

Том 69, Номер 10

ISSN 0044-457X

Октябрь 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 10, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция иминоацилирования иодоанилина анионом $[2-B_{10}H_9NCCCH_3]^-$ — путь к получению новых борсодержащих синтонов

А. П. Жданов, А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. С. Кубасов, И. Н. Клюкин, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1355

Новый метод получения производных *клозо*-боратных анионов на основе ацетилацетона $[B_nH_{n-1}NH=C(R)C(C(OH)CH_3)C(O)CH_3]^-$, где $n = 10, 12$, $R = Me, Et$

А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. С. Кубасов, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1362

Синтез, оптические и электрические свойства высокоэнтропийного ниобата $(Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})Nb_2O_6$ со структурой колумбита

М. С. Королева, В. С. Максимов, И. В. Пийр 1368

Равновесия твердое тело—пар в условиях десольватации твердых растворов. Топологический изоморфизм с диаграммами полиморфных превращений твердых растворов

Н. А. Чарыков, В. В. Кузнецов, А. В. Румянцев, В. А. Кескинов, Н. А. Куленова, К. Н. Семенов, М. В. Чарыкова, В. П. Герман 1375

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Смешанные лактаты иттрия и диспрозия как первый пример твердых растворов органических каркасов редкоземельных элементов, образованных за счет водородных связей

М. В. Голикова, А. Д. Япрынцев, М. А. Теплоногов, К. А. Бабешкин, Н. Н. Ефимов, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов 1391

Влияние природы центрального атома на основность комплексов окта(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина

Е. Н. Овченкова, Т. Н. Ломова 1405

Координационные соединения иттрия(III) с карбамидом и диметилацетамидом: состав, строение, термическое разложение

Е. К. Беттельс, М. С. Полухин, И. А. Караваев, Е. В. Савинкина, Г. А. Бузанов, А. С. Кубасов, В. М. Ретивов 1413

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теплоемкость и магнитные свойства $PrMgAl_{11}O_{19}$

П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, Н. Н. Ефимов, К. С. Гавричев 1424

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Фазовые равновесия в системе Li–V–O (аналитический обзор)

Г. Д. Нипан, Г. А. Бузанов

1432

Твердый раствор в псевдобинарной системе Ba_2YMoO_6 – $[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$

М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова, Е. В. Текшина, А. А. Архипенко

1443

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

О полимерных комплексах золота(I) с глутатионом в водном растворе

И. В. Миронов, В. Ю. Харламова

1449

О взаимодействии комплексов золота(III) с метионином

В. Ю. Харламова, И. В. Миронов

1459

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Цирконосиликатный сорбент на основе ценосфер летучих энергетических зол для иммобилизации цезия в керамической форме

Т. А. Верецагина, Е. А. Кутихина, О. В. Буйко, А. А. Белов, О. О. Шичалин, А. Г. Анищ

1466

Получение и хемосенсорные свойства композиционного материала Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2

Е. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, И. А. Нагорнов, С. А. Дмитриева, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

1478

Получение тонких пленок V_2O_5 с использованием гетеролигандных комплексов ванадия и их электрохромные свойства

Ф. Ю. Горобцов, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко

1488

РЕАКЦИЯ ИМИНОАЦИЛИРОВАНИЯ ИОДАНИЛИНА АНИОНОМ $[2-B_{10}H_9NCSH_3]^-$ – ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ СИНТОНОВ

© 2024 г. А. П. Жданов^{а,*}, А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, А. С. Кубасов^а,
И. Н. Клюкин^а, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 21.05.2024 г.

Изучена реакция нуклеофильного присоединения изомеров иоданилина к нитрилевому производному *клозо*-декаборатного аниона. Строение продуктов установлено методами мультитядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии. Структура соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NHC(CH_3)HN(2-C_6H_4I)]$ определена методом РСА монокристалла.

Ключевые слова: *клозо*-декаборатный анион, нуклеофильное присоединение, иоданилин

DOI: 10.31857/S0044457X24100013, **EDN:** JJPWFP

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к кластерным анионам бора обусловлен широкими возможностями их практического применения. На основе свободных анионов и их производных создаются каталитические системы [1, 2], компоненты для voltaических устройств [3–5], магнитные [6–8] и защитные материалы [9]. В области медицины высшие борводородные анионы находят применение при создании новых типов противомикробных и противовирусных препаратов [10–14]. Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) остается одним из наиболее важных направлений применения функционализированных *клозо*-боратов, что связано в первую очередь с официальным признанием ВОЗ эффективности методики [15] и включением ее в клиническую практику (Япония, Китай) [16, 17].

Можно обозначить два пути получения потенциальных препаратов для БНЗТ. Первый путь – это введение эффективных транспортных или иных групп в кластер и модификация введенных экзополиэдрических заместителей различной природы: оксониевых, амино-, тиольных, нитрилевых групп [18–24]. Второй путь предполагает создание наноразмерных систем [25–29].

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты процессов взаимодействия нитрилевых производных с ароматическими аминами. Ранее было показано, что присоединение органических соединений с аминогруппой позволяет получить широкий ряд продуктов, в том числе на основе биологически активных соединений. Важным аспектом является введение в целевой продукт функциональных групп, способных к дальнейшим модификациям, например, на основе методологии палладий-катализируемого кросс-сочетания.

В связи с этим в работе рассмотрен процесс нуклеофильного присоединения всех изомеров иоданилина, определены закономерности протекания процессов, состав и строение продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{11}B , ^{13}C регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance-II 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32

и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Образцы готовили в виде растворов в CD_3CN .

ESI-масс-спектры высокого разрешения растворов исследуемых веществ в ацетонитриле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония) в режиме прямого введения в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Перед анализом проводили калибровку масс и проверку чувствительности оборудования.

Растворители и реагенты марок “х. ч.” и “ос. ч.” приобретали в коммерческих источниках (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HN}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})]$ получали изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси этанол/изопропанол. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [30]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [31]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [32]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [33]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2355340).

Производное *клозо*-декаборатного аниона на основе ацетонитрила $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]$ (**1**) синтезировали согласно [34].

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$ (2**).** Готовили раствор ацетонитрильного производного **1** (0.200 г, 0.50 ммоль) и 2-йоданилина (0.876 г, 4.00 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. Полученный раствор барботировали аргоном в течение

10 мин. Затем реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 6 ч. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на ротаторном испарителе, сухой остаток растворяли в дихлорметане и промывали 1 М соляной кислотой до исчезновения пятна от 2-йоданилина на ТСХ. Органический слой промывали водой до нейтральной реакции и сушили над безводным сульфатом натрия, затем концентрировали на ротаторном испарителе, сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанол/изопропиловый спирт. Продукт сушили в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход составил 0.236 г (76 %).

^{11}B ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 2.1 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 146$ Гц), -4.9 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 142$ Гц), -15.8 (с, 1В, В(2)), -24.7 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 130$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 132$ Гц). ^1H ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 9.89 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 8.03 (д, $J = 8.0$ Гц, 1Н, H-arom-6), 7.54 (т, $J = 7.7$ Гц, 1Н, H-arom-4), 7.43 (м, 2Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$, H-arom-3), 7.19 (т, $J = 7.7$ Гц, 1Н, H-arom-5), 3.41 (8Н, Bu_4N), 1.97 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.80 (8Н, Bu_4N), 1.43 (8Н, Bu_4N), 0.96 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 164.7 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 140.9 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}$), 130.7, 130.5, 129.9 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$), 99.1 ($\text{C}-\text{I}$), 59.4 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр ($\text{KBr}, \text{см}^{-1}$): 3360, 3341, 3295 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2455 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1640 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1529$ (найденно для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 377.1512).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-3\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$ (3**).** Производное **1** (0.200 г, 0.50 ммоль) и 3-йоданилин (0.164 г, 0.75 ммоль) растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор обезгаживали барботированием аргона. Реакционную массу кипятили в течение 2 ч в атмосфере аргона при перемешивании. После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на ротаторном испарителе. Сухой остаток растворяли в 5 мл CH_2Cl_2 и промывали последовательно 1 М соляной кислотой (2×3 мл) и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из смеси этанол/изопропиловый спирт и сушили в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход составил 0.250 г (80 %).

^{11}B ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 2.5 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц), -5.3 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 142$ Гц), -15.9 (с, 1В, В(2)), -24.7 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 131$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц). ^1H ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 10.28 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 7.71 (м, 2Н, H-arom-2,6), 7.47 (уш. с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 7.38 (д, $J = 8.1$ Гц, 1Н, H-arom-4), 7.28 (т, $J = 7.9$ Гц, 1Н, H-arom-6), 3.43 (8Н, Bu_4N), 2.24 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.81 (8Н, Bu_4N), 1.44 (8Н, Bu_4N), 0.97 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 164.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 139.6 ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$), 136.4, 134.0, 132.2, 124.9 ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$), 94.7 ($\text{C}-\text{I}$), 59.5 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3355, 3340, 3286 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2462 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1635 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1528$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{\text{A}\}^-$ 377.1512).

(Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)$] (**4**) получали по аналогичной методике. Продукт перекристаллизовывали из смеси АсОН (30%-ный водный раствор)/этиловый спирт. Выход 0.211 г (68 %).

^{11}B ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 2.4 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 148$ Гц), -5.4 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 143$ Гц), -16.0 (с, 1В, В(2)), -24.8 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц). ^1H ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 10.27 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 7.84 (д, $J = 8.7$ Гц, 2Н, H-arom-2,6), 7.44 (уш. с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 7.16 (д, $J = 8.6$ Гц, 3Н, H-arom-3,5), 3.43 (8Н, Bu_4N), 2.23 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.80 (8Н, Bu_4N), 1.43 (8Н, Bu_4N), 0.97 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 164.1 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 139.5 ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$), 138.2 ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$), 127.3 ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$), 91.6 ($\text{C}-\text{I}$), 59.5 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр

(KBr, cm^{-1}): 3352, 3340. 3295 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2458 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1644 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1532$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{\text{A}\}^-$ 377.1512).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изомеры иоданилина являются важными синтетическими предшественниками множества классов соединений — алкинов, гетероциклов различного строения [35–38]. Одной из целей получения производных на основе *клозо*-декаборатного аниона и иоданилинов является дальнейшая модификация по методу Соногаширы для получения терминальных этинильных групп.

В ходе исследования установлено, что реакции протекают в довольно мягких условиях. Так, *мета*- и *пара*-изомеры иоданилина полностью иминоацилируются в среде дихлорметана при 40°C за 2 ч. Однако *орто*-изомер отличается более низкой реакционной способностью, что связано со стерическими затруднениями и дополнительной координацией [39]. Реакция протекает при нагревании до 80°C в среде ацетонитрила в течение 6 ч и в присутствии существенного избытка нуклеофильного реагента. Во избежание побочных процессов окисления реакционные смеси предварительно обезгаживали и реакции проводили в атмосфере аргона по схеме, представленной на рис. 1.

За ходом процесса наблюдали с помощью $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. Полную конверсию исходного нитрильного производного фиксировали по изменению химических сдвигов от атома бора при заместителе и апикальных атомов бора. Наблюдаемая спектральная картина полностью согласуется с ранее полученными амидами на основе ароматических аминов [40–42].

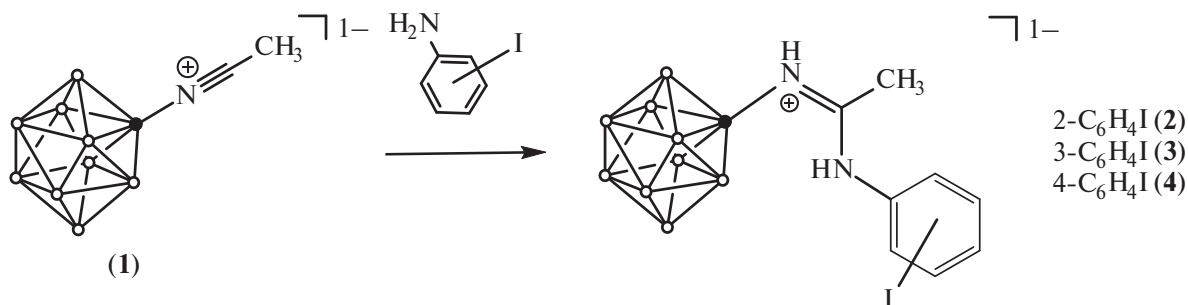


Рис. 1. Общая схема реакции.

Строение полученного продукта определяли с помощью мультаядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ^1H ЯМР амидинов наблюдаются сигналы ароматических протонов дизамещенных фенильных колец (рис. 2). При этом вид спектров и мультиплетность сигналов характерны для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров. Амидиновый фрагмент представлен двумя уширенными синглетами в области 10.2–9.8 и 7.4–7.5 м.д.

Ряд характеристичных полос поглощения также наблюдается в ИК-спектрах. Амидиновый фрагмент представлен набором полос поглощения валентных колебаний связей N–H в области 3400–3200 см^{-1} и полосой поглощения валентных колебаний связи C=N в области 1650–1630 см^{-1} . В ИК-спектрах поглощения продуктов реакции присутствует полоса поглощения валентных колебаний связи B–H кластерного фрагмента в области 2500–2450 см^{-1} .

Структура соединения **2** установлена методом РСА монокристалла. Структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и анионов амидинового типа $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(2-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})]^-$. В структуре аниона фрагмент $2-\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ разупорядочен, что связано с вращением плоскости бензольного кольца. Соотношение заселенностей составляет 0.85 : 0.1 : 0.05. В анионе экзополитетрический заместитель располагается в экваториальном поясе (рис. 3). Амидиновый заместитель имеет характеристики, сходные с таковыми для ранее установленных структур [40]. Длина связи B(2)–N(1) составляет 1.524 Å, что соответствует ординарной связи. Фрагмент N(1)–C(1)–N(2) плоский, а связи углерод–азот имеют промежуточный порядок (C(1)–N(1) 1.304, C(1)–N(2) 1.326 Å). Амидиновый заместитель имеет *Z*-конфигурацию, стабилизированную диводородной связью N(2)H(2)...H(3)B(3) (длина 2.17 Å) (рис. 3). Замещенное фенильное кольцо также плоское, длины связей C(ar)–C(ar) равны и составляют 1.39 Å.

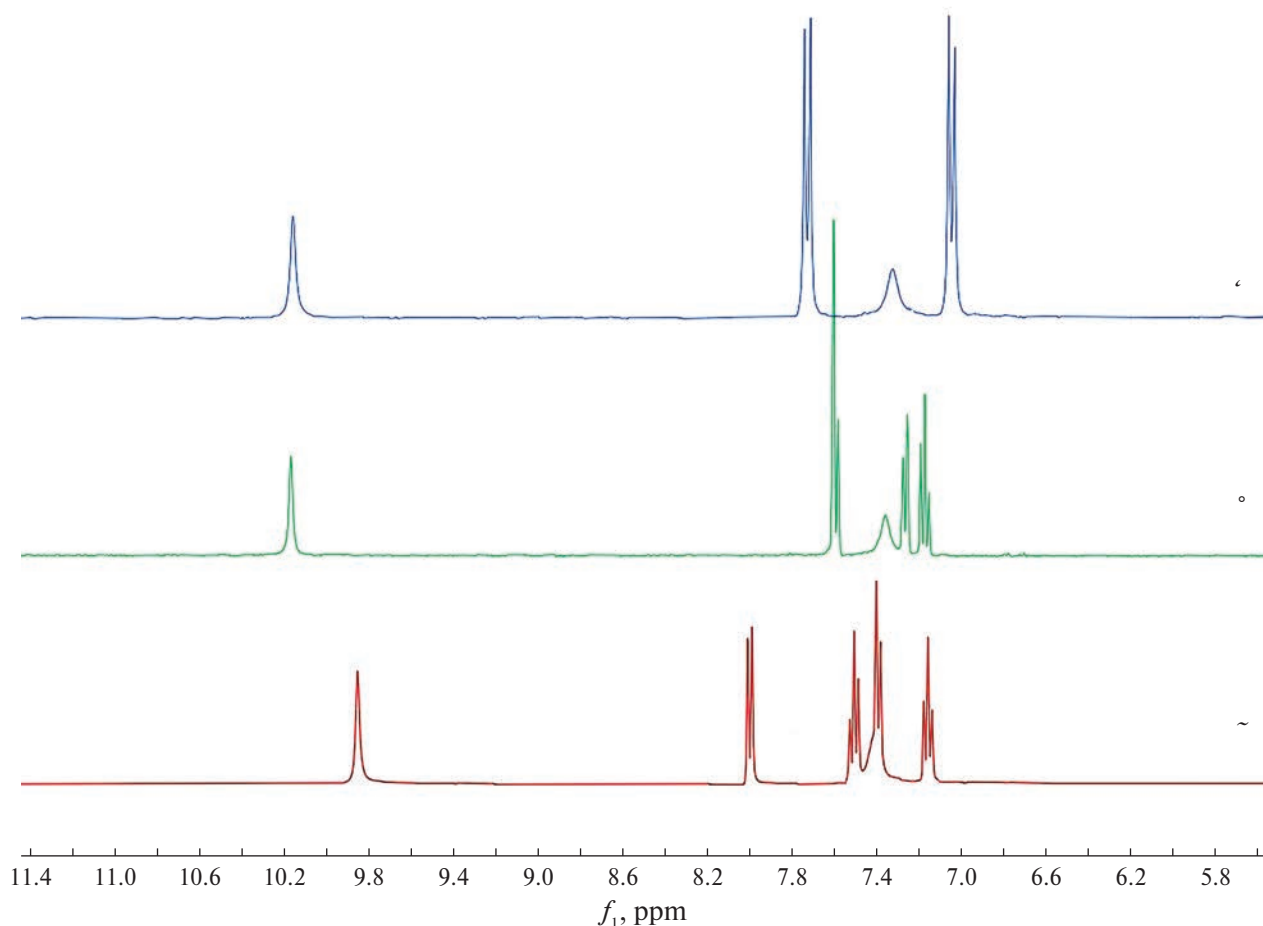


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР-спектров соединений **2** (а), **3** (б), **4** (в).

