируемого строения и состава, термотрансформация которых приводит к высококачественной керамике заданного состава [22, 23].

Например, на основе органоиттрийоксанолюмоксанов [24] приготовлено алюмоиттрийевое связующее, которое использовали при комплексной разработке огнеупорных композиций для получения высокотермостойких плавильных тиглей и керамических литейных форм на основе плавящего корунда [25].

Впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксаниттрийоксанолюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высококачественной нанокристаллической многокомпонентной керамики алюмоиттрийевого состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомерные цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксанолюмоксаны с разным мольным отношением Al/Y и Al/Zr(Hf) синтезировали последовательной соконденсацией олигомерного этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [27, 28] с $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ или соконденсацией органоиттрийоксанолюмоксановых олигомеров [24] с ацетилацетонатом тугоплавкого металла (Zr или Hf) в среде органического растворителя по уравнениям (1) или (2):



где $k = 0.01-1$; $n = 0.02-2.7$; $m = 4-5$;

$$a + x + c + 2q = 3; k/(m+n) + p + s + x + z + 2y = 3;$$

M = Zr, Hf

R = C_2H_5 ; R* = $C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; R** = $C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Синтез по реакции (1) осуществляли следующим образом: к раствору олигомерного этилаце-

тоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [27, 28] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ при постоянном перемешивании и температуре 70–80°C до полного растворения. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1–2 ч при 70–80°C. В случае синтеза по реакции (2) раствор олигомерного органоиттрийоксанолюмоксана [24] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) нагревали до 70–80°C, затем порционно при перемешивании и температуре 70–80°C добавляли заданное количество ацетилацетоната металла (Zr или Hf), выдерживали до полного растворения 1–3 ч, потом отгоняли растворитель сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 130°C. Охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы металлоксаниттрийоксанолюмоксана на анализ (ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ и элементный анализ).

Содержание алюминия определяли трилонометрически, содержание иттрия и тугоплавкого металла (Zr или Hf) — рентгенофлуоресцентным методом на приборе Спектроскан Макс-GVM, содержание углерода и водорода — гравиметрическим методом, а именно сожжением навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом.

ИК-спектры цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксанолюмоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 cm^{-1} с помощью универсальной приставки однократно-го НПВО Smart iTR (кристалл — алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{27}Al были измерены для растворов цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксанолюмоксанов в дейтерохлороформе ($CDCl_3$) на спектрометре ЯМР Avance-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах 600.13 МГц, внешний эталон — $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксанолюмоксанов проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха до 1100°C.

Пиролиз осуществляли в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1500, 1600°C в атмосфере воздуха.

Морфологию поверхности и элементный состав олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксанолюмоксанов и образцов керамики на их основе исследовали на сканирующих электронных микроскопах FEI Quanta 250 и Philips SEM505, Tescan Mira LMU (оснащен энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Inca X_Max-50 Oxford Instruments).

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализов цирконийоксаниитрийоксаналюмоксанов

№ образца	Содержание, мас. %	Химический состав, мас. %						С, мас. % (ТГА)
		С	Н	Al	Y	Zr	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + ZrO ₂
1		Al/Y ~ 1.8; Al/Zr ~ 200						
		37.58	4.90	8.44	15.70	0.22	3.37	33.90
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (8)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (90)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (2)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41
Усредненное значение (100)	38.26	4.77	9.82	16.22	0.17	1.51	31.35	
2		Al/Y ~ 1.8; Al/Zr ~ 6						
		35.90	5.01	9.14	15.05	5.39	3.90	43.38
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₃₀ H ₅₄ O ₃₃ Al ₄ Y ₈ (30)	20.43	3.06	6.13	40.41	—	11.58	62.89
	C ₄₄ H ₆₆ O ₂₇ Al ₅ Y ₃ (15)	36.97	4.62	9.45	18.17	—	1.19	41.59
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (55)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41
Усредненное значение (100)	35.49	4.85	8.90	14.93	4.75	4.54	42.18	
3		Al/Y ~ 200; Al/Zr ~ 250						
		42.90	6.40	15.99	0.26	0.21	5.10	32.21
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (56)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (38)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44
	C ₃₁ H ₅₁ O ₁₉ Al ₄ Y (3)	40.26	5.52	11.69	9.63	—	3.68	34.31
C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (3)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41	
Усредненное значение (100)	38.80	6.45	17.87	0.29	0.26	5.12	34.48	

Рентгенофазовый анализ образцов керамики проводили на рентгеновских дифрактометрах:

– Bruker D8 Advance Vario (CuK_{α1}-излучение) с Ge-монокроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye (θ/2θ-геометрия) с вращением и Bruker D8 Advance (CuK_{α1}-, CuK_{α2}-излучение). Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса Bruker DIFFRACplus, анализ – с помощью программ EVA, TOPAS, FindIt;

– Stoe Stadi MP (CuK_{α1}, λ = 1.5406 Å) в диапазоне углов 2θ 10°–120° с шагом 0.01°. Рентгенофазовый анализ, уточнение параметров кристаллической решетки проводили методом Ритвельда с помощью программы Fullprof [29] и базы данных ICDD по порошковой дифракции;

– на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны λ_{к_αср} = (2λ_{к_α1} + λ_{к_α2})/3 = 1.54178 Å. Кристаллические фазы идентифицировали с помощью банка данных ICDD PDF-2 2003г.

Температуры – размягчения (T₁), волокнообразования (T₂) и расплава (T₃) определяли согласно [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен синтез олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов – предшественников алюмоиттриевой керамики, модифицированной оксидами тугоплавких металлов, с мольным отношением Al/Y ~ 1.8–200 и Al/Zr(Hf) ~ 6–250.

Цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны в зависимости от введенного металла и мольного отношения Al/Y и Al/M (M = Zr, Hf) представляют собой хрупкие стеклообразные вещества от светло-желтого до красно-коричневого цвета, а при Al/Y ~ 20 – вязкие продукты.

Олигомерные цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны рентгеноаморфны, поэтому невозможно установить реальную молекулярную структуру их фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей фор-

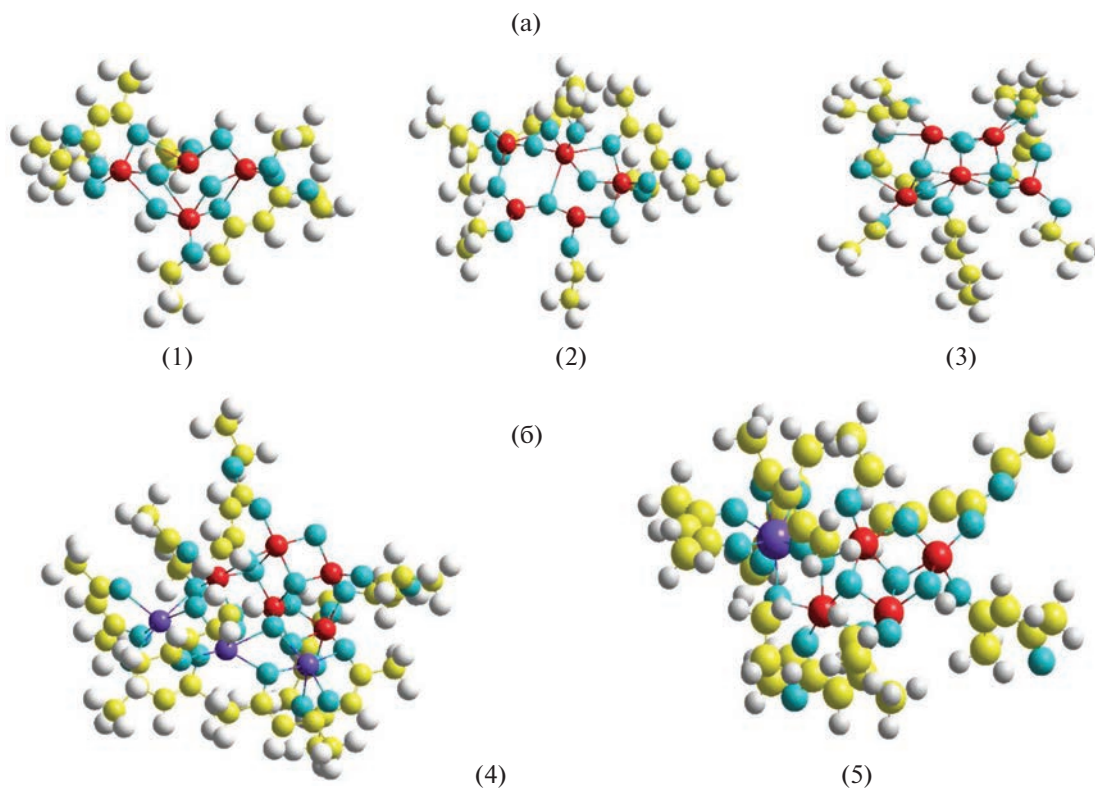


Рис. 1. Вероятные молекулярные структуры основных олигомерных фрагментов цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов: а – $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$ (1), $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$ (2), $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$ (3); б – $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ (4); $C_{38}H_{62}O_{21}Al_4Zr$ (5); Al – красный; Y, Zr – фиолетовый; O – голубой; C – желтый; H – серый.