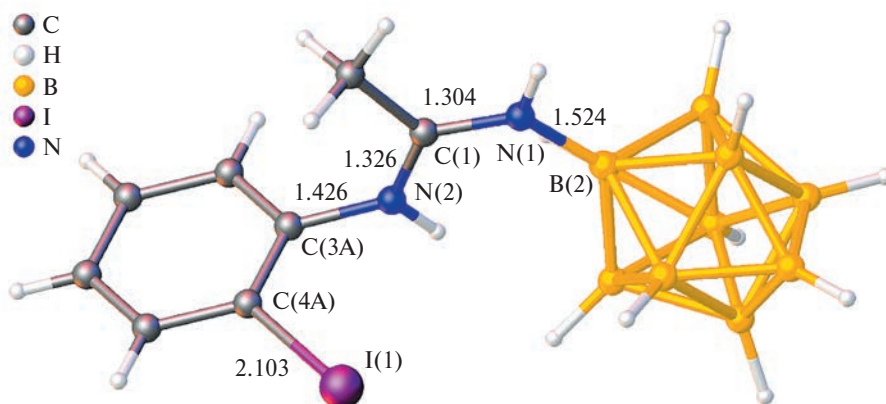


Рис. 3. Строение аниона $[2-B_{10}H_9NH=C(CH_3)NH(2-C_6H_4I)]^-$ по данным РСА монокристалла.

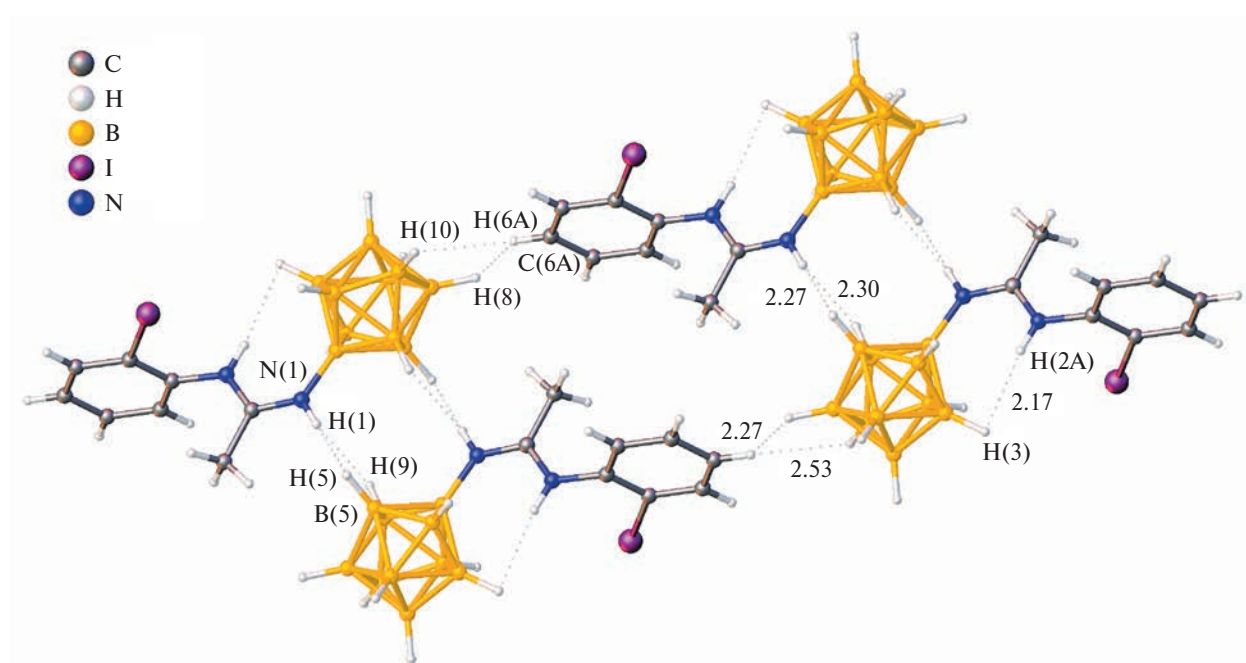


Рис. 4. Супрамолекулярные взаимодействия в структуре 2.

В структуре наблюдаются два типа нековалентных межмолекулярных взаимодействий (рис. 4). Диводородные связи между иминным протоном и атомами водорода соседнего кластера $N(1)H(1)...H'(5)B'(5)$ и $N(1)H(1)...H'(9)B'(9)$ (длины связей 2.27 и 2.30 Å соответственно) объединяют анионы в centrosymmetric димеры. Межмолекулярные связи между атомом водорода фенильного кольца и атомами водорода кластерного остова $C(6A)H(6A)...H'(8)B'(8)$ и $C(6A)H(6A)...H'(10)B'(10)$ (длины связей 2.27 и 2.53 Å соответственно) отвечают за образование полимерных цепочек из анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс нуклеофильного присоединения изомеров иоданилина к нитрилевому производному *клозо*-декаборатного аниона. Предложена методика введения в целевой продукт функциональных групп, в частности галогенидных, способных к дальнейшим модификациям.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ

РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292), <https://rscf.ru/project/21-73-10292/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 60. P. 30750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
2. Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // J. Colloid. Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
3. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 30. P. 4195. <https://doi.org/10.1039/c7cc00794a>
4. Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al. // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 21. P. 4832. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
5. Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 3449. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00610>
6. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786. <https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
7. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 690. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600764>
8. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 1. <https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
9. Yorov K.E., Zhdanov A.P., Kamilov R.Kh. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 8. P. 11529. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02550>
10. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
11. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
12. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
13. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
14. Las'kova Yu.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
15. International Atomic Energy Agency, Advances in Boron Neutron Capture Therapy, 2023. <https://www.iaea.org/publications/15339/advances-in-boron-neutron-capture-therapy> (accessed December 12, 2023).
16. Igaki H., Murakami N., Nakamura S. et al. // Clin. Transl. Radiat. Oncol. 2022. V. 33. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.ctro.2022.02.006>
17. Zhang Z., Chong Y., Liu Y. et al. // Cancers (Basel). 2023. V. 15. № 16. P. 4060. <https://doi.org/10.3390/cancers15164060>
18. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
19. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
20. Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
21. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
22. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
23. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
24. Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al. // Molecules. 2018. V. 23. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.3390/molecules23123137>
25. Feakes D.A., Shelly K., Knobler C.B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 91. № 8. P. 3029. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3029>
26. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Dubey R.D. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 61. P. 13832. <https://doi.org/10.1002/chem.201905083>
27. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
28. Wang Y., Xu Y., Yang J. et al. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. № 6. P. 2771. <https://doi.org/10.1039/d0qm00867b>
29. Popova T.V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074>
30. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
31. Sheldrick G.M. SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

33. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
34. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
35. Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P.H. et al. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 22. P. 7595. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00451-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00451-1)
36. Duval R., Kolb S., Braud E. et al. // J. Comb. Chem. 2009. V. 11. № 6. P. 947. <https://doi.org/10.1021/cc900140f>
37. Zhao H., He W., Yao R. et al. // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 14–15. P. 3092. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400381>
38. da Silva G., Luz A.F.S., Duarte D. et al. // ChemMedChem. 2023. V. 18. № 17. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202300264>
39. Beladhría A., Beydoun K., Ammar H. et al. // Synthesis (Stuttg.). 2012. V. 44. № 14. P. 2264. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1291124>
40. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. <https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
41. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0413-1>
42. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al. // Macrocyclics. 2017. V. 10. № 4–5. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>

THE IMINOACYLATION REACTION OF IODOANILINE WITH $[2-B_{10}H_9NCCH_3]^-$ ANION IS A ROUTE TO THE PREPARATION OF NEW BORON-CONTAINING SYNTHONS

A. P. Zhdanov^{a,*}, A. V. Nelyubin^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. S. Kubasov^a, I. N. Klyukin^a,
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

This work is devoted to the study of the nucleophilic addition reaction of isomers of iodo-aniline to the nitrile derivative of closo-decaborate anion. The structure of the products was established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NHC(CH_3)HN(2-C_6H_4I)]$ was established by single crystal X-ray analysis.

Keywords: closo-decaborate anion, nucleophilic addition, iodoaniline

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

$[B_nH_{n-1}NH=C(R)C(C(OH)CH_3)C(O)CH_3]^-$, где $n = 10, 12$; $R = Me, Et$

© 2024 г. А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, А. С. Кубасов^а, И. Н. Клюкин^а,
А. П. Жданов^{а,*}, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Изучены процессы нуклеофильного присоединения ацетилацетона как С-нуклеофила к кратным связям нитрильных производных высших бороводородных анионов. Строение продуктов установлено методами мультаядерной ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Структура соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NH=C(C_2H_5)C(C(OH)CH_3)C(O)CH_3]$ определена методом РСА монокристалла.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, нуклеофильное присоединение, β-дикетоны

DOI: 10.31857/S0044457X24100028, **EDN:** JJKJYB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бор и его соединения широко используются в неорганической, органической, металлоорганической и медицинской химии [1]. Кластерные соединения бора находят применение при создании оптических и фотовольтаических устройств [2–5], защитных покрытий и полимеров [6, 7], противовирусных и противомикробных препаратов [8–11]. Основной интерес кластеры бора представляют при создании препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), основанной на высокой склонности бора ^{10}B поглощать нейтрон и дальнейшей ядерной реакции [12–15].

Одной из важных проблем в разработке веществ для БНЗТ является изучение распределения и накопления изотопов бора в тканях и органах. Получение соединений тераностиков, объединяющих в себе кластерный фрагмент и функциональную группу для визуализации, например ион гадолиния для контрастной КТ, может способствовать решению данной задачи [16–19].

Удобным методом функционализации кластерных анионов бора являются процессы нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрильных производных. Данные соединения могут вступать в реакцию с широким кругом нуклеофильных реагентов [20–31], в том числе биологически активных [32–34].

В настоящей работе в качестве нуклеофильного реагента использован ацетилацетон, который является амбидентным нуклеофилом. Показано, что реакция протекает исключительно с образованием продукта С-иминоацилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{11}B , ^{13}C регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker AVANCE-II 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Образцы готовили в виде растворов в CD_2Cl_2 .

ESI-масс-спектры высокого разрешения растворов исследуемых веществ в ацетонитриле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония) в режиме прямого введения в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Перед анализом проводили калибровку масс и проверку чувствительности оборудования.

Растворители и реагенты марок “х.ч.” и “о.с.ч.” приобретали в коммерческих источ-

никах (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ были получены изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси этанол/изопропанол. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [35]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [36]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [37]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [38]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2355543).

Нитрильные производные (Et_4N) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (1), Et (2)) и $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]$ ($\text{R}' = \text{Me}$ (3), Et (4)) синтезировали согласно [23, 39].

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ (5). Растворяли 0.312 г (1 ммоль) $(\text{Et}_4\text{N})(1)$ в 10 мл безводного ацетонитрила. Добавляли 1 мл ацетилацетона и 0.008 г безводного ацетата натрия. Реакционную массу кипятили в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на роторном испарителе до маслообразного состояния. Полученный продукт перекристаллизовывали из уксусной кислоты и сушили в вакууме. Выход $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ составил 66 %.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -5.6 (с, 1В, В–N), -15.8 (с, 11В, В–Н(В2–В12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 10.5 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 9.84 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.27 (8Н, Et_4N), 2.55 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.24, 2.20 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.33 (12Н, Et_4N), 2.5–0.0 (м, 11Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 190.9 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 189.7 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 162.5 ($\text{NH}=\text{CH}$), 110.1 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 53.1 (Et_4N),

25.2 (CH_3C), 21.4 ($\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 7.7 (Et_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3536 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3253, 3200 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2487 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1632 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 282.2949$ (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 282.2840).

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ (6) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ составил 73 %.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -5.7 (с, 1В, В–N), -15.3 (с, 11В, В–Н(В2–В12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.42 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 9.09 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.27 (8Н, Et_4N), 2.78 (к, 2Н, CH_2CH_3 , $J = 7.29$ Гц), 2.06 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.33 (12Н, Et_4N), 1.26 (т, 3Н, CH_2CH_3 , $J = 7.35$ Гц), 2.5–0.0 (м, 11Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 190.1 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 186.9 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 181.8 ($\text{NH}=\text{CH}$), 109.6 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 53.1 (Et_4N), 24.5 (CH_2CH_3), 24.5 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 9.3 (CH_2CH_3), 7.7 (Et_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3255, 3224 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2492 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1631 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 296.2994$ (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$, вычислено для $\{[\text{A}-\text{H}]-\}$ 296.2996).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ (7) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ составил 88 %.

^{11}B ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 0.2 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B}-\text{H}} = 147$ Гц), -3.4 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B}-\text{H}} = 147$ Гц), -13.9 (с, 1В, В(2)), -25.0 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B}-\text{H}} = 132$ Гц), -28.8 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B}-\text{H}} = 133$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.74 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 8.96 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.20 (8Н, Bu_4N), 2.60 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.06 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.63 (8Н, Bu_4N), 1.47 (8Н, Bu_4N), 1.02 (12Н, Bu_4N), 4.5...–0.5 (м, 10Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 191.2 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 189.5 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 160.3 ($\text{NH}=\text{CH}$), 110.2 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 59.2 (Bu_4N), 25.3 (CH_3C), 24.5 (Bu_4N), 22.3 ($\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 20.4 (Bu_4N), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3540 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3532 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3254, 3234 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2490 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1633 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 258.2499$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 258.2497).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ (8) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ составил 62 %.

^{11}B ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 0.6 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 146$ Гц), -3.1 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц), -13.9 (с, 1В, В(2)), -25.3 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 155$ Гц), -28.8 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 132$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.30 (с, 1H, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 8.93 (с, 1H, $=\text{C}-\text{OH}$), 3.13 (8H, Bu_4N), 2.61 (к, 2H, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.35$ Гц), 2.06 (с, 6H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.60 (8H, Bu_4N), 1.45 (8H, Bu_4N), 1.15 (т, 3H, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.59$ Гц), 1.02 (12H, Bu_4N), 4.5–0.5 (м, 10H, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 190.3 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 189.1 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 182.5 ($\text{NH}=\text{CH}$), 109.5 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 58.9 (Bu_4N), 24.5 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 24.0 (Bu_4N), 23.8 (CH_2CH_3), 19.7 (Bu_4N), 13.4 (Bu_4N), 9.0 (CH_2CH_3). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3531 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3254, 3229 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2495 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1643 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 272.2631$ (найденно для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 272.2654).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент известно лишь несколько примеров нуклеофильного присоединения С-нуклеофилов к нитрилевым производным *клозо*-боратных анионов. Отдельный интерес представляют соединения с активированной метиленовой группой. При использовании в качестве нуклеофилов малоосновных карбоанионов, например ацетилацетонат-аниона, которые могут быть депротонированы мягкими основаниями, такими как ацетат натрия, процесс нуклеофильного присоединения к анионам $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]^-$ протекает без образования побочных продуктов гидролиза (рис. 1).

Полноту реакции контролировали с помощью $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных производных сигнал от замещенного атома бора лежит в области $-5.6\ldots-5.7$ м.д.

Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области $-15.3\ldots-15.8$ м.д.

Строение полученных производных установлено с помощью ^1H и $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР- и ИК-спектроскопии, методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах ^1H ЯМР иминовый фрагмент представлен сигналами протонов при атоме азота в области $9.8\ldots9.1$ м.д. и сигналами протонов алкильной цепи заместителя. Ацетилацетонатный фрагмент представлен сигналом группы $\text{O}-\text{H}$ в области $10.5\ldots9.4$ м.д. и сигналами протонов метильных групп в области $2.1\ldots2.0$ м.д. В спектрах $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР ацетилацетонатный фрагмент представлен группой сигналов неэквивалентных карбонильных групп в области $192\ldots185$ м.д., сигналами неэквивалентных четвертичных атомов углерода в области $115\ldots110$ м.д. и одним сигналом от атомов углерода метильных групп. Присутствие двух сигналов от неэквивалентных четвертичных атомов углерода свидетельствует о малой стереоселективности процесса присоединения ацетилацетона, связанной с отсутствием внутримолекулярных протон-гидридных взаимодействий. Однако отсутствие в ^1H ЯМР-спектре уширенного синглета в области $8.0\ldots6.0$ свидетельствует о высокой региоселективности данной реакции и отсутствии продукта имидатной структуры.

Аналогично протекает реакция депротонированной формы ацетилацетона с нитрилевыми производными *клозо*-декаборатного аниона (рис. 2). Следует отметить, что строение нитрилевого заместителя и природа противоаниона слабо сказываются на процессе присоединения.

Контроль полноты протекания реакции осуществляли методом $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. В спектрах продуктов сигналы от апикальных атомов бора проявляются в диапазонах $0.3\ldots0.2$ м.д. [В(10), $I = 1$] и $-3.0\ldots-3.5$ м.д. [В(1), $I = 1$]. Сигнал от замещенного атома бора В(2) наблюдается при $-13.8\ldots-13.9$ м.д., сигналы от

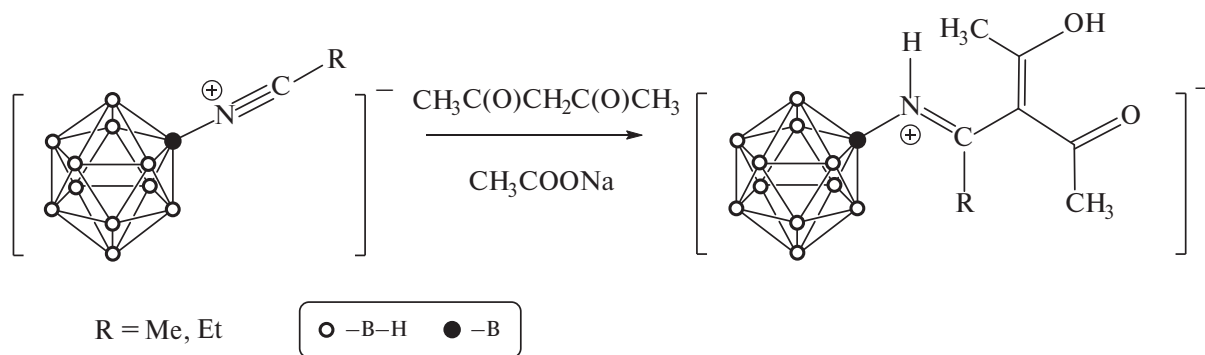


Рис. 1. Схема реакции нуклеофильного присоединения ацетилацетона к анионам $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

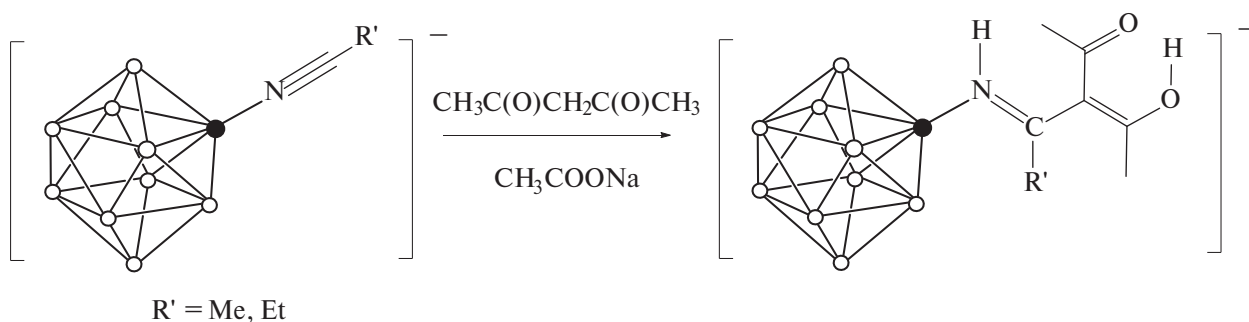


Рис. 2. Схема реакции нуклеофильного присоединения ацетилацетона к анионам $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($R = \text{Me, Et}$).

незамещенных экваториальных вершин борного кластера — при $-25.5\ldots-26.5$, $-27.5\ldots-27.9$ м.д. Строение синтезированных конъюгатов *клозо*-декаборатного аниона и ацетилацетона устанавливали с помощью мультядерной ЯМР-спектроскопии. В спектрах ^1H ЯМР полученных соединений иминный фрагмент представлен сигналами протонов при атоме азота в области $9.3\ldots 8.9$ м.д. и сигналами протонов алкильной цепи заместителя. Ацетилацетонатный фрагмент представлен сигналом группы $\text{O}-\text{H}$ в обла-

сти $9.5\ldots 8.5$ м.д. и сигналом протонов метильной группы в области $2.1\ldots 2.0$ м.д.

Для одного из продуктов — $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ — методом РСА монокристалла установлена структура (рис. 3). Она состоит из тетрабутиламмониевых катионов и замещенных *клозо*-декаборатных анионов. Заместитель иминного типа расположен в экваториальной позиции. Связь бор–азот является одинарной, ее длина составляет $1.530 \text{ \AA}$. Иминный фрагмент находится в *Z*-конфигурации.

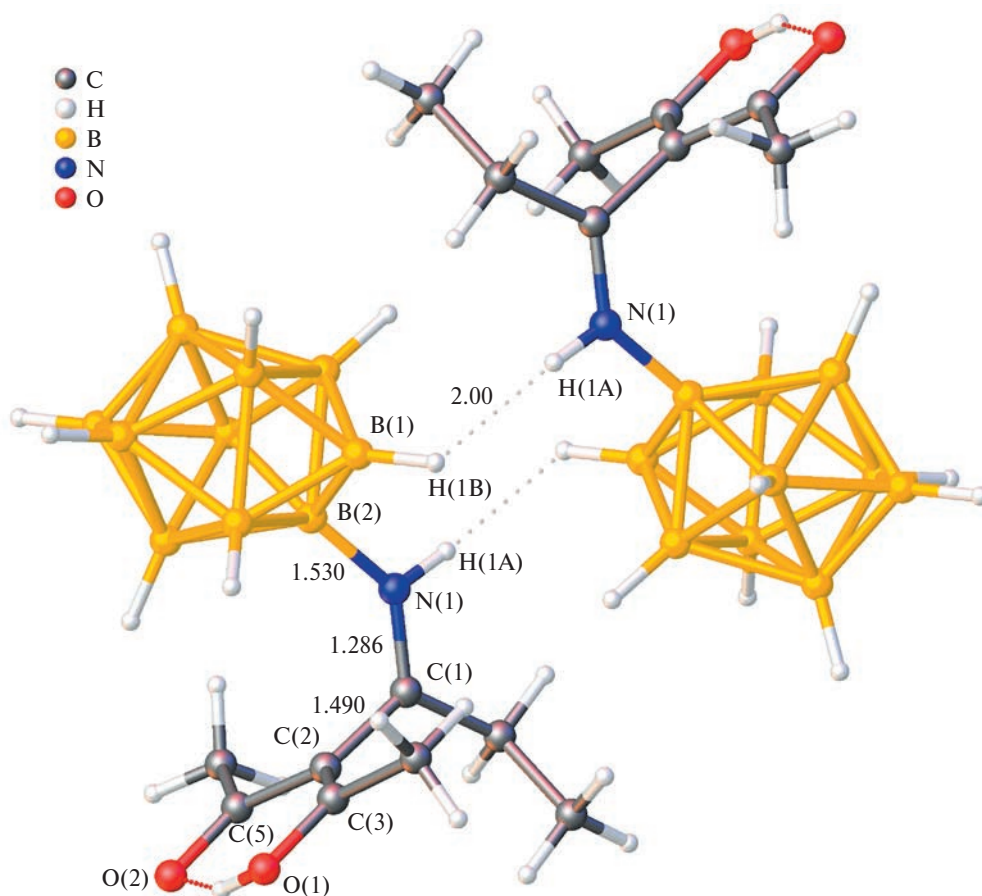


Рис. 3. Строение аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ по данным РСА монокристалла.

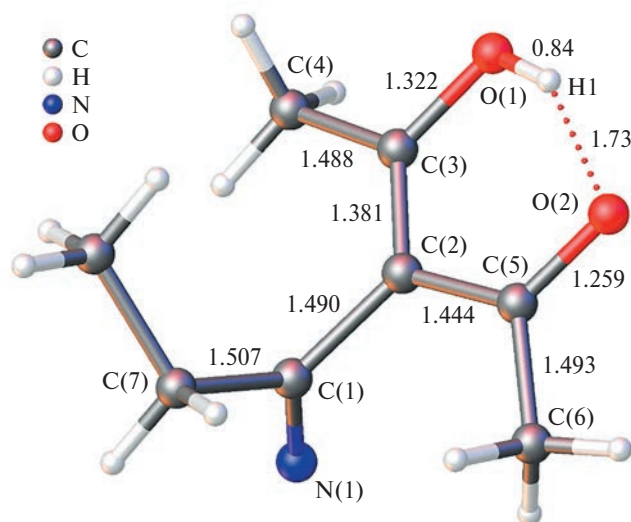


Рис. 4. Водородные связи в ацетилацетонатном фрагменте.

Таблица 1. Геометрические параметры водородных связей в структуре 8

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H...A	D...A	
O(1)—H(1)...O(2)	0.840	1.733	2.487	148
N(1)—H(1A)...H(1B)	0.880	1.998	2.867	169

Длина связи N(1)C(1) составляет 1.285 Å, что соответствует длине двойной связи [40]. Стабилизация геометрической конфигурации экзополэдрического заместителя, вероятно, обусловлена стерическими факторами.

Ацетилацетонатный фрагмент в структуре присутствует в енольной форме, его структура представляет собой искаженный шестичленный цикл, стабилизированный внутримолекулярной водородной связью O(2)...H(1)O(1) (рис. 4). Циклический фрагмент практически плоский. Так, диэдральные углы O(1)C(3)C(2)C(5) и C(3)C(2)C(5)O(2) составляют 4.0° и –5.1° соответственно. Кроме того, в структуре присутствуют межмолекулярные диводородные связи между протоном иминной группы и атомом водорода соседнего борводородного кластера. Данные взаимодействия обуславливают образование димерных структурных фрагментов из замещенных анионов. Параметры водородных связей приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс нуклеофильного присоединения ацетилацетона к нитрилевым производным $[B_nH_{n-1}NCR]^-$ ($n = 10, 12$; R = Me, Et). Показано, что реакция протекает регио- и сте-

реоселективно с образованием продуктов иминного типа с Z-конфигурацией двойной связи.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292), <https://rscf.ru/project/21-73-10292/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hosmane N.S., Eagling R. // Handbook of Boron Science. World Scientific (Europe), 2018. V. 4. <https://doi.org/10.1142/q0130-vol4>
- 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>
- Jacob L., Rzeszotarska E., Koyioni M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 14. P. 6476. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
- Duchêne L., Kim D.H., Song Y.B. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.027>
- Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 404. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
- Yapryntsev A.D., Bykov A.Yu., Baranchikov A.E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3421. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
- Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
- Matveev E.Yu., Garaev T.M., Novikov S.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 670. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
- Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
- Hamdaoui M., Varkhedkar R., Sun J. et al. // Synth. Inorg. Chem. 2021. P. 343. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818429-5.00007-7>
- Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al. // Cells. 2023. V. 12. № 10. P. 1398. <https://doi.org/10.3390/cells12101398>
- Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A. // Front. Chem. 2021. V. 9. № March. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>

14. Zhang Z., Chong Y., Liu Y. et al. // *Cancers* (Basel). 2023. V. 15. № 16. P. 4060.
https://doi.org/10.3390/cancers15164060
15. Suzuki M. // *Int. J. Clin. Oncol.* 2020. V. 25. № 1. P. 43.
https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4
16. Akimov S.S., Matveev E.Yu., Kubasov A.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 6. P. 1417.
https://doi.org/10.1007/s11172-013-0204-0
17. Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1694.
https://doi.org/10.1021/ic3017613
18. Popova T. V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // *Biomedicines*. 2021. V. 9. № 1. P. 1.
https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074
19. Li J., Shi Y., Zhang Z. et al. // *Bioconj. Chem.* 2019. V. 30. № 11. P. 2870.
https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00578
20. Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 841.
https://doi.org/10.1134/S0036023619070180
21. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Selivanov N.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 684.
https://doi.org/10.1134/S003602362360048X
22. Nelyubin A.V., Sokolov M.S., Selivanov N.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1751.
https://doi.org/10.1134/S003602362260109X
23. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
https://doi.org/10.3390/ijms222413391
24. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 6.
https://doi.org/10.1134/S003602361106026X
25. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 123. P. 176.
https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035
26. Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 471. P. 372.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054
27. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 21. P. 6576.
https://doi.org/10.1021/om400892x
28. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *ChemPlusChem*. 2012. V. 77. № 12. P. 1075.
https://doi.org/10.1002/cplu.201200257
29. Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 482. P. 838.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038
30. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 10. P. 983.
https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312
31. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
https://doi.org/10.1039/D1DT04174F
32. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al. // *Macrocyclics*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
https://doi.org/10.6060/mhc171254z
33. 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
34. 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
35. Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
36. Sheldrick G.M. (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
37. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339.
https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
39. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 1. P. 248.
https://doi.org/10.3390/molecules26010248
40. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1987. № 12. P. S1.
https://doi.org/10.1039/p2987000000s1

NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ACETYLACETONE-BASED *closo*-BORATE ANION DERIVATIVES

[B_nH_{n-1}NH=C(R)C(C(OH)CH₃)C(O)CH₃]⁻, WHERE *n* = 10, 12, R = Me, Et

**A. V. Nelyubin^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. S. Kubasov^a, I. N. Klyukin^a, A. P. Zhdanov^{a,*},
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a**

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

The processes of nucleophilic addition of acetylacetone as a C-nucleophile to multiple bonds of nitrile derivatives of boron cluster anions have been studied in this work. The structure of the products was established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound (NBu₄)[2-B₁₀H₉NH=C(C₂H₅)C(C(OH)CH₃)C(O)CH₃] was established by single crystal X-ray analysis.

Keywords: boron cluster anions, nucleophilic addition, β-diketones

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО НИОБАТА $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ КОЛУМБИТА

© 2024 г. М. С. Королева^{a,*}, В. С. Максимов^{a,b}, И. В. Пийр^a

^aИнститут химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия

^bСыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
ул. Петрозаводская, 12, Сыктывкар, 167005 Россия

*e-mail: marikoroлева@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Модифицированным методом сжигания растворов с последующим высокотемпературным спеканием впервые получен высокоэнтропийный ниобат $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой колумбита. По данным оптических спектров диффузного отражения, ширина запрещенной зоны прямого электронного перехода составляет 3.36 эВ. Установлена смешанная электронно-ионная проводимость (2.5×10^{-3} См/см при 750°C), сопоставимая с проводимостью колумбита $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Ключевые слова: высокоэнтропийный колумбит, ширина запрещенной зоны, проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X24100037, **EDN:** JJONC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вырос интерес к высокоэнтропийной оксидной керамике, обладающей уникальными свойствами (высокой ионной подвижностью Li^+ и Na^+ [1], высокими термоизоляционными свойствами [2], каталитическими свойствами [3], способностью выполнять роль матрицы для очистки от радиоактивных отходов [4] и др.) благодаря возможности распределения пяти и более типов катионов в соотношениях, близких к эквиатомным [5]. Повышение конфигурационной энтропии $S_{\text{конфиг}}$, максимум которой достигается при эквиатомном соотношении катионов в одной из катионных позиций структуры, приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса и является одним из факторов, обеспечивающих возможность образования высокоэнтропийных сложных оксидов.

К настоящему времени известны высокоэнтропийные оксидные составы со структурой шпинели [3, 6], пирохлора [7, 8], флюорита [9], перовскита [10], однако отсутствуют сведения о получении высокоэнтропийных составов со структурой колумбита. Соединения со структурой колумбита описываются общей формулой $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (пр. гр. *Pbcn*), где А — двухвалентный катион (Ca, Cd, Zn, Mg, Ni, Mn, Co, Fe, Cu)

с эффективным ионным радиусом (для КЧ = 6) $r(\text{A}^{2+}) \leq 0.10$ нм [11]. Исключением являются составы, имеющие две полиморфные модификации: CuNb_2O_6 (моноклинная (*P2₁/c*) и ромбическая (*Pbcn*) [12, 13]), CoNb_2O_6 и NiNb_2O_6 (структура рутила (*P4₂/mnm*), структура колумбита (*Pbcn*) при $t > 800^\circ\text{C}$ [14, 15]).

Индивидуальные соединения $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характеризуются интересными диэлектрическими свойствами в СВЧ-диапазоне ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}$) [16, 17], некоторые из них обладают антиферромагнитным упорядочением при $T < 2\text{--}8$ К ($\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}$) [18], люминесцентными свойствами ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [19], проявляют относительно высокую проводимость ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Mn}$) [20, 21]. С целью увеличения диэлектрических показателей были исследованы нестехиометрические составы $\text{A}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}$; $-0.04 \leq x \leq 0.04$) [17] и твердые растворы $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [22], $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [23] и $\text{Zn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ [22]. Среди них наилучшие диэлектрические показатели имеет $\text{Zn}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$. Оптические свойства колумбитов зависят от природы катионов. Соединения проявляют люминесценцию в синей спектральной области длин волн, эффективность которой снижается с уменьшением радиуса катиона от Ca^{2+} до Mg^{2+} [24]. Колумбит MnNb_2O_6 проявляет

кислородную проводимость [20] и может быть использован как электрод газового сенсора SO_2 на основе YSZ [25], а CuNb_2O_6 в композиции с графеном может применяться как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов [21].

Цель настоящей работы — получение высокоэнтропийного состава $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой колумбита, изучение его оптических и электрических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ниобата состава $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ проводили из шихты, полученной модифицированным методом сжигания растворов (метод SCS с пропиткой), с последующим высокотемпературным прокаливанием при 1100°C (10 ч). Для синтеза использовали следующие кристаллогидраты нитратов металлов: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99.9 %), а также оксид ниобия Nb_2O_5 (чистота 99.99 %, размер агломератов 50–100 нм), в качестве восстановителя и органического топлива применяли лимонную кислоту. Нитраты металлов и оксид ниобия в стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровую чашу. После плавления кристаллогидратов (при нагревании и перемешивании) добавляли лимонную кислоту, нагревали до сгорания смеси и получения порошкообразной шихты. Синтез образца соответствует описанию, представленному в работе [26].

Для выполнения фазового и локального анализа образца использовали дифрактометр Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ$ – 100° , шаг 0.05° , время экспозиции 5 с) и сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3SBU, совмещенный с энергодисперсионным микроанализатором X-act. Микрофотография отполированной поверхности керамики была получена в режиме упругоотраженных электронов (режим BSE). На поверхность таблетки предварительно напыляли углерод. Для полнопрофильного анализа рентгенограммы по методу Ритвельда был применен пакет программ FullProf. Диффузные спектры отражения получали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, оснащенный интегрирующей сферой ISR-2600i.

Электрические свойства керамики исследовали двухконтактным методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса широкопо-

лосный E7-28) на воздухе и четырехконтактным методом на постоянном токе 0.25 мА при 25 – 750°C на воздухе и в среде кислорода (режим охлаждения). При использовании двухконтактного метода для измерений электрических характеристик использовали таблетки, торцы которых покрывали серебром. Для проведения измерений на постоянном токе применяли источник тока MC-1001DC и вольтметр В7-91. Керамический образец имел форму балки с двумя впеченными в него платиновыми проволоками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицированным методом сжигания растворов (метод SCS с пропиткой) с последующим обжигом полученного порошка и спеканием при 1100°C получен высокоэнтропийный состав $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$. Получение высокодисперсного порошка шихты позволяет понизить температуру получения высокоэнтропийного колумбита (ВЭК), в то время как для исходных колумбитов из оксидов она варьирует в области 1150 – 1300°C [27]. Наличие катионов меди в составе ВЭК понижает его температуру плавления и, следовательно, температуру спекания для получения плотной керамики (температура синтеза CuNb_2O_6 составляет 1000°C [27]).

По данным РФА (рис. 1) и СЭМ (рис. 2), образец является однофазным и имеет структуру колумбита. На микрофотографии отполированной поверхности керамики ВЭК контрастность одинакова по всей поверхности, отчетливо видны поры. Состав фазы колумбита, согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, соответствует формуле $(\text{Mg}_{0.19}\text{Co}_{0.18}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.18}\text{Zn}_{0.18})\text{Nb}_2\text{O}_6$, что в пределах погрешности соответствует исходно заданному составу. По методу Ритвельда уточнены структурные параметры соединения (табл. 1). Объем элементарной ячейки $V_{\text{эл.яч.}}$ индивидуальных колумбитов, образованных катионами, входящими в состав ВЭК, нелинейно зависит от ионного радиуса катионов A^{2+} [28]. Рассчитанный объем элементарной ячейки ВЭК составляет 0.4050 нм^3 и близок по величине для колумбитов CoNb_2O_6 (0.4061 нм^3), CuNb_2O_6 (0.4052 нм^3) и MgNb_2O_6 (0.4071 нм^3) [28]. Закрытая пористость спеченной керамики ВЭК, оцененная по СЭМ-микрофотографии, составляет 10%.