муле (реакции (1), (2)) подтверждается данными ИК, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , СЭМ, ТГА и элементного анализа.

Особенностью молекулярной структуры органоэлементоксаналюмоксанов является то, что они состоят из широкого набора олигомерных фрагментов – исходных алюмоксановых [23, 27, 31] и элементоксаналюмоксановых, в частности иттрийоксаналюмоксановых [23, 31] и Zr(Hf)-оксаналюмоксановых фрагментов [28]. Вследствие одинаковой химической природы алюминия и иттрия последний может достраивать пространственную алюмоксановую цепочку, поэтому иттрийоксаналюмоксаны представляют собой олигомеры, состоящие из набора олигомерных фрагментов.

На рис. 1 представлены вероятные молекулярные структуры олигомерных фрагментов цирконийоксанииттрийоксаналюмоксанов, визуализацию которых осуществляли методом молекулярной механики [32].

Результаты элементного анализа цирконийоксанииттрийоксаналюмоксанов (табл. 1) и гафнийоксанииттрийоксаналюмоксанов (табл. 2) достаточно хорошо совпадают с данными элементного

состава, рассчитанными по эмпирическим формулам (табл. 1, 2).

Интерпретация наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов несколько затруднена из-за схожести ИК-спектров исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (рис. 2, 3, кривые 1), органоиттрийоксаналюмоксанов с Al/Y ~ 20 (рис. 2, кривая 2) и Al/Y ~ 1.8 (рис. 2, кривая 3) и ацетилацетоната иттрия (рис. 3, кривая 2), а также ацетилацетонатов циркония (рис. 3, кривая 3) и гафния (рис. 3, кривая 4), ИК-спектры последних описаны в работах [33, 34].

Установлено, что в ИК-спектрах органоиттрийоксаналюмоксанов (и синтезированных на их основе цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов с мольным отношением Al/Y \leq 20, в отличие от остальных исходных соединений, наблюдается полоса поглощения при $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, кривые 2, 3), которую можно отнести к колебаниям связи C=O группы $C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Кроме того, в ИК-спектрах цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов наблюдается целый ряд полос поглощения в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1), которые мож-

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа гафнийоксанииттриоксаналюмоксанов

№ образца	Содержание (мас. %)	Химический состав, мас. %					С, мас. % (ТГА)	
		C	H	Al	Y	Hf	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + HfO ₂
1		Al/Y ~ 200; Al/Hf ~ 250						
		38.09	6.35	15.47	0.39	0.87	4.90	35.35
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (75)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (20)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (2)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (3)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
Усредненное значение (100)	38.92	6.45	17.56	0.36	0.47	5.21	34.18	
2		Al/Y ~ 1.8; Al/Hf ~ 200						
		38.60	5.20	10.36	15.65	0.32	2.53	35.44
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (8)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (90)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (2)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
	Усредненное значение (100)	38.19	4.76	9.80	16.22	0.31	1.51	39.47
3		Al/Y ~ 20; Al/Hf ~ 250						
		39.30	6.60	13.51	1.98	0.27	3.85	28.60
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (45)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (37)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (15)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (3)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
Усредненное значение (100)	38.51	6.17	16.73	2.70	0.47	4.52	35.59	
4		Al/Y ~ 120; Al/Hf ~ 12						
		39.90	6.70	15.53	0.85	8.36	2.20	36.24
		Вычисленные эмпирические формулы						
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (25)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅ (26)	40.56	6.62	19.01	—	—	—	35.91
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (1)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₂₉ H ₄₇ O ₁₉ Al ₄ Y (2)	38.84	5.25	12.05	9.93	—	5.69	35.37
C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (46)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70	
Усредненное значение (100)	39.89	6.60	14.04	0.38	7.22	2.20	35.50	

но отнести к колебаниям связей M—O, Y—O, Al—O (возможно, M—O—Al или Y—O—Al), в отличие от ИК-спектра этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана, в котором в этой области наблюдается одна широкая полоса при ~619 см⁻¹, характерная для ν(Al—O₆) (рис. 2, 3, кривые 1).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al растворов цирконий(гафний)-содержащих иттриоксаналюмоксанов в CDCl₃ аналогичны спектрам олигомеров [28], так как металлсодержащие иттриоксана-

люмоксаны и магнийоксаналюмоксаны имеют одинаковое органическое окружение.

Морфология поверхности и картирование по распределению элементов с наложением элементов на одной карте, типичные для олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттриоксаналюмоксанов, приведены на рис. 4 (для образца 2 в табл. 2). Олигомеры однородны, а по химическому составу близки к заданному соотношению Al/Y ~ 1.8–200 и Al/Zr(Hf) ~ 6–250, в частности

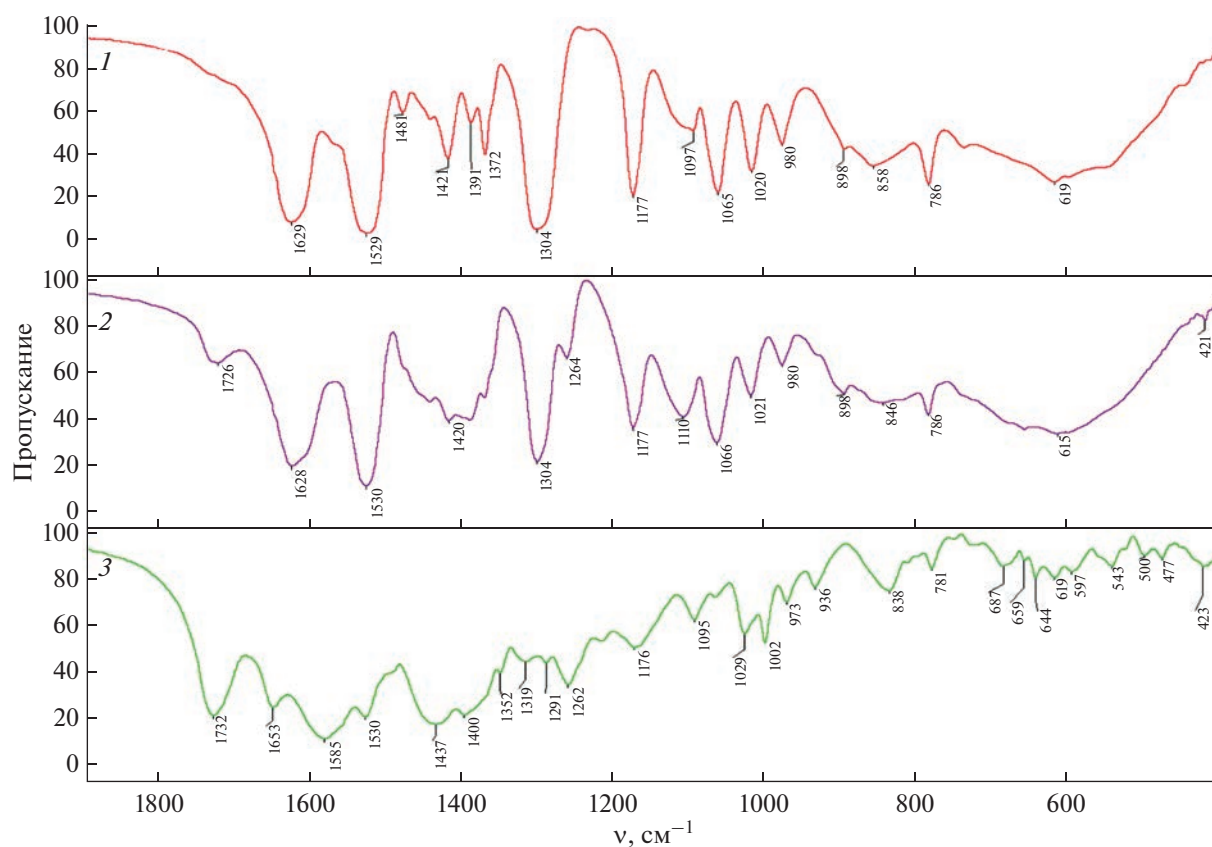


Рис. 2. ИК-спектры исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (1) и органоиттрийоксаноалюмоксанов с Al/Y ~ 20 (2) и Al/Y ~ 1.8 (3).