По спектрам абсорбции установлено, что высокоэнтропийный колумбит поглощает

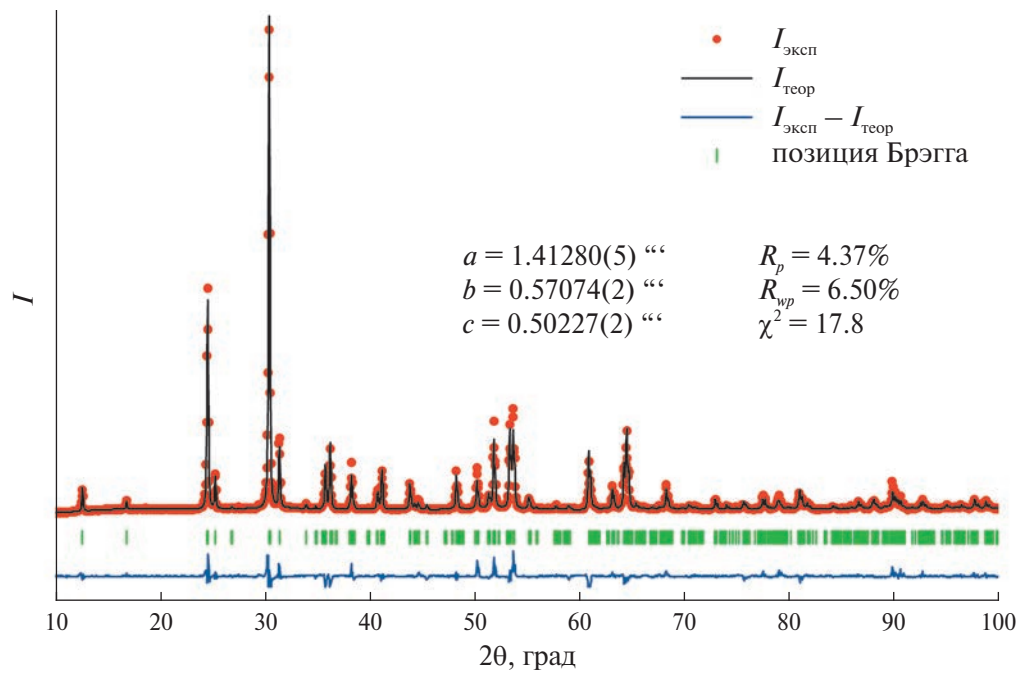


Рис. 1. Экспериментальная, расчетная рентгенограммы и их разностный профиль для $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Таблица 1. Атомные координаты, изотропные факторы Дебая–Веллера (B_{iso}) и заселенность позиций для $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (пр. гр. *Pbcn*)

Атом	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Z</i>	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность
Mg/Cu/Ni/Co/Zn	4 <i>c</i>	0	0.1577	0.25	1.3(1)	0.2/0.2/0.2/0.2/0.2
Nb	8 <i>d</i>	0.1590	0.3177	0.7568	1.52(7)	1
O1	8 <i>d</i>	0.0927	0.3985	0.4340	0.2(5)	1
O2	8 <i>d</i>	0.0741	0.1285	0.9265	2.5(7)	1
O3	8 <i>d</i>	0.2458	0.1110	0.5817	1.2(5)	1

Примечание. $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $a = 1.41280(5)$, $b = 0.57074(2)$, $c = 0.50227(2) \text{ нм}$, $V_{\text{яч}} = 0.4050 \text{ нм}^3$.

в УФ-области спектра с краем полосы основного поглощения $\lambda = 425 \text{ нм}$ (рис. 3). Для крупнокристаллических колумбитов ANb_2O_6 край полосы поглощения находится при 303 (Mg) [29], 312 (Zn) [30] и 430 нм (Mn) [31], для нанодисперсных колумбитов – при 475 (Co) [32] и 450 нм (Cu) [13]. По зависимостям Тауца была рассчитана ширина запрещенной зоны для прямого и непрямого разрешенных электронных переходов, которая составила $E_g^{\text{пр}} = 3.36 \text{ эВ}$ и $E_g^{\text{непр}} = 2.36 \text{ эВ}$. Значение $E_g^{\text{пр}}$ ВЭК является промежуточным между величинами $E_g^{\text{пр}}$ индивидуальных колумбитов, катионы которых входят в его состав [13, 29–32].

Импеданс-спектр $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре имеет вид двух полуокружностей, указывающих на проводимость в объеме образца (высокочастотная часть, $C = 10^{-12} \text{ Ф}$) и по границам зерен (низкочастотная часть, $C = 10^{-9} \text{ Ф}$) (рис. 4а). Эквивалент-

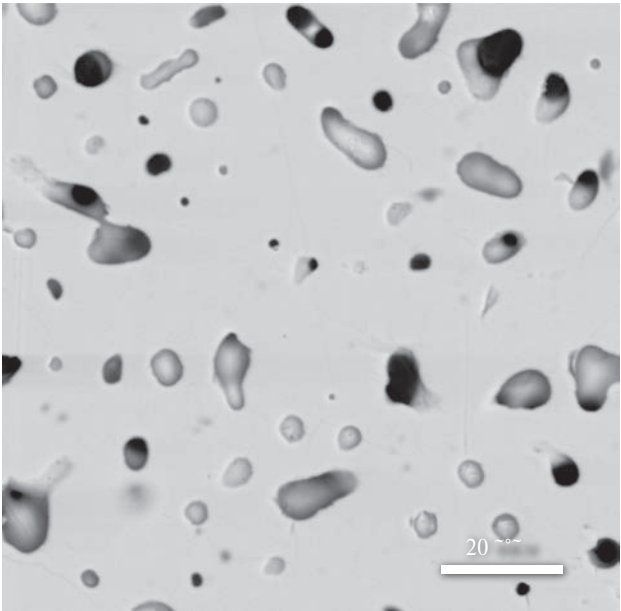


Рис. 2. Микрофотография отшлифованной поверхности высокоэнтропийной керамики $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ в режиме упруго-отраженных электронов.

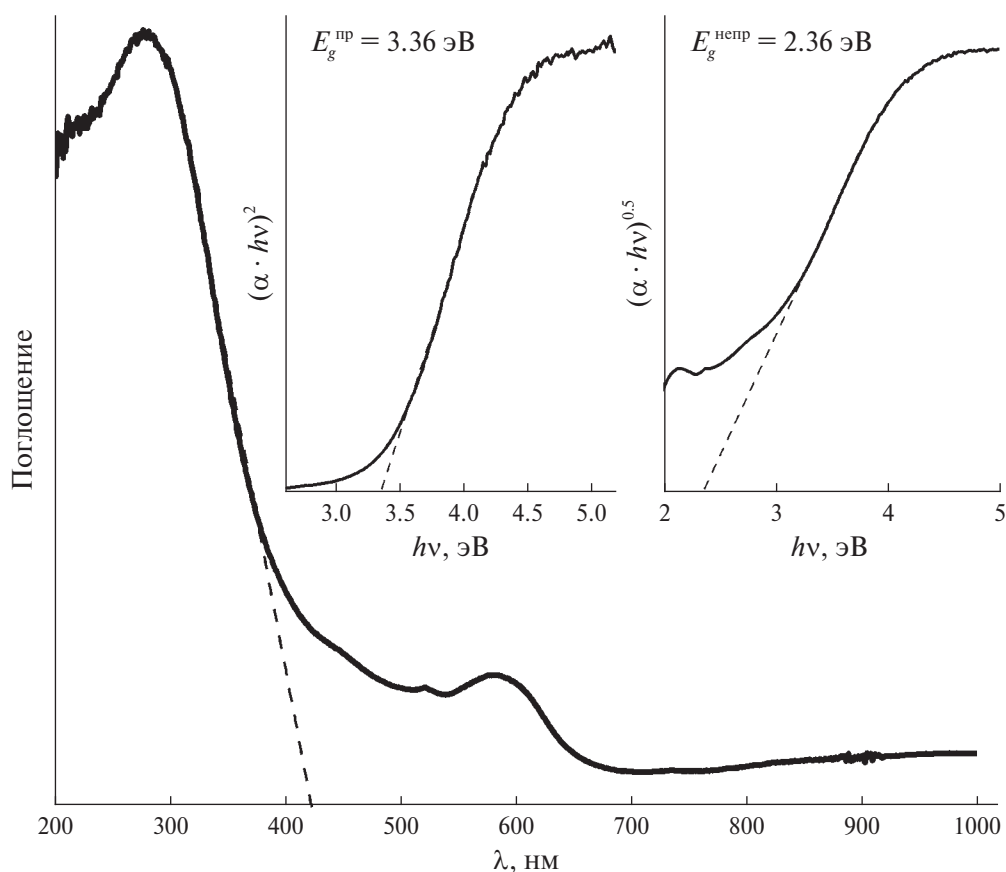


Рис. 3. Спектры поглощения и зависимости Тауца для прямого и непрямого разрешенных электронных переходов (вставки) для $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$

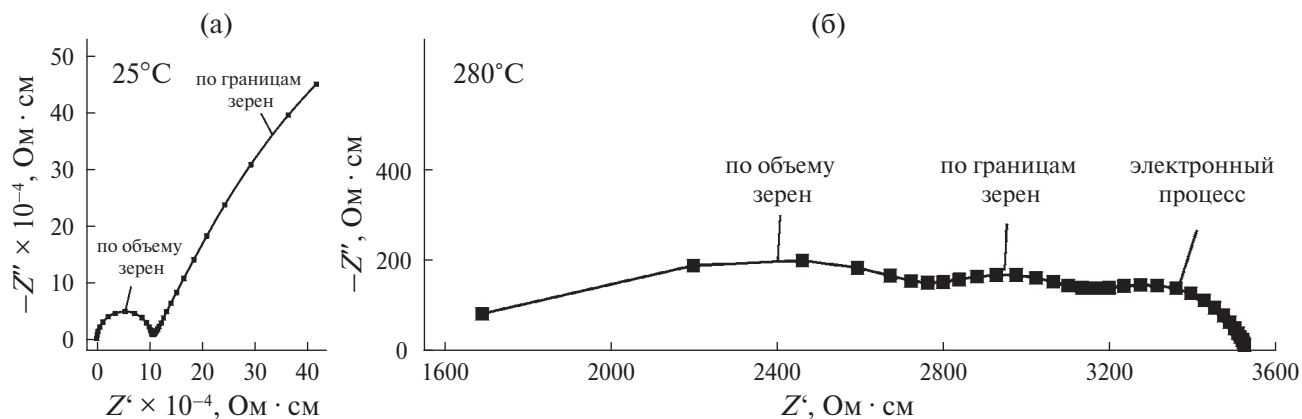


Рис. 4. Импеданс-спектры $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ при 25 (а) и 280°C (б) на воздухе

ная схема, которая описывает импеданс-спектры, состоит из двух параллельно соединенных RC – RC звеньев. При 160°C на годографах появляется третья полуокружность, хорошо проявляющаяся при 280°C, которая может указывать на процессы, протекающие на электродах (рис. 4б). Для нивелирования влияния электродных про-

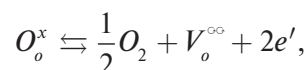
цессов на проводимость были выполнены измерения четырехконтактным методом на постоянном токе.

Установлено, что температурная зависимость проводимости ВЭК имеет нелинейный характер, можно выделить только два линейных участка: в низкотемпературной области до 280°C и в вы-

сокотемпературной области выше 500°C (рис. 5, зеленая кривая). В интервале температур 280–500°C нелинейность связана с началом активации кислородного транспорта, и с ростом температуры доля ионов, участвующих в переносе заряда, будет увеличиваться. Энергия активации проводимости в этих областях составляет 0.50(2) и 0.24(2) эВ соответственно. На основании эксперимента двухконтактным методом было выявлено, что проводимость ВЭК незначительно превышает проводимость Cu-содержащего твердого раствора колумбита состава $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [29] (рис. 5). Ширина запрещенной зоны прямого электронного перехода ВЭК меньше ($E_{\text{пр}}^{\text{пр}} = 3.36$ эВ), чем для $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($E_{\text{г}}^{\text{пр}} = 3.80$ эВ), вследствие влияния других катионов. Можно ожидать, что присутствие катионов *d*-элементов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) будет приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению проводимости, что неоднократно отмечалось при допировании 3*d*-элементами [30]. Исходя из теоретических расчетов для индивидуальных колумбитов ANb_2O_6 (*A* = Mg [29], Zn [30]), валентная зона и зона проводимости сформиро-

рованы перекрыванием Nb(*d*)- и O(*p*)-состояний, орбитали Mg и Zn незначительно влияют на электронную структуру. В случае составов ANb_2O_6 (*A* = Cu, Co, Ni) появляются дополнительные уровни, сформированные в одинаковой степени Nb(*d*)-, A(*d*)-, O(*p*)-орбиталями [33, 34], что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Для определения типа проводимости проводимость ВЭК была исследована в среде кислорода. Проводимость образца $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ в атмосфере кислорода ниже, чем на воздухе до 500°C, что может указывать на *n*-тип электронного транспорта, как и в случае твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [29]. В области низких парциальных давлений кислорода протекает процесс, приводящий к появлению электронных дефектов, который можно описать уравнением (обозначения по Креггеру–Винку):



где O_o^x – анионы кислорода в регулярных позициях кислорода, V_o^{∞} – дважды ионизированная

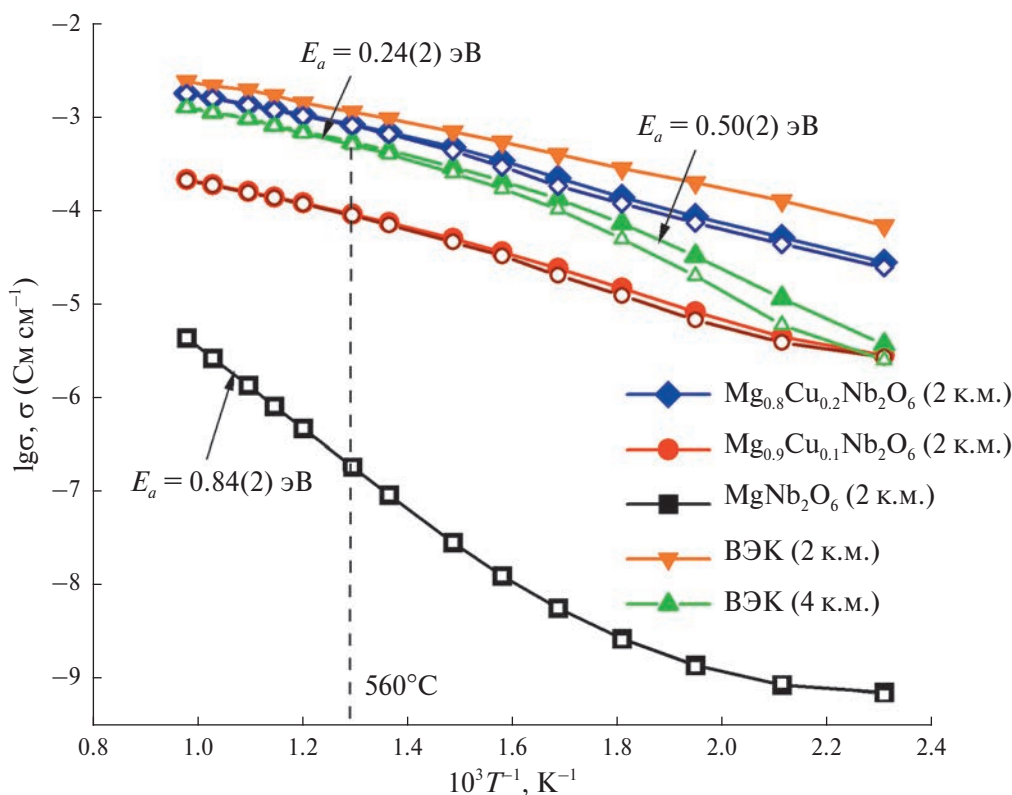


Рис. 5. Зависимость проводимости от обратной температуры на постоянном токе на воздухе (закрашенные значки) и в среде кислорода (пустые значки) для $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ в сравнении с замещенными колумбитами $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [29]

кислородная вакансия, $2e'$ — два электронных дефекта.