для гафнийоксаниттрийоксаноалюмоксана с Al/Y ~ 1.8 и Al/Hf ~ 200 (табл. 2, образец 2, рис. 4).

Необходимо отметить, что цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаноалюмоксаны могут обладать волоконобразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 4). На рис. 5 представлена фотография полимерных волокон, сформованных вручную из гафнийоксаниттрийоксаноалюмоксана (табл. 2, образец 4).

На рис. 6а, 6б представлены типичные термограммы для цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаноалюмоксанов. Кривая ТГА показывает, что при нагревании выше 50°C в атмосфере воздуха олигомеры начинают терять массу (~0.01–0.07 мас. %). На термограммах наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~65 мас. %), причем основная потеря массы происходит в интервале температур

Таблица 3. Характеристические температуры* волоконобразующих цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаноалюмоксанов

№ олигомера	T_1 , °C	T_2 , °C	T_3 , °C
1 (табл. 1)	96–124	138–160	180
2 (табл. 1)	70–72	142–146	Неплавкий
3 (табл. 1)		Неволоконобразующий	
1 (табл. 2)		Неволоконобразующий	
2 (табл. 2)	79–84	135–140	Неплавкий
3 (табл. 2)		Неволоконобразующий	
4 (табл. 2)	87–128	143–160	170

* T_1 – температура размягчения, T_2 – температура волоконобразования, T_3 – температура каплепадения.

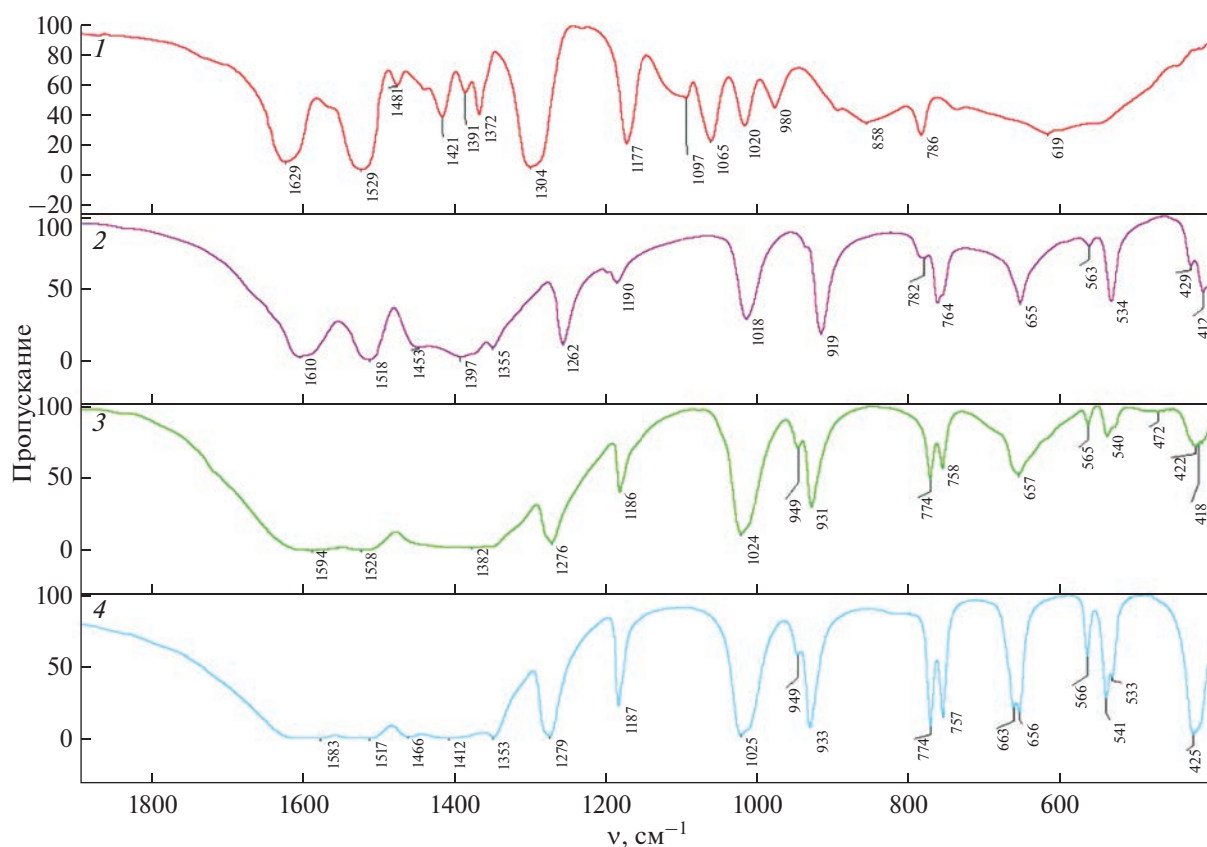


Рис. 3. ИК-спектры исходных: этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (1), $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ (2); $Zr(acac)_4$ (3) и $Hf(acac)_4$ (4).

Таблица 4. Рентгенографические характеристики образцов к.1 $AlYZr-1500$, к.2 $AlYHf-1500$ и к.4 $AlYHf-1500$

Образец керамики	I_{max} дифракционных пиков, отн. ед.	Число уточняемых параметров	$R_p, R_{wp}, \%$	Число дифракционных пиков для различных фаз образца	Фазовый состав образца, пр. гр. симметрии, параметры кристаллической решетки
к.1 $AlYZr-1500$	4500	6	7, 9	159 231	две фазы: 1) $Al_5Y_3O_{12}$ – 67 мас. %, $Ia\bar{3}d$, $a = 12.005(1) \text{ \AA}$; 2) $AlYO_3$ – 33 мас. %, $Pnma$, $a = 5.3166(1)$, $b = 7.375(1)$, $c = 5.183(1) \text{ \AA}$
к.2 $AlYHf-1500$	3500	6	9.8, 11	153 65	две фазы: 1) $Al_5Y_3O_{12}$ – 83.8 мас. %, $Ia\bar{3}d$, $a = 12.005(1) \text{ \AA}$; 2) Al_2O_3 – 16.2 мас. %, $R\bar{3}c$, $a = 4.756(1)$, $c = 12.994(1) \text{ \AA}$;
к.4 $AlYHf-1500$	1400	8	8.6, 11	53 307 18	три фазы: 1) $\alpha-Al_2O_3$ – 72.5 мас. %, $R\bar{3}c$, $a = 4.758(1)$, $c = 12.993(1) \text{ \AA}$; 2) HfO_2 – 17 мас. %, $P2_1/c$, $a = 5.122$, $b = 5.148$, $c = 5.309 \text{ \AA}$, $\beta = 98.95^\circ$; 3) кубический оксид Y/Hf – 10.5 мас. %, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.131(1) \text{ \AA}$

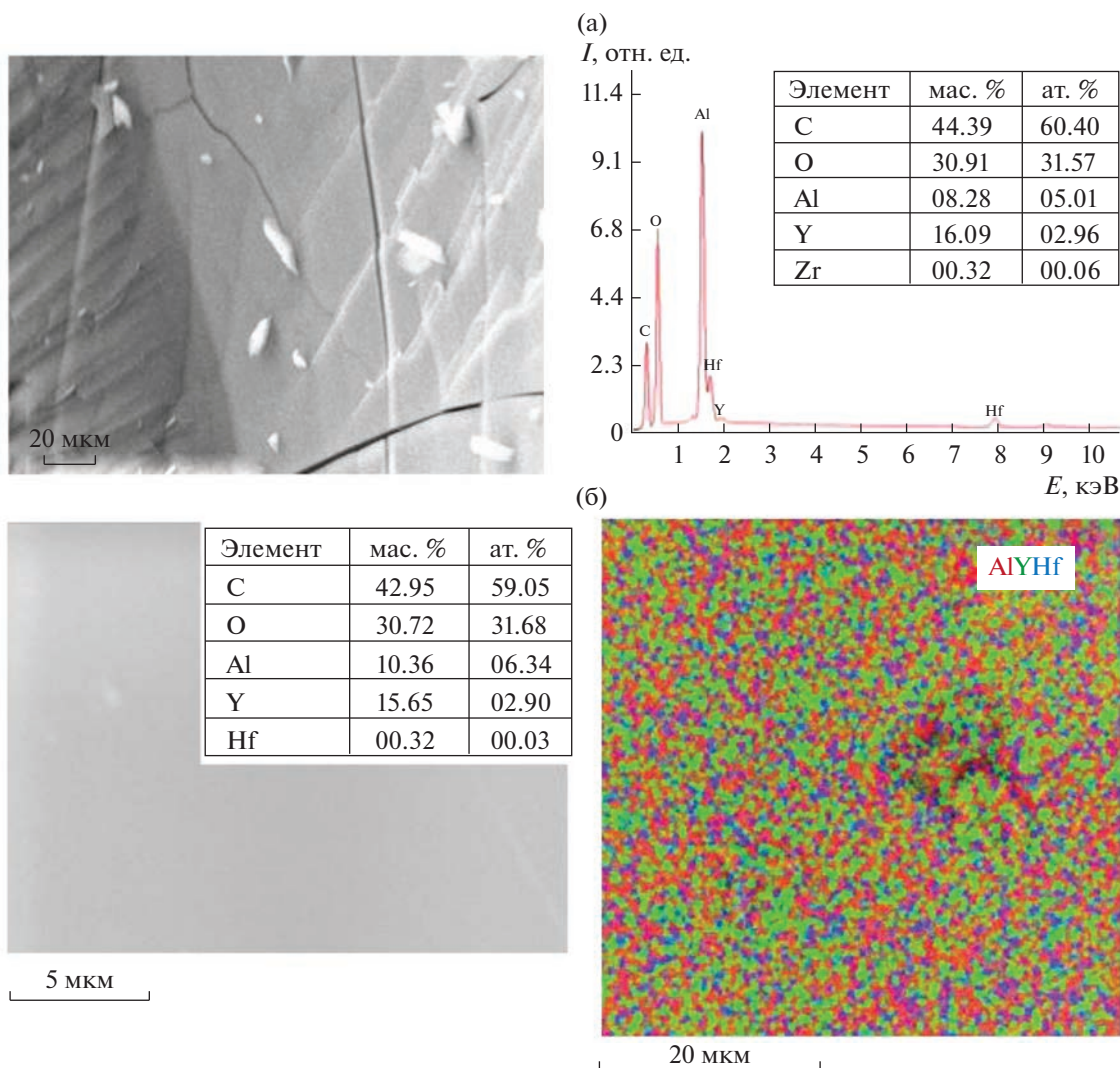


Рис. 4. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Al – красный, Y – зеленый, Zr(Hf) – синий): а – цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 1, образец 1); б – гафнийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 2).

200–500°C, далее она изменяется мало, это соответствует удалению остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O . Керамический остаток составляет 30–40 мас. %, что соответствует суммарному содержанию Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 или HfO_2 (табл. 1, 2).

Исследован процесс термотрансформации олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре 1500–1600°C.

Методами РФА и СЭМ показано, что в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/Zr(Hf) пиролиз олигомеров при 1500–1600°C приводит к образованию нано- и мелкокристаллических керамических порошков смешанного фазового состава (рис. 7–12).

По результатам полнопрофильного анализа (табл. 4) образца к.1 $AlYZr-1500$, полученного в

результате пиролиза при 1500°C цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана с $Al/Y \sim 1.8$ и $Al/Zr \sim 200$ (табл. 1, образец 1), в образце содержатся две основные фазы (рис. 7а): гранат $Al_5Y_3O_{12}$ (PDF-2 [33–40]) с кубической решеткой, пр. гр. $Ia\bar{3}d$ и параметром решетки $a = 12.005(1) \text{ \AA}$ (№ 230) и орторомбический $AlYO_3$ (PDF-2 [33–41]) с пр. гр. $Pnma$ (№ 62) и параметрами решетки $a = 5.3166(1)$, $b = 7.375(1)$, $c = 5.183(1) \text{ \AA}$. Кроме того, присутствуют небольшие дифракционные пики вблизи $2\theta = 30^\circ$, которые можно отнести к смешанным оксидам $Y_xZr_{1-x}O_2$.

Массовое соотношение фаз: $Al_5Y_3O_{12} \sim 66\%$, $AlYO_3 \sim 32\%$, оксиды $Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 1\text{--}3\%$, т.е. в керамическом порошке (рис. 7а), полученном в результате пиролиза цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 1, образец 1), содержится: Al – 20.27 мас. %; Y – 47.15 мас. %; Zr – 0.64 мас. %



Рис. 5. Фото сформованных вручную полимерных волокон из гафнийоксантирийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 4).

($Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 1\%$) или Zr – 1.91 мас. % ($Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 3\%$), что очень близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 22.63 мас. %; Y – 44.68 мас. %; Zr – 0.376 мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа (Al – 20.89 мас. %; Y – 45.37 мас. %; Zr – 1.86 мас. %) по результатам СЭМ (рис. 8а).

Состав образца **к.2** AlYZr-1600, полученного в результате пиролиза при 1600°C цирконийоксантирийоксаналюмоксана с Al/Y ~ 1.8 и Al/Zr ~ 6 (табл. 1, образец 2): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [46-1212]) – 11.1%, $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (PDF-2 [88-2048]) – 58.9%, $\text{Y}_{0.28}\text{Zr}_{0.72}\text{O}_{1.86}$ (PDF-2 [77-2119]) – 30.0% (рис. 7б), следовательно, **к.2** AlYZr-1600 содержит: Al – 19.26 мас. %; Y – 34.37 мас. %; Zr – 16.35 мас. %, что также близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 19.94 мас. %; Y – 36.92 мас. %; Zr – 11.43 мас. %).

Состав образца **к.3** AlYZr-1500, полученного в результате пиролиза при 1500°C цирконийоксантирийоксаналюмоксана с Al/Y ~ 200 и Al/Zr ~ 250 (табл. 1, образец 3): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [78-2426]) – 97% и $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ (PDF-2 [29-1389]) – 3% (рис. 7в), т.е. **к.3** AlYZr-1500 содержит: Al – 51.35 мас. %; Y – 1.30 мас. %; Zr – 1.11 мас. %, что близко к тео-

ретически вычисленным значениям (Al – 51.74 мас. %; Y – 0.85 мас. %; Zr – 0.873 мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа (Al – 51.58 мас. %; Y – 1.13 мас. %; Zr – 1.54 мас. %) по результатам СЭМ (рис. 8б).

Состав образца **к.1** AlYHf-1500 (рис. 9а), полученного в результате пиролиза при 1500°C гафнийоксантирийоксаналюмоксана с Al/Y ~ 200 и Al/Hf ~ 250 (табл. 2, образец 1): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [78-2426]) – 97%; $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (PDF-2 [24-1406]) – 2.5%; HfO_2 (PDF-2 [43-1017]) – 0.5% (рис. 9а), т.е. **к.1** AlYHf-1500 содержит: Al – 51.35 мас. %; Y – 0.688 мас. %; Hf – 1.80 мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 51.30 мас. %; Y – 0.845 мас. %; Hf – 1.70 мас. %), а также данным рентгенофлуоресцентного анализа (Al ~ 50.0 мас. %; Y – 1.11 мас. %; Hf – 1.65 мас. %).

Картирование по распределению элементов **к.1** AlYHf-1500 (рис. 10а) аналогично таковому для **к.3** AlYZr-1500 (рис. 8б).