Общая проводимость при температуре $>500^\circ\text{C}$ не зависит от парциального давления кислорода, что указывает на превалирование ионной проводимости в образце. В индивидуальных колумбитах ионная проводимость характерна для MgNb_2O_6 [29] и MnNb_2O_6 [20], смешанная проводимость — для ZnNb_2O_6 [30]. Проводимость ВЭК выше проводимости MgNb_2O_6 на 2.5 порядка [29], ZnNb_2O_6 — на 3.5 порядка [30], MnNb_2O_6 — на 1.5 порядка при 750°C [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен высокоэнтропийный колумбит $(\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Nb}_2\text{O}_6$ со свойствами широкозонного полупроводника ($E_g^{\text{пр}} = 3.36$ эВ и $E_g^{\text{непр}} = 2.36$ эВ), обладающий смешанной проводимостью с электронной составляющей, наиболее вероятно, n -типа и реализацией кислородного транспорта при температурах $>500^\circ\text{C}$. Показано, что присутствие катионов $3d$ -элементов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и повышению проводимости. Структурный тип колумбита и радиусы катионов A^{2+} определяют размеры пустот, которые обеспечивают энергетически выгодный транспорт кислорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Химия” Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, проект № 122040100040-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bérardan D., Franger S., Meena A.K. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 9536.
<https://doi.org/10.1039/c6ta03249d>
2. Li F., Zhou L., Liu J.X. et al. // J. Adv. Ceram. 2019. V. 8. P. 576.
<https://doi.org/10.1007/s40145-019-0342-4>
3. Feng C., Zhou Y., Chen M. et al. // Appl. Catal., B: Environ. Energy. 2024. V. 349. P. 123875.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123875>
4. Zhou L., Li F., Liu J.X. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 415. P. 125596.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125596>
5. Sarkar A., Wang Q., Schiele A. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1806236.
<https://doi.org/10.1002/adma.201806236>
6. Xu Y., Xu X., Bi L. // J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. P. 794.
<https://doi.org/10.1007/s40145-022-0573-7>
7. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Piir I.V. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 28764.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.136>
8. Wang Z., Zhou L., Liu C. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms. 2024. V. 549. P. 165285.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2024.165285>
9. Xu L., Niu M., Su L. et al. // Corros. Sci. 2024. V. 227. P. 111682.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111682>
10. Li Z., Ge Y., Xiao Y. et al. // J. Alloys Compd. 2024. V. 989. P. 174357.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174357>
11. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
12. Priyadarshani N., Vinitha G., Sabari Girish T.C. // Opt. Laser Technol. 2018. V. 108. P. 287.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.06.040>
13. Kamimura S., Abe S., Tsubota T. et al. // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2018. V. 356. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.039>
14. Wichmann Von R., Müller-Buschbaum Hk. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. V. 503. P. 101.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19835030810>
15. Ma R., Cao F., Wang J. et al. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2880.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.084>
16. Lee H.J., Hong K.S., Kim S.J. et al. // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. P. 847.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00034-2)
17. Belous A., Ovchar O., Jancar B. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. G206.
<https://doi.org/10.1149/1.3236661>
18. Prabhakaran D., Wondre F.R., Boothroyd A.T. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 250. P. 72.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02229-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02229-7)
19. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2003. V. 111. P. 902.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.111.902>
20. Orera A., García-Alvarado F., Irvine J.T.S. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2310.
<https://doi.org/10.1021/cm062856u>

21. Zhang H., Zhang X., Li H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 583. P. 652.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.076>
22. Zhang Y.C., Wang J., Yue Z.X. et al. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 87.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00068-3)
23. Butee S., Kulkarni A., Prakash O. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1047.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02955.x>
24. Wachtel A. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 534.
<https://doi.org/10.1149/1.2426176>
25. Liu F., Wang Y., Wang B. // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 238. P. 1024.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.145>
26. Sheng N., Han C.-G., Zhu C., Akiyama T. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 18279.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.039>
27. Pullar R.C., Breeze J.D., Alford N.M.N. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 2466.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00458.x>
28. Pullar R.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 563.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02919.x>
29. Morkhova Y.A., Koroleva M.S., Egorova A.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2023. V. 127. P. 52.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06631>
30. Morkhova Y.A., Koroleva M.S., Egorova A.V. et al. // ECS Adv. 2024. V. 3. P. 024504.
<http://iopscience.iop.org/article/10.1149/2754-2734/ad3f31>
31. Huang X., Jing Y., Yang J. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 51. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.033>
32. Balamurugan C., Maheswari A.R., Lee D.W. // Sens. Actuators, B: Chem. 2014. V. 205. P. 289.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.076>
33. Naveed-Ul-Haq M., Gul-e-Ali // Mater. Today Commun. 2023. V. 37. P. 107075.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107075>
34. Kormányos A., Thomas A., Huda M.N. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 16024.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12738>

SYNTHESIS, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY NIOBATE ($\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Nb_2O_6 WITH COLUMBITE STRUCTURE

M. S. Koroleva^{a,*}, V. S. Maksimov^{a,b}, I. V. Piir^a

^aInstitute of Chemistry FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Science, Syktyvkar, 167000, Russia

^bPitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167005, Russia

*e-mail: marikorolevas@gmail.com

The high-entropy niobate ($\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$) Nb_2O_6 with a columbite structure was synthesized for the first time. A modified method of combustion solutions followed by high-temperature sintering was used. According to the diffuse reflectance spectra, the band gap of the direct electronic transition is 3.36 eV. Mixed electronic-ionic conductivity was determined. The total conductivity of the sample is $2.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 750°C and is comparable to $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Keywords: high-entropy columbite, band gap, conductivity

РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ПАР В УСЛОВИЯХ ДЕСОЛЬВАТАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ. ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ИЗОМОРФИЗМ С ДИАГРАММАМИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Н. А. Чарыков^{a, b, c}, В. В. Кузнецов^{c, *}, А. В. Румянцев^b, В. А. Кескинов^a,
Н. А. Куленова^a, К. Н. Семенов^d, М. В. Чарыкова^e, В. П. Герман^b

^aЦентр “Veritas”, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
ул. Протозанова, 1, Усть-Каменогорск, 070000 Казахстан

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

^dПервый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И. П. Павлова,
ул. Л. Толстого, 6–8, Санкт-Петербург, 197022 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 24.05.2024 г.

Приведено доказательство аналогов трех законов Гиббса–Коновалова (правил Гиббса–Розебома), реализующихся на фазовых диаграммах твердое тело–пар в трехкомпонентных системах в условиях десольватации твердых растворов в отсутствие жидкой фазы. Продемонстрирован топологический изоморфизм рассматриваемых диаграмм с диаграммами полиморфных превращений твердых растворов бинарных систем, для которых также получены аналоги законов Гиббса–Коновалова. Доказательство основано на применении обобщенных дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса для смещения фазового равновесия, записанных в метриках неполного и полного потенциала Гиббса твердых фаз переменного состава. Применимость рассматриваемых аналогов продемонстрирована на примере ряда модельных систем. На основе установленных закономерностей для диаграмм десольватации твердых растворов предложен метод разделения и очистки солевых компонентов твердых растворов.

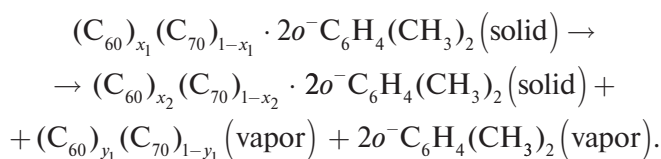
Ключевые слова: топологический изоморфизм, десольватация твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X24100043, **EDN:** JJJDAP

ВВЕДЕНИЕ

В современной литературе, посвященной изучению изотермических и политермических диаграмм растворимости (последние, вероятно, можно назвать частным случаем диаграмм плавкости) с образованием твердых растворов как на основе кристаллогидратов растворенных компонентов (как правило солей), так и безводных компонентов), авторами практически не рассматривается так называемая субсолидусная область подобных фазовых диаграмм. Иными словами, практически не изучаются фазовые равновесия без участия насыщенных растворов, а именно

равновесия двух и большего числа твердых растворов с различным содержанием молекул растворителя друг с другом и однокомпонентным паром, содержащим единственный летучий компонент — растворитель. Как правило, в качестве летучего компонента (одновременно сольватирующего компонента кристаллосольватов) рассматривается наиболее популярный растворитель — H_2O , хотя в качестве аналогичных равновесий можно также рассматривать равновесия твердых растворов на основе кристаллосольватов на базе иных растворителей: аммиака, двуокиси углерода, метанола, *o*-ксилола и т.д., например:



В широко известных справочниках по растворимости водно-солевых систем (включающих трехкомпонентные и более галургические системы) [1, 2] таких данных по субсолидным равновесиям просто не существует. Это несмотря на то, что непрерывные ряды твердых растворов на основе кристаллогидратов с разным содержанием растворителя в некоторых системах несомненно реализуются, например $NaCl_xBr_{1-x} \cdot 2H_2O$ и $NaCl_xBr_{1-x}$ [1]. Более того, в самом представительном русскоязычном справочнике по растворимости [3] такие данные также отсутствуют, несмотря на то что класс твердых растворов рассматриваемого типа становится несопоставимо более широким, например следующие пары: $Ni_xCo_{1-x} \cdot 7H_2O$ и $Ni_xCo_{1-x} \cdot 6H_2O$; $Nd_xPr_{1-x} \cdot 7H_2O$ и $Nd_xPr_{1-x} \cdot 6H_2O$ и многие другие.

Одновременно практически все современные учебники по фазовым равновесиям рассматривают равновесия, связанные с диссоциацией в изотермических условиях индивидуальных кристаллогидратов (аммиакатов, карбонатов и т.д.) в бинарных системах. Более того, существует даже хорошо известный метод определения упругости диссоциации кристаллосольватов (как правило, кристаллогидратов) с большим числом молекул кристаллизационного растворителя, известный как “метод точки росы” (например, [4]).

Между тем изучение диаграмм фазовых равновесий с десольватацией твердых растворов на основе кристаллогидратов, т.е. фазовых равновесий твердое тело–пар, имеет ясный практический смысл. Здесь и далее под диаграммой десольватации понимается зависимость давления пара растворителя от мольной доли кристаллосольватов в твердой фазе (при закрепленной температуре). Во-первых, такие диаграммы могут “накладываться” на классические диаграммы растворимости (равновесий твердое тело–жидкость), если обе диаграммы соответствуют одним и тем же температурам и парциальным давлениям растворителя (и общим давлениям пара), и тогда именно совокупность этих данных позволяет установить реальную стабильную диаграмму фазовых равновесий. Во-вторых,

использование подобных равновесий позволяет проводить первичное разделение солевых компонентов твердых растворов и/или грубую очистку последних.

Остановимся на истории вопроса. Так, еще в конце XIX в. известный физикохимик Г. Тамман установил премию за решение задачи “о зависимости максимального давления смешанных кристаллов от их концентрации”, после чего была опубликована экспериментальная работа [5], давшая (в то время) ответ на поставленный Тамманом вопрос [6].

Сложность именно экспериментального изучения подобных равновесий заключается в следующем. Рассмотрим получение верхней кривой на диаграммах десольватации твердых растворов в тройных системах, т.е. кривой, отвечающей появлению первых кристаллов десольватированных твердых растворов при понижении парциального давления растворителя (назовем ее кривой десольватации по аналогии с кривой ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных систем [7, 8]). Она должна отвечать равновесию конечных масс сольватированного твердого раствора с бесконечно малой массой десольватированного твердого раствора, что не было достигнуто в экспериментах [5, 6]. Аналогично получение нижней кривой, т.е. кривой, отвечающей появлению первых кристаллов сольватированных твердых растворов при повышении парциального давления растворителя (назовем ее кривой сольватации по аналогии с кривой солидуса на диаграммах плавкости бинарных систем [7, 8]), должна отвечать равновесию конечных масс десольватированного твердого раствора с бесконечно малой массой сольватированного твердого раствора. Если бы в реальном эксперименте можно было определить массы сосуществующих растворов, например методом рентгенофазового или рентгенофлуоресцентного анализа, это позволило бы построить обе равновесные кривые сразу, однако в то время такие эксперименты были недоступны.

Вопросы, касающиеся диссоциации кристаллогидратов твердых растворов, затрагивались также в работе [11].

Отдельно остановимся на топологическом изоморфизме диаграмм фазовых равновесий различного типа разной компонентности с различным набором переменных.

В силу возможной неоднозначности применяемой терминологии поясним, что под топологическим изоморфизмом мы понимаем следующее:

– полную изоструктурность дифференциальных уравнений, описывающих смещение фазовых равновесий в метриках различных (полного и неполных) потенциалов Гиббса, с различными наборами параметров состояния при закреплении части из них;

– при этом естественным образом изменяется набор равновесных параметров состояния и компонентность систем, в которых фазовые диаграммы строятся;

– одновременно качественная взаимозависимость равновесных параметров состояния для диаграмм различного типа сохраняется.

Вопрос о полном топологическом изоморфизме:

а) диаграмм плавкости $(n-1)$ -компонентных систем в переменных температура (T_p) –состав $(\vec{X})$;

б) диаграмм равновесий жидкость–пар $(n-1)$ -компонентных систем в переменных температура (T_p) – $(\vec{X})$;

в) диаграмм равновесий жидкость–пар $(n-1)$ -компонентных систем в переменных давление (P_p) – $(\vec{X})$;

г) диаграмм растворимости n -компонентных систем в переменных химический потенциал растворителя $(\mu_{w_{p,T}})$ –состав в бессолевом пространстве сокращенном концентрационном пространстве индексов Йенеке $(\vec{Y})$ рассматривался ранее (см., например, [9]).

д) Единственная известная работа, посвященная топологическому изоморфизму диаграмм десольватации n -компонентных систем в переменных химический потенциал растворителя $N(\mu_{w_{p,T}})$ – $(\vec{Y})$, – это работа [7]. Вывод основных уравнений в этой работе не использует обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса, а применяет фундаментальные уравнения Гиббса–Дюгема, критерии диффузионной устойчивости твердых растворов и известное правило Гиббса о прохождении химического потенциала растворителя (в изотермоизобарических условиях) через экстремум в условиях линейной зависимости составов равновесных фаз в бессолевом

концентрационном пространстве [8, 9]. Этот достаточно громоздкий вывод [8] в настоящей работе будет представлен в альтернативной максимально краткой и удобной для анализа форме с использованием уравнений Ван-дер-Ваальса в метриках неполного потенциала Гиббса.

Во всех случаях топологический изоморфизм доказывается полной изоструктурностью систем дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (смещения фазового равновесия) для указанных четырех типов фазовых диаграмм и наличием законов и правил Гиббса–Коновалова и Гиббса–Розебома и их аналогов [9]. Впервые системы дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса для случая многокомпонентных систем были записаны, по-видимому, А.В. Сторонкиным [8], а затем представлены в работе [10] в наиболее удобной векторно-матричной форме в метрике неполного потенциала Гиббса.

При рассмотрении авторами (вслед за авторами работ [8, 10]) предполагается, что сосуществующие равновесные фазы макроскопичны, однородны и изотропны, а интенсивные параметры внутри всех фаз и между фазами одинаковы.

Любопытно, что диаграммы полиморфных превращений твердых растворов $(n-1)$ -компонентных систем в переменных (T_p) – $(\vec{X})$ или субсолидусные части диаграмм плавкости с точки зрения топологического изоморфизма ранее не рассматривались, хотя запись уравнений Ван-дер-Ваальса в метрике полного потенциала Гиббса и анализ полученных уравнений представляются вполне тривиальными.

В настоящей работе продемонстрирован полный изоморфизм фазовых диаграмм типа (е) и (f) и всех предыдущих типов (а)–(d). В работе также сформулированы аналоги известных законов и правил Гиббса–Коновалова и Гиббса–Розебома для случаев равновесий типа (е) и (f).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили диаграммы десольватации твердых растворов, т.е. диаграммы фазовых равновесий твердое тело–пар в тройных системах типа $CA - C'A - W$ (или фазовых равновесий

$$C_x C'_{1-x} A \cdot q_1 W(\text{solid}) - C_y C'_{1-y} A \cdot q_2 W(\text{solid}) - W(\text{vapor})$$

где C, C', A, W – символы катионов, аниона и растворителя соответственно, q_1, q_2 – число молекул растворителя в сольватированном и несольватированном твердых растворах, $\Delta q = q_1 - q_2 > 0$. В самом общем случае может рассматриваться n -компонентная система с десольватацией $(n-1)$ -компонентного твердого раствора $C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1} A \cdot q_1 W(\text{solid}); \sum_{i=1}^{n-1} X_i = 1$. Понятно, что в десольватирующихся твердых растворах может происходить изовалентное замещение как катиона, так и аниона.

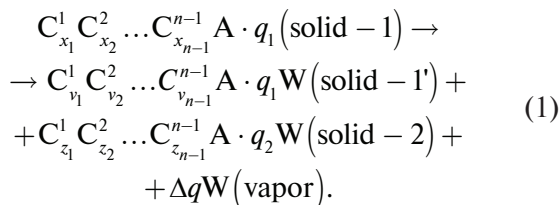
В работе также рассмотрены субсолидусные диаграммы полиморфных превращений твердых растворов (без участия расплавов) бинарных систем типа: $A - B$ (или фазовых равновесий типа: $\alpha - A_x B_{1-x}(\text{solid}) - \beta - A_y B_{1-y}(\text{solid})$, где α, β – символы различных полиморфных модификаций. Возможно рассмотрение $(n-1)$ -компонентной системы с полиморфным превращением $(n-1)$ -компонентного твердого раствора: $\alpha - C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1}(\text{solid})$.

Проводили теоретический анализ диаграмм на основе дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Ваальса (уравнений смещения фазового равновесия) в метрике полного и неполного потенциалов Гиббса [9] и анализ полученных результатов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диаграммы десольватации твердых растворов

Рассмотрим диаграмму фазовых равновесий твердое тело–пар в n -компонентной системе с десольватацией $(n-1)$ -компонентного твердого раствора



Введем в рассмотрение неполный потенциал Гиббса или потенциал Коржинского [11]:

$$G^{(W)} = G - \mu_1 n_1 = \sum_{i=2}^n \mu_i n_i, \quad (2)$$

где μ_i, n_i – химический потенциал и число молей i -го компонента, 1-й номер присвоен растворителю – W .

Введем $(n-2)$ -мерный вектор состава i -й фазы: $\overrightarrow{Y^{(i)}} = (Y_1^{(i)}, Y_2^{(i)} \dots Y_{n-2}^{(i)})$, $Y_j^{(i)}$ – мольная доля j -го компонента в i -ой фазе в неполном бессольватном концентрационном пространстве индексов Йенеке.

Рассмотрим гетерогенное равновесие двух твердых растворов: $\text{solid} - 1 \equiv S_1$, $\text{solid} - 2 \equiv S_2$ и однокомпонентного пара, состоящего из растворителя. В метрике выбранного неполного потенциала Гиббса независимыми параметрами состояния являются температура (T), давление (P), химический потенциал растворителя (μ_w) и индексы Йенеке солевых компонентов твердых растворов $Y_i = n_i / \sum_{j=2}^n n_j$.