Основная кристаллическая фаза (рис. 9б) в образце **к.2** AlYHf-1500 (Al/Y ~ 1.8 и Al/Hf ~ 200 табл. 2, образец 2) – гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF-2 [33-40]) с параметром решетки $a = 12.0025 \text{ \AA}$. Вторая

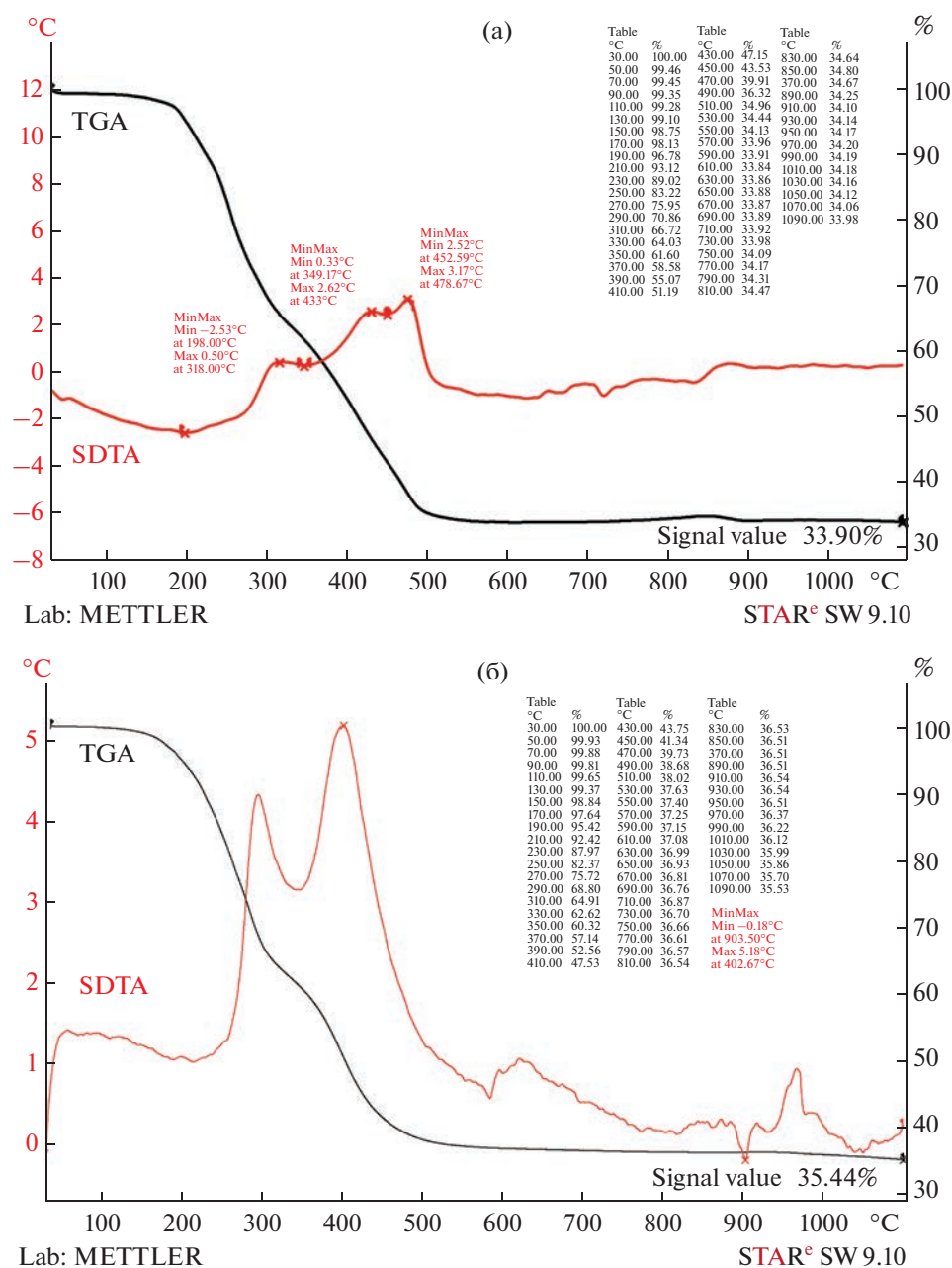


Рис. 6. Кривые ТГА и ДТА: а – цирконийоксантирийоксаналюмоксана (табл. 1, образец 1); б – гафнийоксантирийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 2).

кристаллическая фаза – корунд α - Al_2O_3 (PDF-2 [10–173]) с пр. гр. $R\text{-}3c$ (№ 167) и параметрами решетки $a = 4.758$, $c = 12.991$ Å. Массовое соотношение $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и α - Al_2O_3 равно ~ 83.8 и 16.2% (табл. 4), т.е. в образце керамики, полученной в результате пиролиза гафнийоксантирийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 2), по данным РФА (рис. 9б), содержится: Al – 20.27 мас. %, Y – 47.15 мас. % (расчитано: Al – 23.0 мас. %, Y – 43.96 мас. %, Hf – 0.66 мас. %); фаза, содержащая гафний, не найдена (рис. 9б). Однако, согласно результатам

рентгеновского элементного микроанализа (Al – 29.26 мас. %; Y – 34.76 мас. %; Hf – 2.51 мас. %) и картирования по распределению элементов (рис. 10б), гафний присутствует.

Состав образца к.3 AlYHf-1600 , полученного в результате пиролиза при 1600°C гафнийоксантирийоксаналюмоксана с Al/Y ~ 20 и Al/Hf ~ 250 (табл. 2, образец 3): α - Al_2O_3 (PDF-2 [46-1212]) – 81.7%, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF-2 [88-2048]) – 17.1%, $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (PDF-2 [24-1406]) – 0.78%, Y (PDF-2 [88-2328]) – 0.51% (рис. 11а), следовательно, к.3

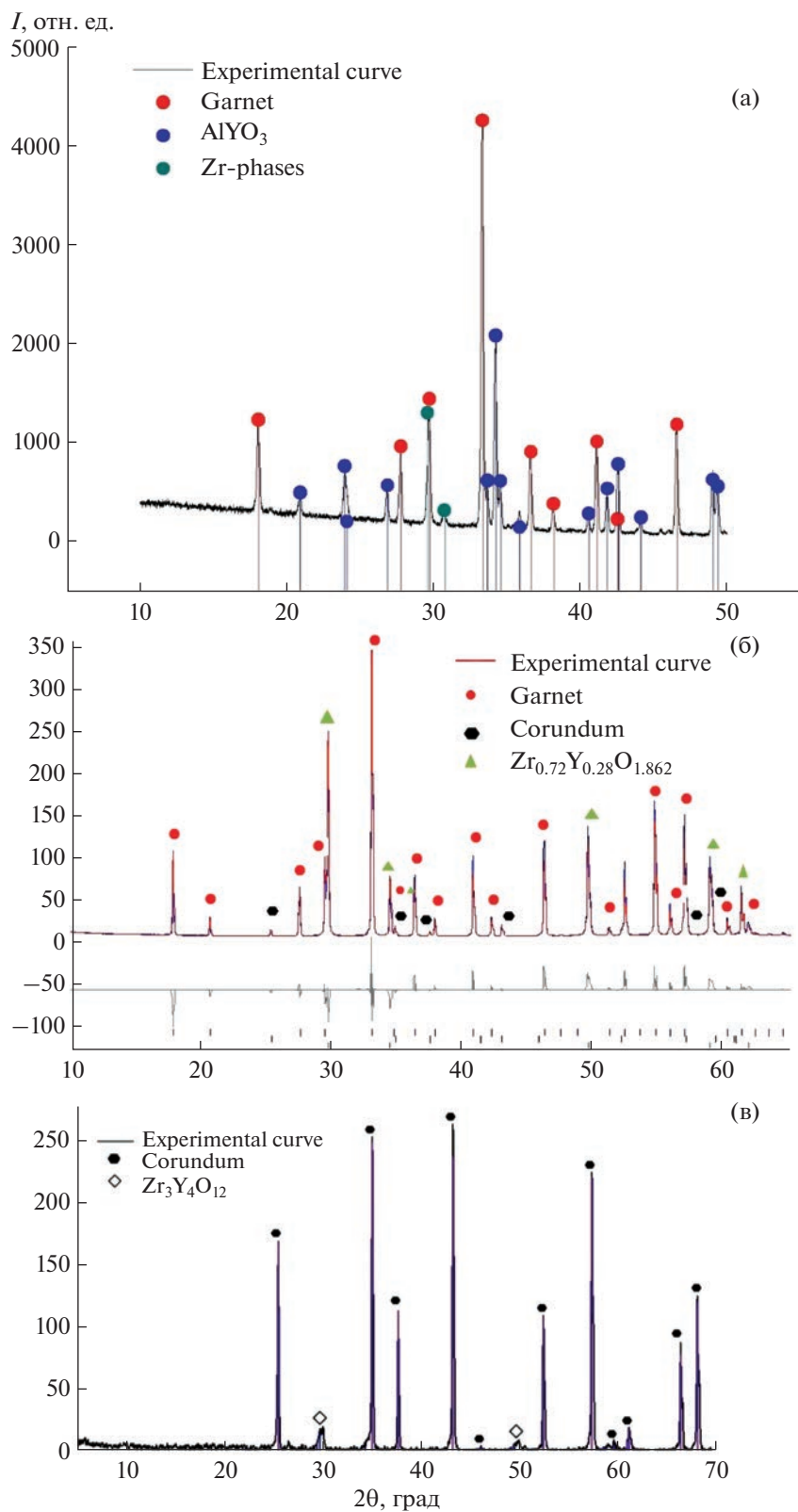


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500–1600°C цирконийоксантирийоксаналюмоксанов (табл. 1): а – к.1 AlYZr-1500 (образец 1); б – к.2 AlYZr-1600 (образец 2), в – к.3 AlYZr-1500 (образец 3).