Для описания двухфазного равновесия ($S_1 - S_2$) используем дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса в векторно-матричной форме в переменных фазы S_1 (уравнение (3)) и S_2 (уравнение (4)):

$$\begin{aligned} & (\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}}) \overrightarrow{G^{(W)(S_1)}} d\overrightarrow{Y^{(S_1)}} = \\ & = S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} dT - V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} dP + n_w^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} d\mu_w, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & (\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}}) \overrightarrow{G^{(W)(S_2)}} d\overrightarrow{Y^{(S_2)}} = \\ & = S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} dT - V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} dP + n_w^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} d\mu_w, \end{aligned} \quad (4)$$

с параметрами:

$$\begin{aligned} \text{a) } S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= S^{(W)(2)} - S^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla S^{(W)(S_1)}; \\ \text{b) } S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= S^{(W)(1)} - S^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla S^{(W)(S_2)}; \\ \text{c) } V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= V^{(W)(2)} - V^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla V^{(W)(S_1)}; \\ \text{d) } V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= V^{(W)(1)} - V^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla V^{(W)(S_2)}; \\ \text{e) } n_w^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} &= n_w^{(W)(2)} - n_w^{(W)(1)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_2)}} - \overrightarrow{Y^{(S_1)}} \right) \nabla n_w^{(W)(S_1)}; \\ \text{f) } n_w^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} &= n_w^{(W)(1)} - n_w^{(W)(2)} + \\ &+ \left(\overrightarrow{Y^{(S_1)}} - \overrightarrow{Y^{(S_2)}} \right) \nabla n_w^{(W)(S_2)}, \end{aligned} \quad (5).$$

где $V^{(W)(\tau)}$, $S^{(W)(\tau)}$, $n_W^{(W)(\tau)}$ – молярный объем, энтропия и число молей растворителя в фазе ($\tau = S_2, S_1$), причем расчет суммарного числа молей компонентов в фазе τ рассчитывается без учета растворителя, т.е. первого компонента. Функции $\nabla V^{(W)(\tau)}$, $\nabla S^{(W)(\tau)}$, $\nabla n_W^{(W)(\tau)}$ представляют собой концентрационные градиенты последних функций с элементами

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial V^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)} \neq Y_{i,n}^{(\tau)}, \mu_W^{(\tau)}}, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial S^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)} \neq Y_{i,n}^{(\tau)}, \mu_W^{(\tau)}}, \quad \begin{pmatrix} \frac{\partial n_W^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)}} \end{pmatrix}_{T,P,Y_k^{(\tau)} \neq Y_{i,n}^{(\tau)}, \mu_W^{(\tau)}}$$

соответственно. Вектор $\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ характеризует положение фигуративной точки фазы τ в бессольватном концентрационном пространстве, вектор $d\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ описывает смещение $\overrightarrow{Y^{(\tau)}}$ при смещении двухфазного равновесия; оператор $G^{(W)(\tau)}$ соответствует матрице вторых производных $G_{ij}^{(W)(\tau)}$:

$$G_{ij}^{(W)(\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G^{(W)(\tau)}}{\partial Y_i^{(\tau)} \partial Y_j^{(\tau)}} \right)_{T,P,Y_k^{(\tau)} \neq Y_{i,n}^{(\tau)}, \mu_W^{(\tau)}}, \quad (6)$$

где $G^{(W)(\tau)}$ – молярный неполный потенциал Гиббса фазы τ , рассчитывается без учета числа молей растворителя. Согласно критериям диффузионной устойчивости твердых растворов, оператор $G^{(W)(\tau)}$ и соответствующая квадратичная форма невырождены, а матрица, соответствующая $G^{(W)(\tau)}$, определена положительно:

$$[d^2 G^{(\tau)}]_{T,P,\mu_W} = \sum_{i=2}^{n-1} \sum_{j=2}^{n-1} G_{ij}^{(W)(\tau)} dY_i^{(\tau)} dY_j^{(\tau)} > 0 \quad (7)$$

и, согласно теореме Сильвестра, все миноры главной диагонали также должны быть определены положительно [8–10]:

$$\Delta_{n-1}^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{1n-2}^{(W)(\tau)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{n-1n-2}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0;$$

$$\Delta_{n-2}^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{11}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{1n-2}^{(W)(\tau)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-21}^{(W)(\tau)} & \dots & G_{n-2n-2}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0 \dots;$$

$$\dots; \Delta_2^{(W)(\tau)} = \begin{vmatrix} G_{ii}^{(W)(\tau)} & G_{ij}^{(W)(\tau)} \\ G_{ji}^{(W)(\tau)} & G_{jj}^{(W)(\tau)} \end{vmatrix} > 0; \quad (8)$$

$$\Delta_1^{(W)(\tau)} = G_{ii}^{(W)(\tau)} > 0$$

Параметры $S^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$; $V^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$; $n_W^{(W)(S_i \rightarrow S_j)}$ по физическому смыслу представляют собой фазовые эффекты – изменение энтропии, объема и числа молей растворителя в процессе изотермо-изобарно-изопотенциального (по растворителю) образования 1 моля фазы S_j из бесконечно большой массы фазы S_i .

В качестве частного случая рассмотрим тройную систему в условиях $dT = dP = 0$ и перепишем систему (3), (4) с учетом $n_W^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)} = \Delta q$; $n_W^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)} = -\Delta q$. В этих условиях все векторы и матрицы в (3), (4) преобразуются в скаляры:

$$\begin{aligned} (Y_1^{(S_2)} - Y_1^{(S_1)}) G_{11}^{(W)(S_1)} dY_1^{(S_1)} &= \Delta q d\mu_W; \\ (Y_1^{(S_1)} - Y_1^{(S_2)}) G_{11}^{(W)(S_2)} dY_1^{(S_2)} &= -\Delta q d\mu_W \end{aligned} \quad (9).$$

Учтем, что в условиях идеальности паровой фазы, состоящей только из растворителя W , его химический потенциал μ_W , активность a_W и парциальное давление P_W изменяются симбатно:

$$(d\mu_W)_{P,T} = RT(da_W)_{P,T} / a_W = RTP_W^0(dP_W)_{P,T} / P_W$$

(P_W^0 – давление пара над чистым растворителем). Тогда из уравнений (9) можно сформулировать сразу три правила – аналога трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома:

$$\begin{aligned} \text{I. } (dY_1^{(S_i)} / d\mu_W)_{P,T} &> 0 (i = 1, 2), \\ \text{если } Y_1^{(S_2)} &> Y_1^{(S_1)}. \end{aligned} \quad (10.1)$$

При увеличении парциального давления растворителя в равновесных твердых растворах увеличивается содержание того солевого компонента, содержание которого в десольватированном твердом растворе больше, чем в сольватированном.

$$\begin{aligned} \text{II. } (dY_1^{(S_i)} / d\mu_W)_{P,T} &= 0 (i = 1, 2), \\ \text{если } Y_1^{(S_2)} &= Y_1^{(S_1)}. \end{aligned} \quad (10.2)$$

Парциальное давление растворителя проходит через экстремум, если бессольватные составы десольватированных и сольватированных твердых растворов совпадают. Назовем их по аналогии с азеотропами (кипящий без изменения) асольватропами (сольватирующийся без изменения).

$$\text{III. } (dY_1^{(S_1)} / dY_1^{(S_2)})_{P,T} > 0. \quad (10.3)$$

При десольватации твердых растворов бессольватные составы десольватированного и сольватированного твердых растворов изменяются симбатно.

При анализе уравнений (3), (4) видно, что I и III положения справедливы только для тройных систем, а II — для произвольных n -компонентных: $(d\mu_w)_{P,T} = 0$, если $Y^{(S_2)} = Y^{(S_1)}$.

Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов

В настоящем разделе продемонстрирован топологический изоморфизм диаграмм десольватации твердых растворов в n -компонентных системах в переменных химический потенциал растворителя $(\mu_{w,P,T})$ —состав в бессольватном сокращенном концентрационном пространстве индексов Йенке (Y) и диаграмм полиморфных превращений твердых растворов в $(n-1)$ -компонентных системах в переменных температура (T_P) —состав в полном концентрационном пространстве мольных долей (X) . Этот изоморфизм является прямым следствием полной изоструктурности дифференциальных обобщенных уравнений Ван-дер-Вальса в метриках неполного $(G^{(W)})$ и полного (G) потенциалов Гиббса. Рассмотрим полиморфное превращение $(n-1)$ -компонентного твердого раствора $C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1}$, примем, что α и β — низкотемпературная и высокотемпературная модификации соответственно:

$$\begin{aligned} C_{x_1}^1 C_{x_2}^2 \dots C_{x_{n-1}}^{n-1} (\alpha - \text{solid}) &\rightarrow \\ \rightarrow C_{v_1}^1 C_{v_2}^2 \dots C_{v_{n-1}}^{n-1} (\alpha - \text{solid}') + & \quad (11) \\ + C_{z_1}^1 C_{z_2}^2 \dots C_{z_{n-1}}^{n-1} (\beta - \text{solid}). \end{aligned}$$

Рассмотрим дифференциальное обобщенное уравнение Ван-дер-Вальса фазового равновесия двух твердых растворов: $\alpha - \text{solid} \equiv \alpha - S$ и $\beta - \text{solid} \equiv \beta - S$:

$$\begin{aligned} \left(\overrightarrow{X^{(\beta-S)}} - \overrightarrow{X^{(\alpha-S)}} \right) \overrightarrow{G^{(\alpha-S)}} dX^{(\alpha-S)} &=, \quad (12) \\ = S^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)} dT - V^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)} dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\overrightarrow{X^{(\alpha-S)}} - \overrightarrow{X^{(\beta-S)}} \right) \overrightarrow{G^{(\beta-S)}} dX^{(\beta-S)} &=, \quad (13) \\ = S^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)} dT - V^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)} dP \end{aligned}$$

Физический смысл и определение фазовых эффектов $S^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)}$, $S^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)}$, $V^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)}$, $V^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)}$ и операторов, соответствующих матрицам вторых производных $\overrightarrow{G^{(\alpha-S)}}$, $\overrightarrow{G^{(\beta-S)}}$, абсолютно аналогичны физическому смыслу параметров $S^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)}$, $S^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)}$, $V^{(W)(S_1 \rightarrow S_2)}$, $V^{(W)(S_2 \rightarrow S_1)}$ в системе уравнений (5), и операторов, соответствующих матрицам вторых производных $\overrightarrow{G^{(W)(S_1)}}$, $\overrightarrow{G^{(W)(S_2)}}$ в уравнении (6), за исключением того, что в нашем рассмотрении при расчете учитываются все компоненты системы, включая растворитель. Согласно критериям диффузионной устойчивости твердых растворов, оператор $\overrightarrow{G^{(\tau)}}$ и соответствующая квадратичная форма не выражены, а матрица, соответствующая $\overrightarrow{G^{(\tau)}}$ определена положительно, как и миноры ее главных диагоналей (уравнение (8)).

Перейдем теперь к рассмотрению бинарных систем в условиях постоянства P и получим систему двух скалярных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} (X_1^{(\beta-S)} - X_1^{(\alpha-S)}) G_{11}^{(\alpha-S)} dX_1^{(\alpha-S)} &=, \quad (14.1) \\ = S^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)} dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (X_1^{(\alpha-S)} - X_1^{(\beta-S)}) G_{11}^{(\beta-S)} dX_1^{(\beta-S)} &=, \quad (14.2) \\ = S^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)} dT \end{aligned}$$

Исходя из физического смысла, понятно, что $S^{(\alpha-S \rightarrow \beta-S)} > 0$; $S^{(\beta-S \rightarrow \alpha-S)} < 0$. Тогда мы снова можем сформулировать три правила — аналога трех законов Гиббса—Коновалова или трех правил Гиббса—Розебома:

$$\begin{aligned} \text{I. } (dX_1^{(S_i)} / dT)_P &> 0 (i=1,2), \\ \text{если } X_1^{(\alpha-S)} &> X_1^{(\beta-S)}. \end{aligned} \quad (15.1)$$

При увеличении температуры в равновесных твердых растворах увеличивается содержание того компонента, содержание которого в низкотемпературной модификации больше, чем в высокотемпературной.

$$\text{II. } (dX_1^{(i-S)}/dT)_P = 0 \quad (i = \alpha, \beta),$$

если $X_1^{(\alpha-S)} = X_1^{(\beta-S)}$. (15.2)

Температура сосуществования твердых растворов проходит через экстремум, если составы низкотемпературной и высокотемпературной модификаций совпадают. Назовем их по аналогии с азеотропами аполиморфотропами (изменяющий модификацию без изменения состава).

$$\text{III. } (dX_1^{(\alpha-S)}/dX_1^{(\beta-S)})_P > 0. \quad (15.3)$$

При полиморфном модифицировании твердых растворов составы низкотемпературной и высокотемпературной модификаций изменяются симбатно. При анализе уравнений (12), (13) снова видно, что положения I и III справедливы только для бинарных систем, а II — для произвольных n -компонентных систем: $(dT)_P = 0$, если $\overrightarrow{X^{(\alpha-S)}} = \overrightarrow{X^{(\beta-S)}}$.

РАСЧЕТНАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим тройную систему $CA-C'A-W$ (фазовые равновесия типа

$$C_x C_{1-x} A \cdot q_1 W (S_1) - C_y C_{1-y} A \cdot q_2 W (S_2) - W (\text{vapor}),$$

$q_1 > q_2$). Сразу следует отметить, что в литературе авторами практически не найдено прямых экспериментальных данных по изучению фазовых равновесий рассматриваемого типа ни в тройных, ни тем более в многокомпонентных системах. Единственным исключением является работа [5], цитированная далее в работе [6]. Однако, как отмечено выше, эти данные не представляются нам сколько-нибудь надежными, поскольку точно определить начальный момент сольватации твердых растворов при повышении парциального давления растворителя или начальный момент десольватации при его понижении экспериментальными методами столетней давности было практически невозможно. Таким образом, далее речь пойдет о термодинамическом расчете рассматриваемых диаграмм. Определим упругость диссоциации кристаллогидратов: $CA \cdot q_1 W \rightarrow CA \cdot q_2 W + \Delta q W - P_w^1$, $C'A \cdot q_1 W \rightarrow C'A \cdot q_2 W + \Delta q W - P_w^2$. Введем функции:

$$\begin{aligned} \exp[\Delta \ln \text{ПР}/\Delta q] \cdot P_w^0 &= P_w^1, \\ \exp[\Delta \ln \text{ПР}'/\Delta q] \cdot P_w^0 &= P_w^2, \end{aligned} \quad (16)$$

где P_w^0 — давление пара над чистым растворителем, например, если

$$W = \text{H}_2\text{O}, T = 25^\circ \text{C} :$$

$$P_w^0 = 23.76 \text{ mm Hg};$$

$$\Delta \ln \text{ПР} = \ln \text{ПР}(CA \cdot q_1 W) - \ln \text{ПР}(CA \cdot q_2 W);$$

$$\Delta \ln \text{ПР}' = \ln \text{ПР}(C'A \cdot q_1 W) - \ln \text{ПР}(C'A \cdot q_2 W);$$

$\ln \text{ПР}(C^j A \cdot q_i W)$ — термодинамическое произведение растворимости кристаллосольвата $C^j A \cdot q_i W$, вычисленное с учетом коэффициентов активности всех компонентов насыщенного раствора. Вполне понятно, что:

$$\ln \text{ПР}(C^j A \cdot q_i W) = \ln a_{C^j A}^{(s)} + q_i \ln a_W^{(s)}, \quad (17)$$

где $a_k^{(s)}$ — активность k -го компонента насыщенного раствора.

Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов

Этот случай встречается в системах рассматриваемого типа нередко. Для этого достаточно относительной близости параметров кристаллической решетки компонентов твердого раствора. Рассмотрим, например, твердые растворы $(\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}; n = 6, 7)$ в рамках модели регулярных твердых растворов изовалентного замещения-LDM (см., например, [12–14]). В этих работах показано, что регулярный параметр неидеальности в твердых растворах изовалентного замещения коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} = Z \left[H_{CA}^{(0)} + H_{CA}^{(0)} \right] [\Delta a / \Sigma a]^2, \quad (18)$$

где Δa — разница в периодах решеток CA и $C'A$; Σa — их сумма; $H_{CA}^{(0)}$ и $H_{CA}^{(0)}$ — стандартные теплоты образования компонентов твердого раствора; Z — размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (18) и типа симметрии кристаллической решетки. Авторы [15] отмечают, что разница Δa в ионных радиусах Pr^{3+} и Nd^{3+} в кристалли-

ческой решетке, а значит и Δa в соединениях $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 7$) составляет $\Delta a \sim 0.001$ нм. Следовательно,

$$\left[\frac{\Delta a}{\sum a^2} \right] \sim 0.0003 \text{ отн. ед.},$$

что отвечает значению

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \leq 0.01 \text{ отн. ед.},$$

т.е. оба твердых раствора можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \sim 0.0.$$

Аналогичная картина наблюдается, например, и для твердых растворов на основе пары катионов Ni^{2+} , Co^{2+} ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 6, 7$) и др. Используя уравнения фазового равновесия относительно двух пар связанных десольватацией компонентов идеальных твердых растворов [7], получаем систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} [P_w / P_w^1]^{\Delta q} &= Y_1^{(s_1)} / Y_1^{(s_2)} \\ [P_w / P_w^2]^{\Delta q} &= (1 - Y_1^{(s_1)}) / (1 - Y_1^{(s_2)}), \end{aligned} \quad (19)$$

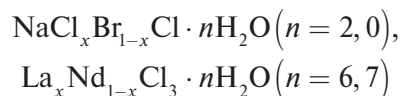
где P_w — парциальное давление растворителя над идеальными равновесными друг с другом сольватированным и десольватированным твердыми растворами. Система (18) элементарно разрешается в явном виде с построением кривой десольватации и кривой сольватации твердых растворов, т.е. зависимостей $P_w(Y_1^{(s_1)})$ и $P_w(Y_1^{(s_2)})$ соответственно:

$$\begin{aligned} P_w &= [(P_w^1)^{\Delta q} Y_1^{(s_1)} + (P_w^2)^{\Delta q} (1 - Y_1^{(s_1)})]^{1/\Delta q}, \\ P_w &= [(P_w^1)^{-\Delta q} Y_1^{(s_2)} + (P_w^2)^{-\Delta q} (1 - Y_1^{(s_2)})]^{-1/\Delta q}. \end{aligned} \quad (20)$$

Ясно, что этот случай не допускает существования асольватропов, т.е. точек с экстремумами P_w .

Диаграммы десольватации неидеальных твердых растворов

Такой тип равновесий твердых растворов также встречается довольно часто, хотя прямых экспериментальных данных о фазовых равновесиях нами в литературе не обнаружено, за исключением вышеупомянутой работы [5]. Рассмотрим, например, твердые растворы



и др. В этом случае условия фазового равновесия сольватированных и десольватированных компонентов кристаллосольватов сводятся к системе двух, в общем случае трансцендентных, уравнений относительно $Y_1^{(s_1)}, Y_1^{(s_2)}$ [7]. Например, для случая регулярных твердых растворов система принимает вид:

$$\begin{aligned} [P_w / P_w^1]^{\Delta q} &= [Y_1^{(s_1)} / Y_1^{(s_2)}] \times \\ &\times \exp \left[\alpha_1^{(s)} (1 - Y_1^{(s_1)})^2 / \alpha_2^{(s)} (1 - Y_1^{(s_2)})^2 \right] \\ [P_w / P_w^2]^{\Delta q} &= [(1 - Y_1^{(s_1)}) / (1 - Y_1^{(s_2)})] \times \\ &\times \exp \left[\alpha_1^{(s)} Y_1^{(s_1)^2} / \alpha_2^{(s)} Y_1^{(s_2)^2} \right], \end{aligned} \quad (21)$$

где $\alpha_1^{(s)}, \alpha_2^{(s)}$ — регулярные параметры неидеальности твердых растворов $C_x C'_{1-x} A \cdot q_1 W$ и $C_y C'_{1-y} A \cdot q_2 W$ соответственно. Решение систем типа (21) возможно только численно, например методом Ньютона (см. работу [9]). В результате могут быть рассчитаны кривые десольватации и кривые сольватации твердых растворов, т.е. зависимости $P_w(Y_1^{(s_1)})$ и $P_w(Y_1^{(s_2)})$ соответственно. Этот случай (в случае неидеальности хотя бы одного из твердых растворов) допускает существование асольватропов — точек с экстремумами P_w . Более того, координату переменной состава, отвечающего асольватропу $Y_1^{(\text{extr})}$, легко выразить в явном виде из системы (21):

$$Y_1^{(\text{extr})} = 1/2 + RT \Delta q \ln(P_w^2 / P_w^1) / (\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)}). \quad (22)$$

Любопытно отметить, что положение асольватропа на диаграмме, согласно уравнению (22), зависит не от регулярных параметров неидеальности каждого из двух растворов, а от их разности $(\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)})$. Если абсолютное значение такой разности относительно мало $\alpha_1^{(s)} - \alpha_2^{(s)} < \epsilon$, то само наличие экстремума $P_w(Y_1^{(s_i)})$ в физически доступной области на диаграмме $0 < Y_1^{(\text{extr})} < 1$ становится практически невероятным. По своему физическому смыслу параметры десольватированного и несольватированного твердых растворов должны быть очень близки: $\alpha_1^{(s)} \sim \alpha_2^{(s)}$ (в частности, если оба идеальны, $\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)} = 0$), поскольку оба этих параметра [12–14] соответствуют энергии взаимобмена $C \rightarrow C'$ в твердых растворах $C_x C'_{1-x} A \cdot q_i W$. Вполне естественно предположить, что энергия такой замены валентных связей (ионных или ковалентных)

должна слабо зависеть от кристаллосольватного окружения остова $C_xC'_{1-x}$. А независимо от числа кристаллосольватных молекул растворителя q_iW , связанного с остовом значительно менее энергоемкими взаимодействиями. Поэтому, например, можно считать, что

$$\alpha^{(s)}[NaCl_xBr_{1-x}Cl \cdot 2H_2O] \sim \alpha^{(s)}[NaCl_xBr_{1-x}Cl].$$

Более того, авторами показано, что такой параметр неидеальности твердых растворов одного валентного типа $MeCl_xBr_{1-x}Cl \cdot nH_2O$ практически не зависит не только от типа сингонии твердого раствора, но и от вида

$$Me = K, NH_4, Na : \alpha^{(s)}[MeCl_xBr_{1-x}Cl \cdot nH_2O] = 3.7 \pm 0.1 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, само наличие асольватропов в системах рассматриваемого типа крайне маловероятно (хотя и возможно, что будет показано

ниже). Так что сама оригинальная постановка задачи Г. Тамманом [5, 6] “о зависимости максимального давления смешанных кристаллов от их концентрации” является, на наш взгляд, в существенной степени умозрительной.

Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов

Экспериментальных данных по фазовым диаграммам такого типа (или субсолидным фрагментам диаграмм плавкости) в бинарных системах сравнительно много, особенно в системах с высокотемпературными равновесиями, и число их исчисляется десятками и сотнями [16–18]. Естественно, что для демонстрации выполнимости аналогов законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома, а также полного изоморфизма фазовых диаграмм разного типа авторы будут пользоваться прямыми экспериментальными данными.

Таблица 1. Термодинамические потенциалы твердых фаз в условиях десольватации твердых растворов при 25°C

Кристаллосольват	ln	$P_w^0, < Hg$	Кристаллосольват	ln	$P_w^0, < Hg$
$PrCl_3 \cdot 7H_2O$	9.74	23.76	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	–5.07	23.76
$PrCl_3 \cdot 6H_2O$	12.00		$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	–4.78	
$NdCl_3 \cdot 7H_2O$	10.91		$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	–4.50	
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	10.44		$CoSO_4 \cdot 6H_2O$	–4.66	
$NaCl \cdot 2H_2O$	3.61		$NaBr \cdot 2H_2O$	4.76	
NaCl	3.65	9.17	NaBr	6.78	9.17
$C_{60} \cdot 20^- C_6H_4(CH_3)_2$	–6.35		$C_{70} \cdot 20^- C_6H_4(CH_3)_2$	–5.84	
C_{60}	–6.17		C_{70}	–5.98	

Таблица 2. Регулярные параметры неидеальности твердых растворов ($\alpha^{(s)}$) при 25°C

Твердый раствор	$\alpha^{(s)}$, кДж/моль	Твердый раствор	$\alpha^{(s)}$, кДж/моль
$Pr_xNd_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$	0.0	$Ni_xCo_{1-x}SO_4 \cdot 6H_2O$	0.0
$Pr_xNd_{1-x}Cl_3 \cdot 7H_2O$	0.0	$Ni_xCo_{1-x}SO_4 \cdot 7H_2O$	0.0
$NaCl_xBr_{1-x}Cl \cdot 2H_2O$	3.7	$NH_4Cl_xBr_{1-x}Cl$ (куб.)	3.8
$NaCl_xBr_{1-x}Cl$	3.7	$NH_4Cl_xBr_{1-x}Cl$ (гранецентр. куб.)	3.7
$KCl_xBr_{1-x}Cl$ (куб.)	3.6	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$	2.1
$KCl_xBr_{1-x}Cl$ (гранецентр. куб.)	3.6	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 20^- C_6H_4(CH_3)_2$	2.1

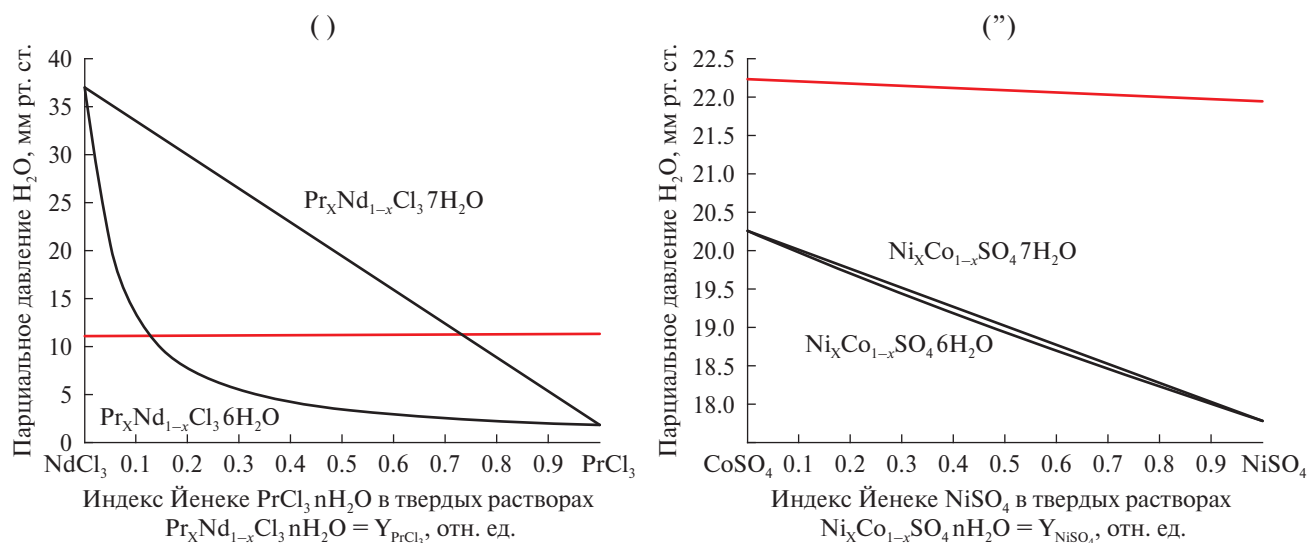


Рис. 1. Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов на примере тройных систем $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (справа) при 25°C . Красным цветом представлена зависимость парциального давления растворителя над насыщенными жидкими растворами (на диаграммах растворимости соответствующих систем)

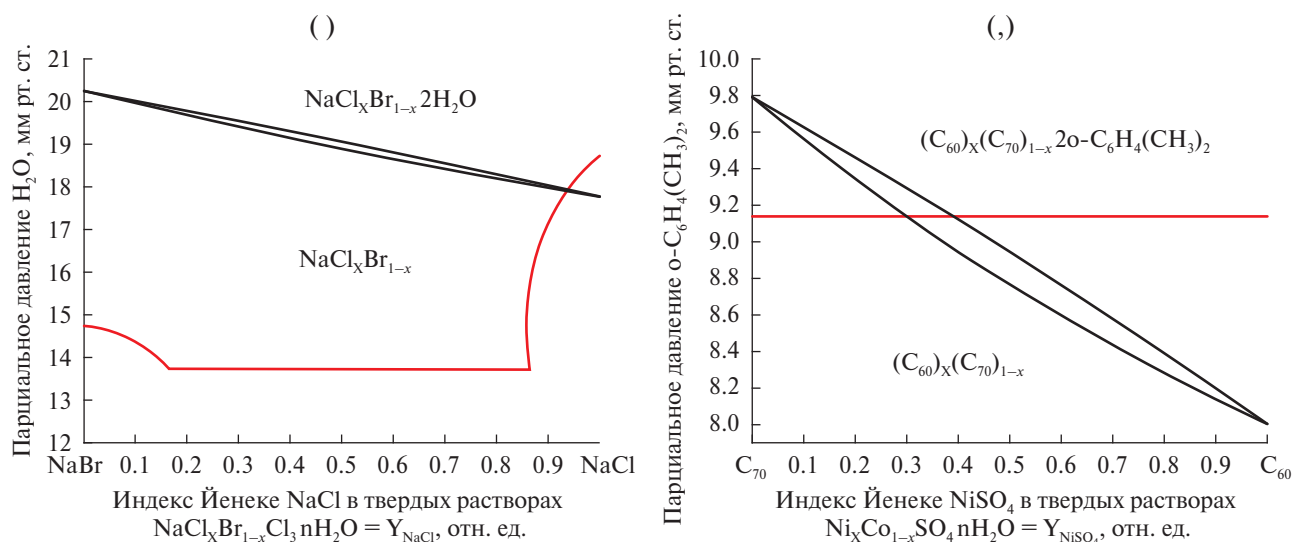


Рис. 2. Диаграммы десольватации неидеальных (регулярных) твердых растворов на примере тройных систем $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl} - \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $(\text{C}_{60})_x(\text{C}_{70})_{1-x} - (\text{C}_{60})_x(\text{C}_{70})_{1-x} \cdot 2o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (справа) при 25°C (черные линии – расчет диаграмм десольватации твердых растворов). Красным цветом представлена зависимость парциального давления растворителя над насыщенными жидкими растворами (на диаграммах растворимости соответствующих систем)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в предыдущих разделах, для расчета диаграмм десольватации твердых растворов (кривой десольватации и сольватации, т.е. зависимостей $P_w(Y_1^{(S_1)})$ и $P_w(Y_1^{(S_2)})$) всегда необходимы данные об упругости диссоциации обоих кристаллосольватов, формирующих растворы ($P_w^i (i = 1, 2)$), и давления пара над чистым растворителем (P_w^0) (уравнения (20), (21)). Для

вычисления значений P_w^i необходимы данные о термодинамических потенциалах обоих кристаллосольватов $\ln \text{ПР}(CA \cdot q_1 W)$ и $\ln \text{ПР}(CA \cdot q_2 W)$ (уравнение (16)). Эти данные вычислены из результатов по растворимости кристаллосольватов [1–3, 19–26] и представлены в табл. 1 для систем, выбранных авторами для демонстрации.

Для расчета диаграмм десольватации неидеальных твердых растворов дополнительно тре-

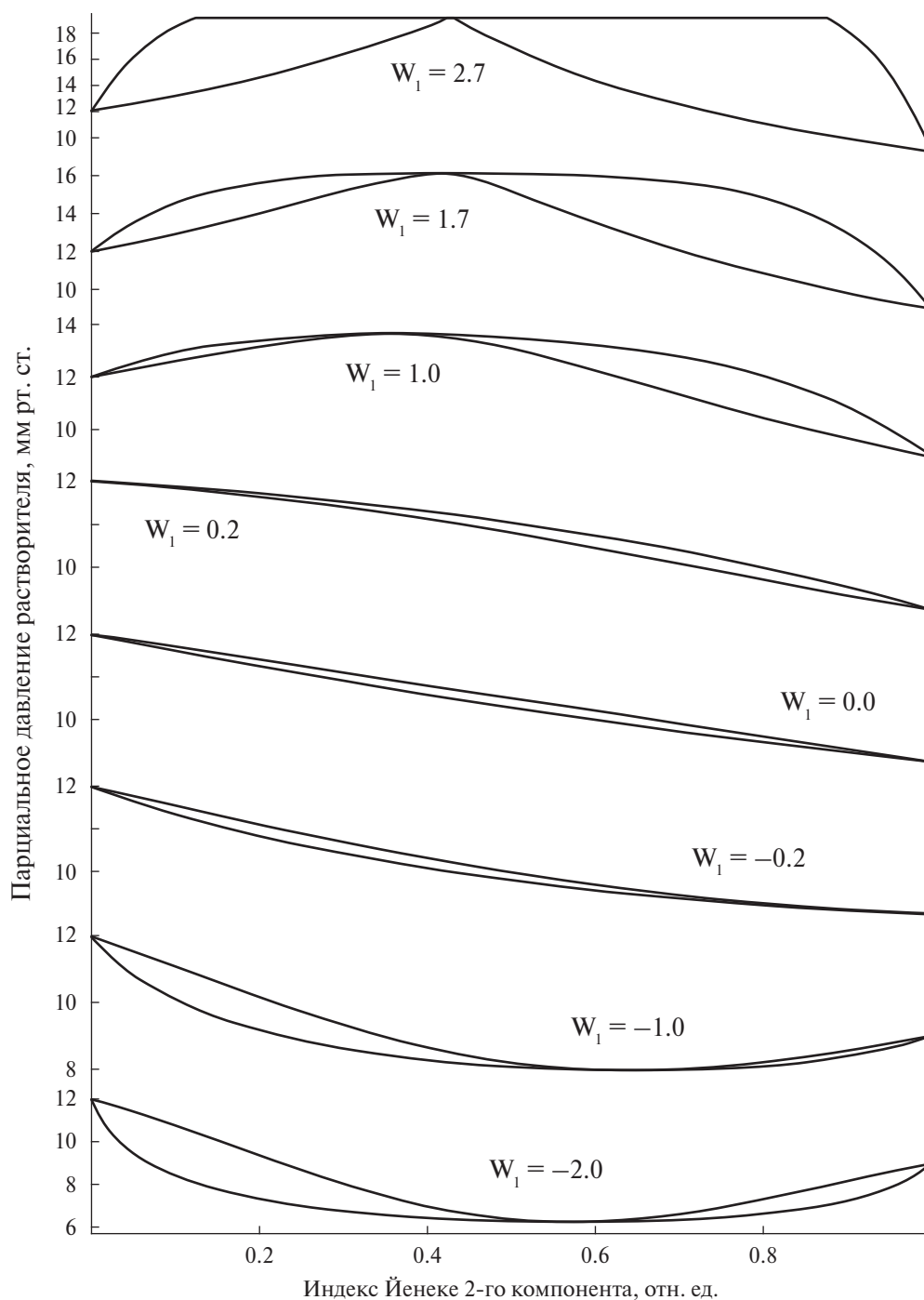


Рис. 3. Эволюция фазовых диаграмм десольватации твердых растворов при условии, что сольватированный твердый раствор регулярен, а десольватированный — идеален (черные линии — расчет диаграмм десольватации твердых растворов). W_1 — приведенный параметр модели регулярного раствора $W_1 = \alpha_2^{(s)} / RT; \alpha_1^{(s)} = 0$.

буются параметры неидеальности твердых растворов (в нашем случае выбраны регулярные параметры $\alpha^{(s)}$), которые представлены в табл. 2 и были вычислены авторами из данных по растворимости.

Диаграммы десольватации идеальных твердых растворов на примере тройных систем $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C представлены на рис. 1.

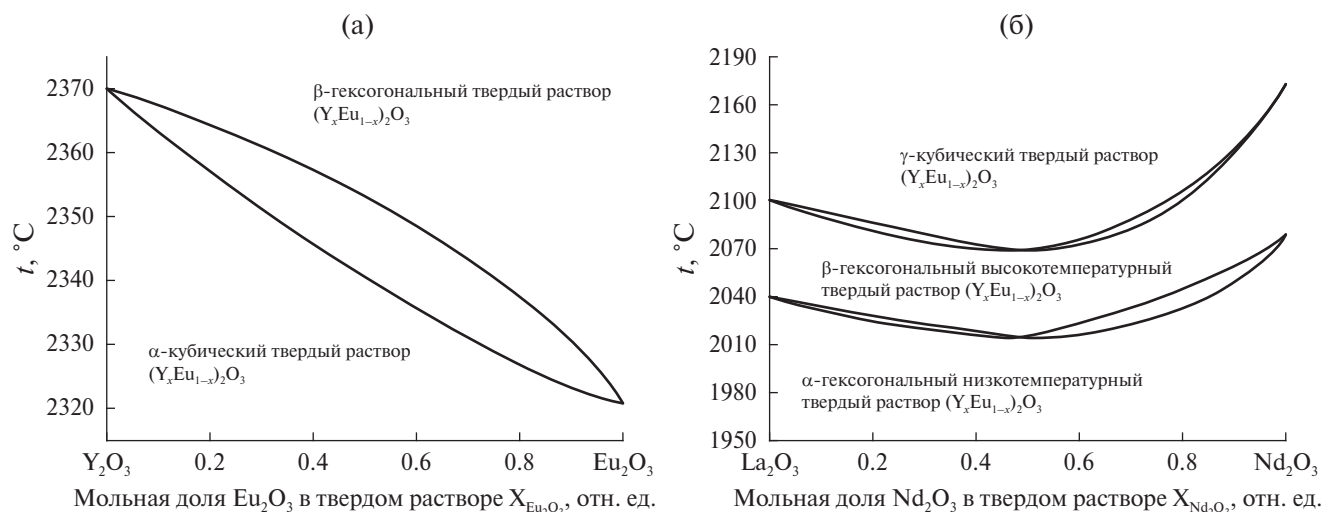
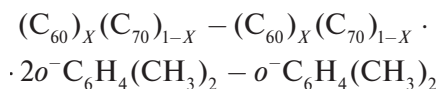


Рис. 4. Диаграммы полиморфных превращений твердых растворов в системах $(Y_xEu_{1-x})_2O_3$ (слева) и $(La_xNd_{1-x})_2O_3$ (справа) (черные линии по равновесиям полиморфных модификаций твердых растворов — экспериментальные данные работ [30–33])

Диаграммы десольватации неидеальных (регулярных) твердых растворов на примере тройных систем



и



при 25°C представлены на рис. 2.