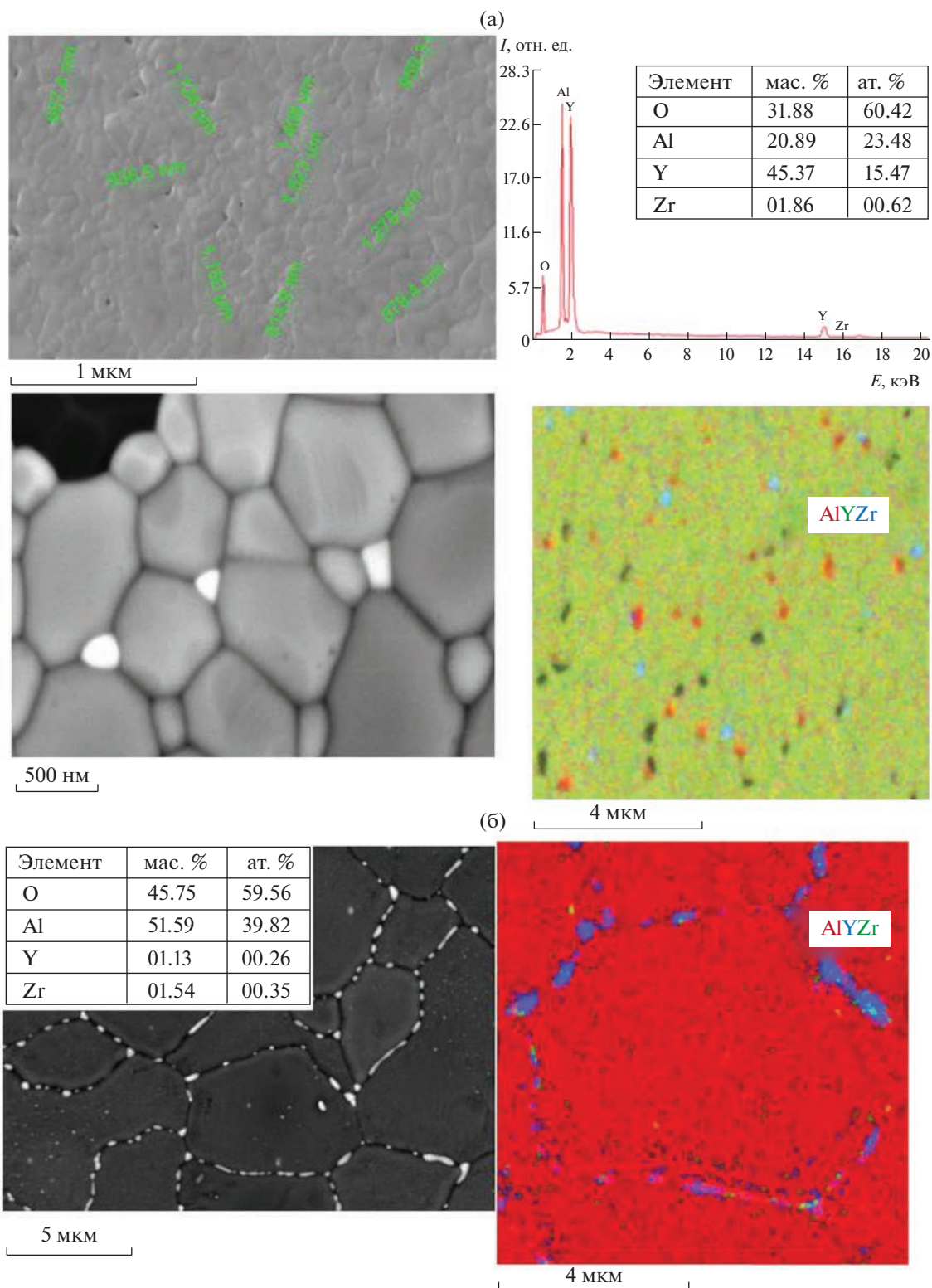


Рис. 8. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: а – к.1 AlYZr-1500 (Al – красный, Y – зеленый, Zr – синий); б – к.3 AlYZr-1500 (Al – красный, Y – синий, Zr – зеленый).

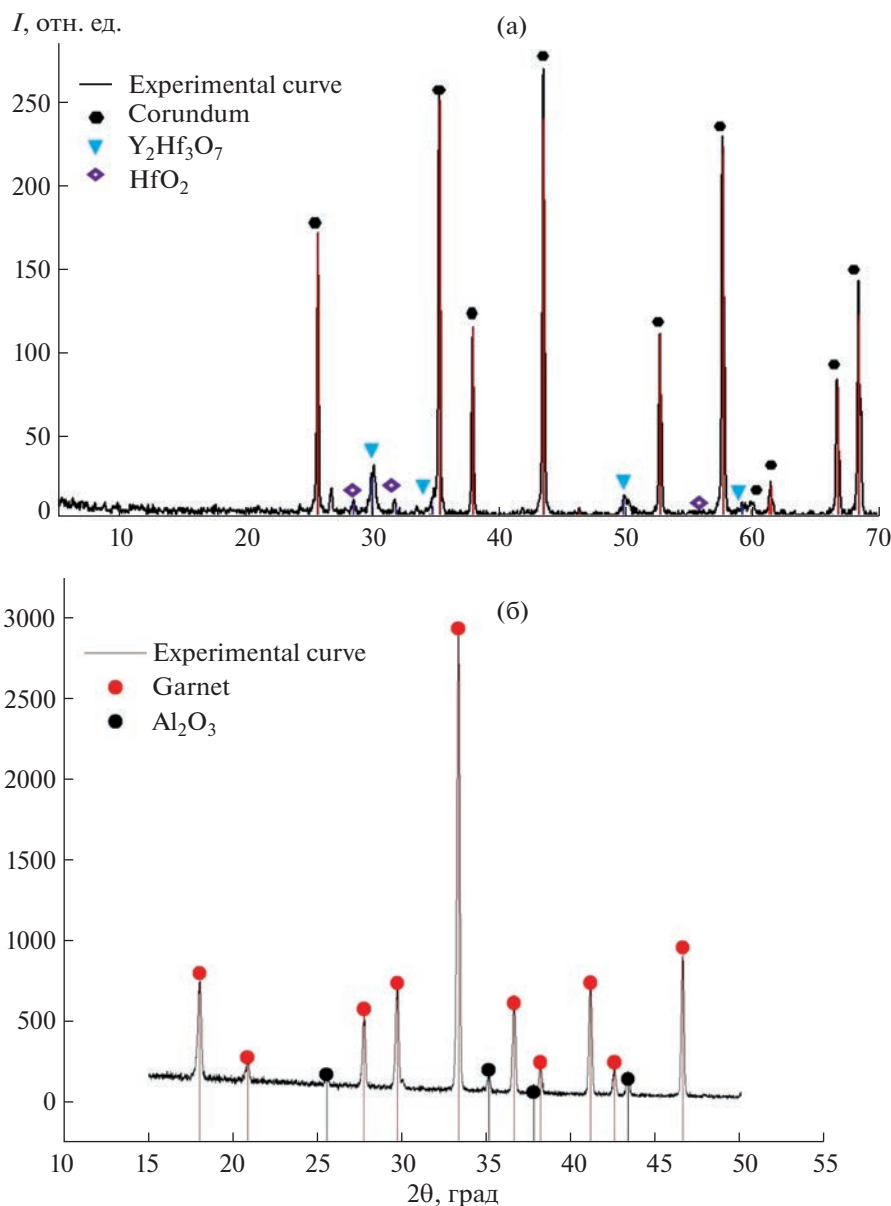


Рис. 9. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500°C гафнийоксидтритрийоксаналюмоксанов (табл. 2): а – **к.1** AlYNf-1500 (образец 1), б – **к.2** AlYNf-1500 (образец 2).

AlYNf-1600 содержит: Al – 47.14 мас. %; Y – 8.41 мас. %; Hf – 0.43 мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 47.93 мас. %; Y – 7.20 мас. %; Hf – 0.26 мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа (Al – 47.52 мас. %; Y – 8.92 мас. %; Hf – 0.29 мас. %) по результатам СЭМ (рис. 12). Морфология поверхности **к.3** AlYNf-1600 приведена на рис. 12: видны крупные зерна α -Al₂O₃ (~5–9 мкм), по границам и внутри которых располагаются зерна Y₃Al₅O₁₂ и Y₂Hf₂O₇ (от ~180 до 780 нм).

Дифрактограмма образца **к.4** AlYNf-1500 (рис. 11б), полученного в результате пиролиза при 1600°C гафнийоксидтритрийоксаналюмокса-

на с Al/Y ~ 120 и Al/Hf ~ 12 (табл. 2, образец 4), содержит дифракционные пики, характерные для двух фаз: корунда и моноклинного оксида гафния. Кроме того, обнаружено ~10 дифракционных пиков, которые хорошо описываются с помощью кубической решетки с параметром $a = 5.131 \text{ \AA}$. Таким образом, обнаружены три фазы, пики которых отличаются по ширине FWHM (табл. 4): корунд α -Al₂O₃ (PDF-2 [10-173]) с пр. гр. $R-3c$ и параметрами решетки $a = 4.758(1)$, $c = 12.993(1) \text{ \AA}$; моноклинный оксид гафния HfO₂ (PDF-2 [6-319]) с пр. гр. $P21/c$ (№ 14) и параметрами $a = 5.122$, $b = 5.148$, $c = 5.309 \text{ \AA}$, $\beta = 98.95^\circ$; кубический оксид Hf_xY_{1-x}O₂, где $x \sim 0.5$, с пр. гр.

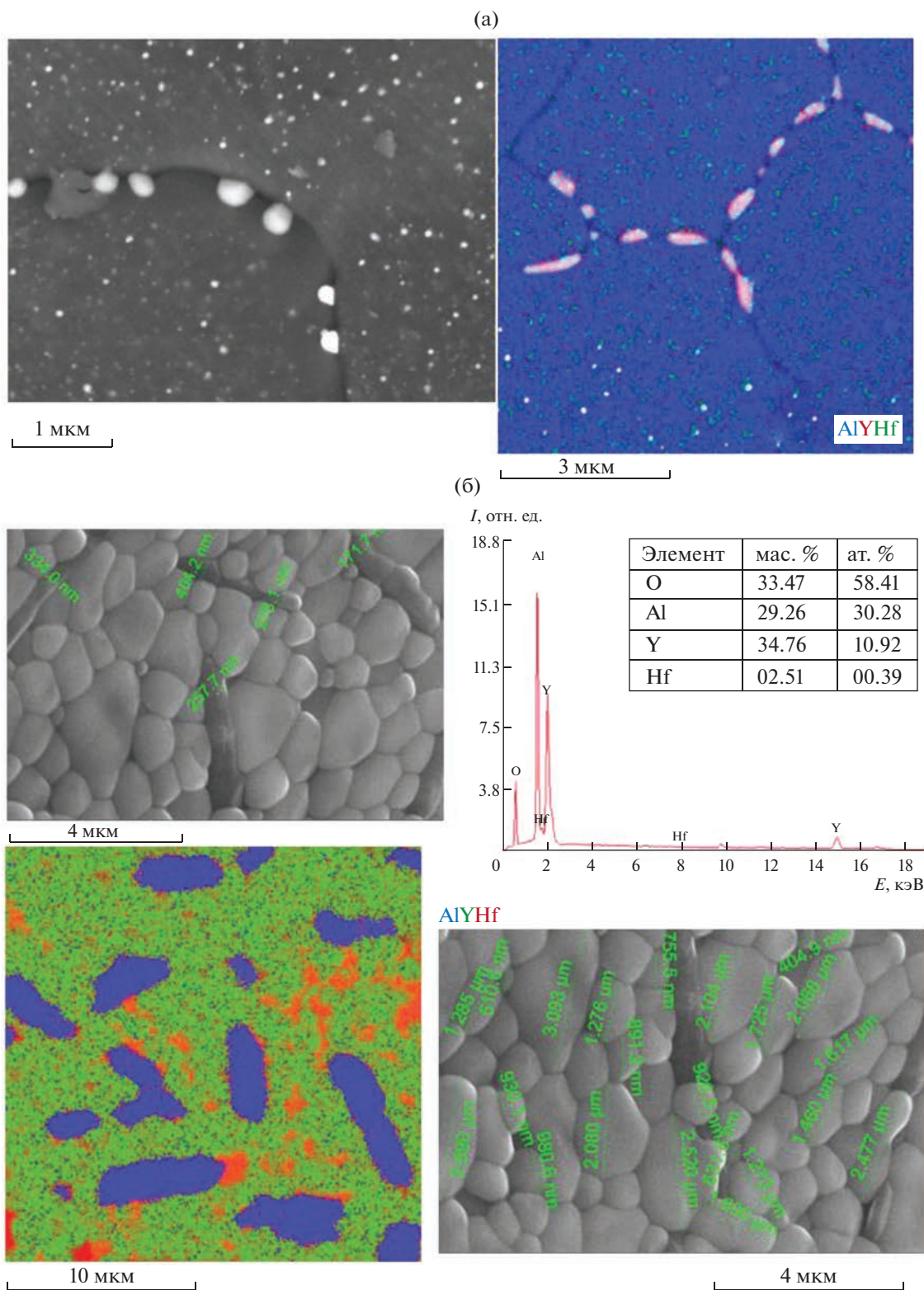


Рис. 10. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: а – к.1 AlYHf-1500 (образец 1) (Al – синий, Y – красный, Hf – зеленый), б – к.2 AlYHf-1500 (образец 2) (Al – синий, Y – зеленый, Hf – красный).

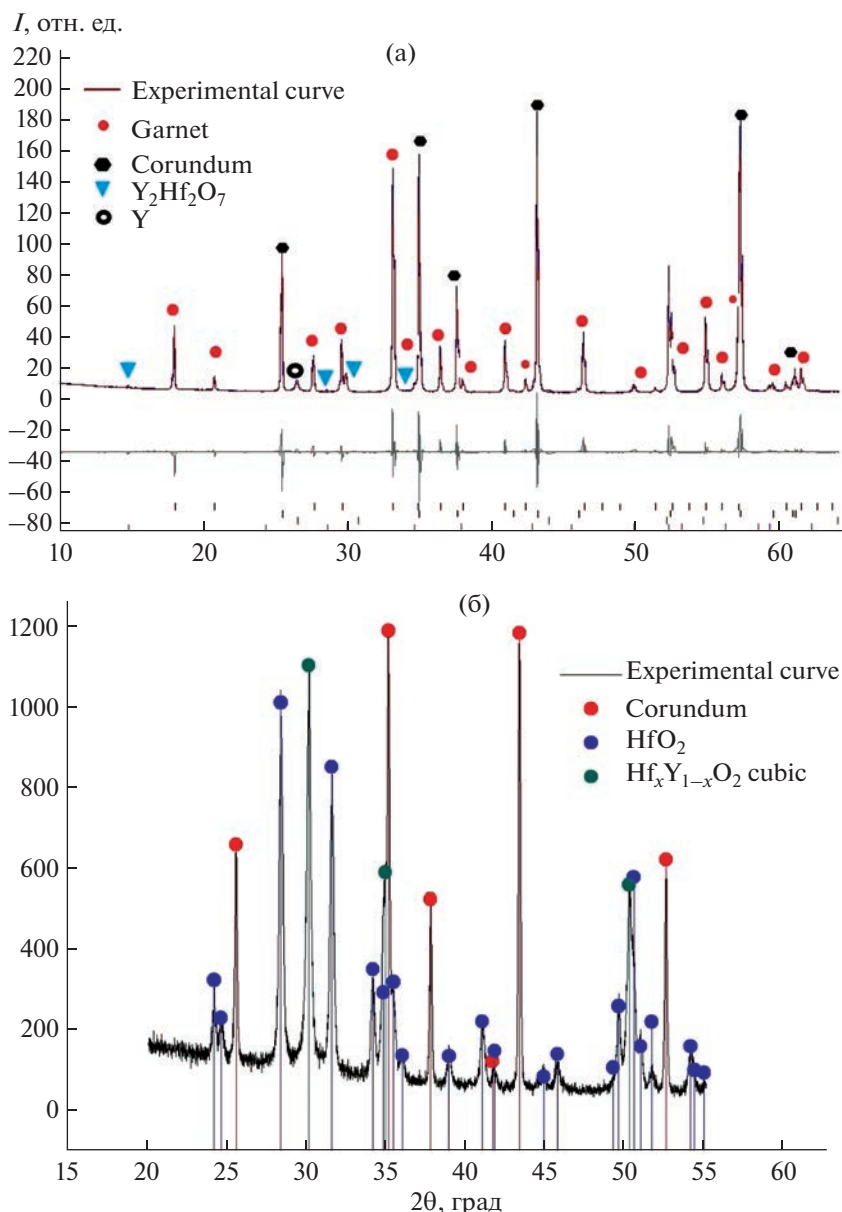


Рис. 11. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500–1600°C гафнийоксантирийоксаналюмоксанов (табл. 2): а – к.3 AlYHf-1600 (образец 3), б – к.4 AlYHf-1500 (образец 4).

симметрии $Fm\bar{3}m$ (№ 225) и параметром решетки $a = 5.131(1) \text{ \AA}$. Для данного оксида нами предложена модель кристаллической структуры типа CaF_2 с $Z = 4$, в которой атомы Hf и Y поровну занимают позицию $4a$, а атомы O – позицию $8c$.

Массовые доли трех фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 72.5%, HfO_2 – 17.0%, $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_2$ – 10.5%, следовательно, к.4 AlYHf-1500 содержит: Al – 38.38 мас. %; Y – 4.31 мас. %; Hf – 18.97 мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 39.38 мас. %; Y – 1.08 мас. %; Hf – 20.56 мас. %), а также дан-

ным рентгенофлуоресцентного анализа (Al – 36.30 мас. %; Y – 0.79 мас. %; Hf – 18.74 мас. %).

Таким образом, на основании данных РФА и СЭМ можно утверждать, что в результате пиролиза при 1500–1600°C цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/M образуются:

– при Al/Y ~ 200 и Al/M ~ 250 микрокристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~2–5 мкм), по границам зерен которого располагаются наночастицы $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ или $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (<200 нм), а внутри – зерна HfO_2 (~20 нм);

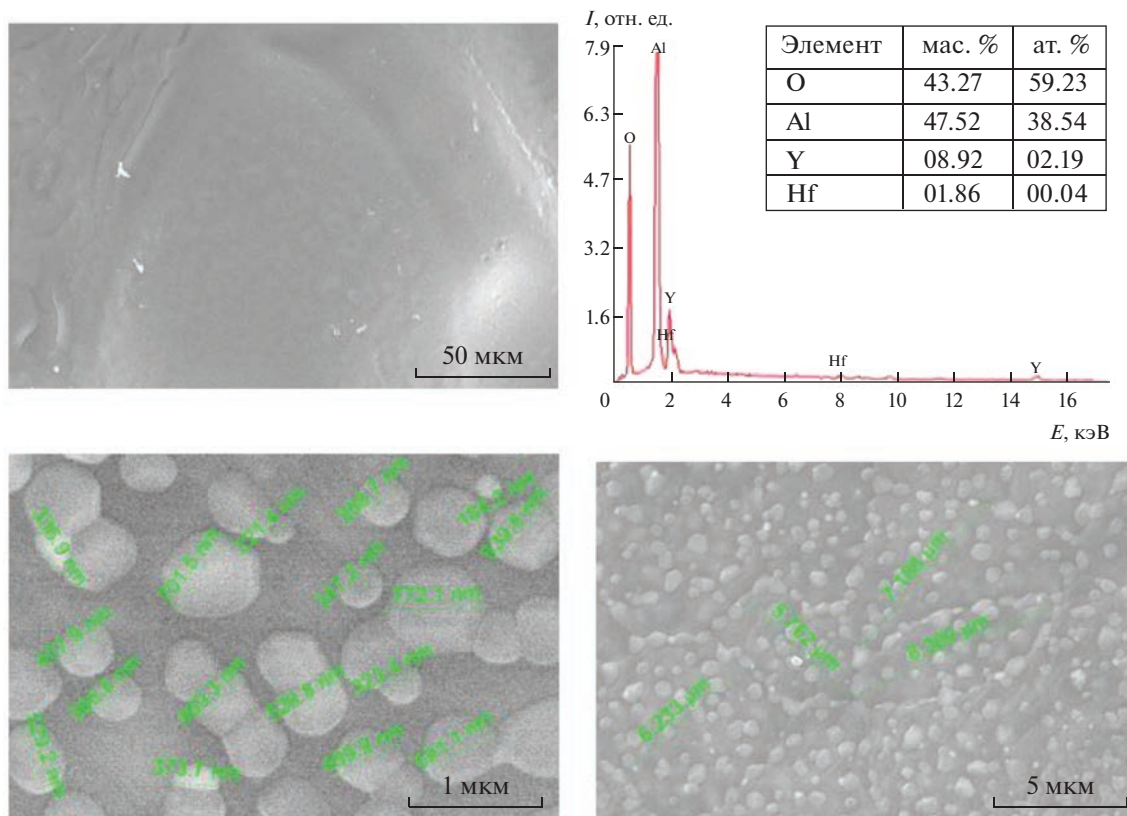


Рис. 12. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца к.3 AlYHf-1600.

– при Al/Y ~ 1.8 и Al/M ~ 200 микрокристаллический гранат или перовскит (размер зерна от 300 нм до 3 мкм), в случае M = Zr присутствует фаза кубического оксида $Y_xZr_{1-x}O_2$ (~200 нм), при M = Hf – овалы удлиненные зерна $\alpha-Al_2O_3$ ($l \sim 4$ мкм, $d \sim 400$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха и растворимые в органических растворителях керамо- и волокнообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерных молекул цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов, подтвержденная данными ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , ИК-спектроскопии, СЭМ, ТГА и элементного анализа. Определены характеристические температуры волокнообразующих цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Изучены продукты термохимического разложения Zr(Hf)-оксанииттрийоксаналюмоксанов. Показано, что в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/Zr(Hf) образуются нано- и мелкокристаллические керамические порошки смешанного фазового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prnová A., Valúchová J., Parchovianský M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 852. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.017>
2. Gandhi A.S., Levi C.G. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 4. P. 1017. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0133>
3. Bodišová K., Klement R., Galusek D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 12. P. 2975. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032>
4. Tian L., Shen J., Xu T. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 38. P. 32381. <https://doi.org/10.1039/c6ra04761k>
5. Niu X., Xu J., Zhang Y. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2015. V. 25. № 3. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.05.006>
6. Potdevin A., Briois V., Caperaa N. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 48. P. 41962. <https://doi.org/10.1039/c6ra06444b>
7. Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А. и др. // Опт. журн. 2010. Т. 77. № 9. С. 52. [Gararin S.G., Rukavishnikov N.N., Dmitryuk A.V. et al. // J. Opt. Technol. 2010. V. 77. № 9. P. 565.] <https://doi.org/10.1364/JOT.77.000565>
8. Michálková M., Kraxner J., Micha'lek M., Galusek D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 7. P. 2581. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.011>

9. Chovanec J., Svoboda R., Kraxner J. et al. // J. Alloys. Compd. 2017. V. 725. P. 792.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.191>
10. Zhan X., Li Z., Liu B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 95. P. 1429.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05118.x>
11. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1619.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612120194>
12. Плехович А.Д., Ростоккина Е.Е., Кутьин А.М., Гавришук Е.М. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1353.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
13. Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 701.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16060192>
14. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Копица Г.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 661.
15. Towata A., Hwang H.J., Yasuoka M. et al. // Composites Part A. 2001. V. 32. № 8. P. 1127.
[https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00014-8](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00014-8)
16. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 9. P. 1577.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.254>
17. Shojaie-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E., Naghizadeh R. // Ceram. Int. 2008. V. 34. № 8. P. 1893.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.032>
18. Shojaie-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E., Naghizadeh R. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 1. P. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.010>
19. Pfeifer S., Bischoff M., Niewa R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 5. P. 1321.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.036>
20. Kim H.J., Fair G.E., Hart A.M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 15. P. 4251.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.011>
21. Ma X., Wang C., Tan H. et al. // JSST. 2016. V. 80. № 1. P. 226.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4063-7>
22. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393.
<https://doi.org/10.1070/RCR4795>
23. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1>
24. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1187.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14030117>
25. Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 780.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15070180>
26. Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Апухтина Т.Л. и др. Пат. РФ № 2668226 // Бюл. изобр. 2018. № 27.
27. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 283.
28. Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 547.
29. Rodríguez-Carvajal J. // Physica B: Condens. Matter. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
30. Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515030140>
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15030148>
31. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д., Стороженко П.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 7. С. 1275.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3211-6j>
32. Atkins P.W., Friedman R.S. Molecular quantum mechanics, fourth ed. N.Y.: Oxford University Press Inc., 2005. P. 288. ISBN: 9780195672510, 0195672518
33. Boschmann E., Keller R.N. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 762.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.131>
34. Fay R.C., Pinnavaia T.J. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 3. P. 508.
<https://doi.org/10.1021/ic50061a024>