Чтобы продемонстрировать, что существует принципиальная возможность реализации асольватропов на диаграммах рассмотренного типа, на рис. 3 представлена эволюция фазовых диаграмм десольватации твердых растворов при условии, что сольватированный твердый раствор регулярен, а десольватированный — идеален (W_1 — приведенный параметр модели регулярного раствора, $W_1 = \alpha_2^{(s)} / RT$; $\alpha_1^{(s)} = 0, \Delta q = 1$). При этом были выбраны произвольные, но одинаковые для всех диаграмм значения $P_w^1 = 12.0 < Hg$; $P_w^2 = 9.5 < Hg$.

Хорошо видно, что при $W_1 = -2, -1, 1$ отн. ед. в системе реализуется асольватроп, в первых двух случаях — с минимумом P_w , в последнем случае — с максимумом P_w . При значениях $W_1 = 1.7, 2.7$ отн. ед. в системе реализуется расслаивание в фазе неидеального раствора по причине диффузионной неустойчивости последнего [8, 10]. Аналогичные зеркально-симметричные диаграммы десольватации твердых растворов реализуются и при $W_1 = \alpha_1^{(s)} / RT$; $\alpha_2^{(s)} = 0$. Как

хорошо видно из рис. 1–3, все диаграммы полностью согласуются с установленными выше (10.1–10.3) аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

На рис. 4 в качестве примера, доказывающего топологический изоморфизм диаграмм десольватации твердых растворов в тройных системах и диаграмм полиморфных превращений твердых растворов в бинарных системах, представлены

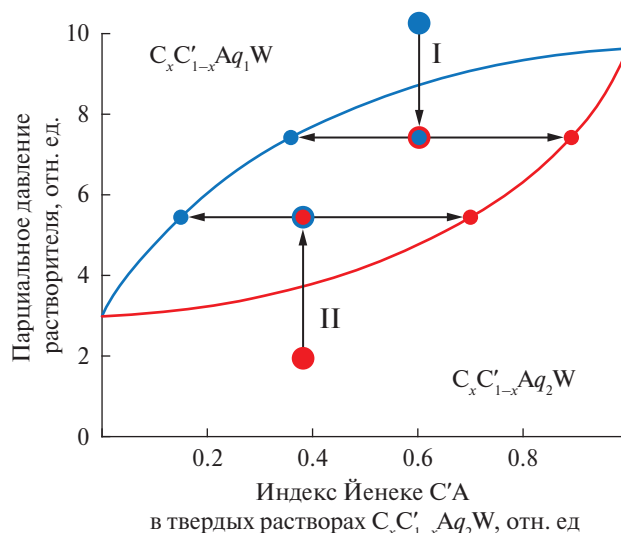


Рис. 5. Схема процессов разделения солевых компонентов в ходе сольватации–десольватации твердых растворов при повышении–понижении парциального давления паров растворителя (голубым цветом представлены составы сольватированного раствора $C_xC'_{1-x} \cdot q_1W$, красным цветом — составы десольватированного раствора $C_xC'_{1-x} \cdot q_2W$ ($q_1 > q_2$)).

две диаграммы: без экстремумов температур сосуществования (T_p) и с точками апотиморфотропов – экстремумами T_p .

Из рис. 4 видно, что представленные диаграммы также полностью согласуются с установленными выше (15.1–15.3) аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

Отдельно остановимся на потенциально реализуемой схеме процессов разделения солевых компонентов в ходе сольватации–десольватации твердых растворов при повышении (процесс II на рис. 5) или понижении (процесс I на рис. 5) парциального давления паров растворителя.

Голубым цветом (кривая десольватации на рис. 5) выделены составы сольватированного раствора $C_x C'_{1-x} \cdot q_1 W$, красным цветом (кривая сольватации на рис. 5) – составы десольватированного раствора $C_x C'_{1-x} \cdot q_2 W$. Сразу отметим, что подобное разделение, насколько известно авторам, ранее не проводили, в отличие от хорошо и давно известных открытых фазовых процессов разделения в ходе реализации равновесий жидкость–пар (политермическая или полибарическая ректификация) или твердое тело–расплав (направленная кристаллизация, зонная плавка или кристаллизационная колонна) [9, 13, 14].

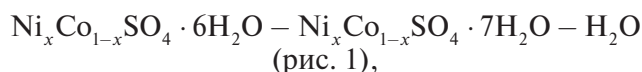
Отметим, что идея кристаллизационной колонны из-за практической сложности, как правило, не реализуется.

В отличие от указанных классических методов разделения компонентов фаз переменного состава, предлагаемый метод обладает рядом специфических характеристик, в целом усложняющих техническую реализацию процесса:

1. Изменение парциального давления пара растворителя в изотермических условиях технически организовать сравнительно просто. Однако сам процесс сольватации твердых растворов при повышении давления, который сопровождается изменением состава как образующегося сольватированного твердого раствора, так и самого десольватированного твердого раствора, происходит по механизму твердофазной диффузии, т.е. требует достаточного времени. Пространственно сольватация может проходить только на поверхности кристаллов, как схематически показано на рис. 5 (путь II). Абсолютно также протекает процесс десольватации твердых растворов при понижении давления (путь I на

рис. 5). В любом случае такие процессы фазового разделения растянуты во времени и в процессе разделения не равновесны по сути.

2. На многих диаграммах, например



и

$$\begin{aligned} & (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} - (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} \cdot \\ & \cdot 2o \quad C_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - o - C_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2, \end{aligned}$$

реализуется сравнительно узкая двухфазная область, когда составы сольватированного и десольватированного твердых растворов достаточно близки (рис. 2). Понятно, что фазовое обогащение в таких системах предлагаемым методом неэффективно. Любопытно, что эффективность разделения предлагаемым методом определяется не свойствами твердых растворов, а разницей в упругости диссоциации их кристаллосольватных компонентов ($P_w^2 \neq P_w^1$). Чем больше их разность, тем эффективнее разделение, см. диаграмму $\text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pr}_x \text{Nd}_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

3. Сама возможность предлагаемого разделения связана с соотношением парциальных давлений над десольватированными твердыми растворами и насыщенными жидкими растворами в тех же системах (на рис. 1, 2 показаны красным цветом), т.е. наложением диаграммы растворимости на диаграмму десольватации твердых растворов. Следует отметить, что диапазон изменения парциальных давлений растворителя над насыщенными жидкими растворами практически всегда несопоставимо меньше, чем над десольватированными твердыми растворами. Если давление пара над жидкими растворами выше, чем над твердыми, например

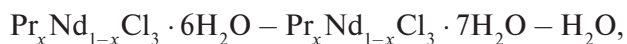


и

$$\begin{aligned} & (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} - (C_{60})_x (C_{70})_{1-x} \cdot \\ & \cdot 2o \quad C_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - o - C_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2, \end{aligned}$$

это никак не ограничивает предлагаемый метод разделения. А если давление пара над жидкими растворами ниже, чем над твердыми, например $\text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} - \text{NaCl}_x \text{Br}_{1-x} \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, такое разделение становится невозможным, так как при давлениях, необходимых для диссоциации

твердых растворов, над твердыми растворами автоматически начнется образование насыщенных жидких растворов за счет изопиестической перекачки растворителя из паровой фазы [27]. В случае, когда давление пара растворителя на обеих диаграммах сопоставимо (диаграммы накладываются друг на друга), например



область низких давлений (ниже красной кривой) доступна для разделения компонентов в ходе процессов сольватации—десольватации, а область высоких давлений (выше красной кривой) для таких процессов недоступна вследствие образования насыщенных растворов (рис. 1).

4. Создать непрерывный цикл разделения компонентов на основе открытых фазовых процессов сольватации—десольватации не представляется возможным (как удастся сделать в случае ректификационной или кристаллизационной колонны [27–39]), можно лишь предложить циклический фазовый процесс по аналогии с зонной плавкой (например, [40, 41]).

5. Рассмотрим алгоритм разделения растворенных компонентов.

5.1. Первый шаг разделения. При проведении первого цикла сольватации (при повышении парциального давления паров растворителя над несольватированным твердым раствором до $P_w^{5.1}$ и выдерживании гетерогенной системы в течение некоторого времени, достаточного для установления равновесия) кристаллы заливаются некоторым объемом растворителя, поверхностный сольватированный слой твердого раствора растворяется, жидкий насыщенный раствор удаляется при фильтрации и сушится. Таким образом, новый твердый раствор будет обогащен компонентом твердого раствора с меньшим давлением пара диссоциации кристаллосольвата.

5.2. Второй шаг разделения. Далее система откачивается и вновь приводится к большему парциальному давлению растворителя $P_w^{5.2} > P_w^{5.1}$. Новый твердый раствор выдерживается в течение некоторого времени, затем снова заливается некоторым объемом растворителя, поверхностный сольватированный слой нового твердого раствора растворяется, далее новый насыщенный раствор удаляется при фильтрации и сушится. Такой твердый раствор будет еще более обогащен компонентом твердого раствора

с меньшим давлением пара диссоциации кристаллосольвата.

5.3. Далее подобный процесс повторяется многократно при повышении парциального давления растворителя $P_w^{5.i+1} > P_w^{5.i}$.

6. При этом все оставшиеся после фильтрации твердые растворы, нерастворенные при добавлении растворителя (обогащенные компонентом твердого раствора с большим давлением пара диссоциации кристаллосольвата), аккумулируются отдельно для последующего обогащения при понижении парциального давления пара растворителя $P_w^{6.2} < P_w^{6.1} \dots P_w^{6.i+1} < P_w^{6.i}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены аналоги трех законов Гиббса—Коновалова (правил Гиббса—Розебома), реализующихся на диаграммах десольватации твердых растворов в тройных системах и диаграммах полиморфного модифицирования твердых растворов в бинарных системах. Доказан топологический изоморфизм этих диаграмм с диаграммами плавкости, диаграммами жидкость—пар в бинарных системах и диаграммами растворимости в тройных системах. Полученные результаты продемонстрированы на примере ряда модельных бинарных и тройных систем. Предложен оригинальный метод разделения солевых компонентов твердых растворов, основанный на процессах десольватации последних.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00064), <https://rscf.ru/project/23-23-00064/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1. Трехкомпонентные системы / Под ред. Пельша А.Д. Л.: Химия, 1973. 1069 с.
2. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы / Под ред. Пельша А.Д. Л.: Химия, 1975. 1063 с.

3. Коган В.Б. и др. Справочник по растворимости. В 3-х томах. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961–1970. Т. 1. 1960 с. Т. 2. 2066 с. Т. 3. 1219 с.
4. Crocer L.S., Varsolon R.J., Mc-Colli J.A. // J. Pharm. Biomed. Anal. 1997. V. 15. № 11. P. 1661. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(96\)01941-3](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(96)01941-3)
5. Hollmann R. // R.Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1901. V. 37. P. 193.
6. Тамман Г. Руководство по гетерогенным равновесиям. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935. 590 с.
7. Rumyantsev A.V., Charykov N.A., Puchkov L.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 6. P. 870.
8. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. 1, 2. 467 с.
9. Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003. 279 с. ISBN: 5-02-024989-0
10. Филиппов В.К., Соколов В.А. // Термодинамика гетерогенных систем и теория поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1988. Т. 8. С. 3.
11. Korjinskiy A.D. Theoretical basis of the analysis of minerals paragenesis. М.: Nauka, 1973. 670 p.
12. Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. С. 410.
13. Baranov A.N., Dzhurtanov B.E., Litvak A.M. et al. // Russ J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. № 5. P. 1020.
14. Baranov A.N., Djurtanov A.A., Litvak A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. № 12. P. 3008.
15. Brunisholz G., Nozari M. // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. № 8. P. 2303. <https://doi.org/10.1002/hlca.19690520812>
16. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Springer-Verlag., 1975.
17. Справочник. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985–1991. Вып. I–V.
18. Байрамова У.Р., Бабанлы К.Н., Машалиева Л.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. С. 1614. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600792>
19. Reardon E.J. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4630.
20. Vielma T. // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2021. V. 72. P. 102230. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102230>
21. Arapov O.V., Aksel'rod B.M., Pronkin A.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 1. P. 33.
22. Майстер И.М., Лонато Л.М., Шевченко А.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 3. С. 446.
23. Coutures J., Rouanet A., Verges L. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 171.
24. Coutures J., Sibieude F., Foes M. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 377.
25. Tueta R., Lejua A.-M. // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 27.
26. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. 420 с.
27. Кескинов В.А., Чарыков Н.А., Блохин А.А. и др. Пат. РФ. № 2 550 891. Оpubл. 20.05.2015.
28. Ibragimova R., Afanasenko V., Kudryavtsev G. et al. // MATEC Web of Conferences. 2019. V. 298. P. 00070. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929800070>
29. Лебедев А.Е., Гуданов И.С., Власов В.В. и др. Ректификационная колонна. Пат. РФ. RU2792004C1. Оpubл. 15.03.2023.
30. Müller M., Becker T., Gastl M. // Foods. 2021. V. 10. P. 1602. <https://doi.org/10.3390/foods10071602>
31. Korotkova T.G., Kas'yanov G.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1051. <https://doi.org/10.1134/s0036024421050186>
32. Hongshen Li, Hongrui Liu, Yufang Li et al. // Energies. 2021. V. 14. P. 2266. <https://doi.org/10.3390/en14082266>
33. Volynets D.A., Chernyshova E.A., Tarasov A.V. // World of petroleum products. 2021. V. 5. P. 50. <https://doi.org/10.32758/2782-3040-2021-0-5-50-53>
34. Golovanchikov A.B., Prokhorenko N.A. // Oil Gas Technol. 2021. V. 135. № 4. P. 46. <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2021-135-4-46-49>
35. Khvostov A.A., Ivanov A.V., Zhuravlev A.A. // Mathematical Methods in Technologies and Technics. 2021. V. 2. P. 16. https://doi.org/10.52348/2712-8873_mmtt_
36. Korzenszky P., Barátossy G., Székely L. et al. // Potravinarstvo Slovak J. Food Sci. 2020. V. 14. P. 1191. <https://doi.org/10.5219/1472>
37. Пэн Дэцян, Ци Хуэминь, Ван Луюо и др. Пат. РФ RU 2 683 757. Оpubл. 01.04.2019.
38. Myasoyedenkov V.M., Shapanbayev B.N. // Fine Chemical Technologies. 2014. V. 9. № 4. P. 34.
39. Van der Ham F., Seckler M., Witkamp G. // Chem. Eng. Process. 2004. V. 43. P. 161. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00018-7)
40. Sharma A.Q., Sandhu S., Kumar V. // Adv. Mater. Res. 2021. V. 1. P. 93. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1160.93>
41. Guo G., Liu G. // Material Design Process. Commun. 2019. V. 2. P. 3484. <https://doi.org/10.1002/mdp2.117>

SOLID-VAPOR EQUILIBRIUM UNDER CONDITIONS OF DESOLVATION OF SOLID SOLUTIONS. TOPOLOGICAL ISOMORPHISM WITH DIAGRAMS OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS OF SOLID SOLUTIONS

N. A. Charykov^{a, b, c}, V. V. Kuznetsov^{c, *}, A. V. Rumyantsev^b, V. A. Keskinov^a, N. A. Kulenova^a,
K. N. Semenov^d, M. V. Charykova^e, V. P. German^b

^aEast Kazakhstan state technical university, Center “Veritas”, Ust-Kamenogorsk, 070000 Kazakhstan

^bSaint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^cElectrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, 197376 Russia

^dPavlov Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 197022 Russia

^eSaint-Petersburg State University, St. Petersburg, 197022 Russia

*e-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

The article provides a proof of analogues of the three Gibbs-Konovalov laws (Gibbs-Rosebom rules) implemented on solid–vapor phase diagrams in ternary systems under conditions of desolvation of solid solutions in the absence of a liquid phase. The topological isomorphism of the diagrams under consideration with diagrams of polymorphic transformations of solid solutions of binary systems is demonstrated, for which analogues of the Gibbs-Konovalov laws are also obtained. The proof is based on the application of generalized Van der Waals differential equations for phase equilibrium shift, written in the metrics of incomplete and full Gibbs potential of solid phases with variable composition. The applicability of the considered analogues is demonstrated by the examples of a number of model systems. Based on the established patterns for solid solution desolvation diagrams, a method for separation and purification of salt components of solid solutions is proposed.

Keywords: topological isomorphism, solid solutions desolvation

УДК 546.66

СМЕШАННЫЕ ЛАКТАТЫ ИТТРИЯ И ДИСПРОЗИЯ КАК ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ЗА СЧЕТ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2024 г. М. В. Голикова^а, А. Д. Япрынтцев^{а, *}, М. А. Теплоногова^{а, b}, К. А. Бабешкин^а,
Н. Н. Ефимов^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, b}

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

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 02.06.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Впервые получены молекулярные твердые растворы лактатов иттрия и диспрозия состава $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$, где $x = 0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8$ и 1 , которые можно рассматривать как первые твердые растворы координационных соединений РЗЭ, образованных за счет водородных связей. Полученные соединения проанализированы с помощью комплекса физико-химических методов, включая РФА, РСМА, ИК- и КР-спектроскопию. Показано, что объем элементарной ячейки твердых растворов линейным образом зависит от их катионного состава. Установлено, что при изменении катионного состава твердых растворов наблюдается монотонный сдвиг положения линий в КР-спектрах, соответствующих колебаниям связей $Ln-O$ ($151-158\text{ см}^{-1}$). Показано, что полученные соединения могут являться мономолекулярными магнетиками с барьером перемагничивания до 108 К.

Ключевые слова: мономолекулярные магнетики, лактаты РЗЭ, твердые растворы, координационные полимеры

DOI: 10.31857/S0044457X24100057, EDN: JISZZV

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы — однофазные вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрация которых может быть изменена без нарушения однородности (фазы переменного состава), — являются основой для создания функциональных материалов с заданными оптическими, полупроводниковыми и другими практически важными свойствами [1–6]. В последние годы возник интерес к твердым растворам (смешанным кристаллам или сокристаллам) на основе органических и координационных соединений, включая молекулярные кристаллы [7, 8] и металл-органические полимеры (МОП) [9, 10]. Конструирование таких твердых растворов становится одним из важных подходов при создании новых веществ и материалов для фармацевтического [11], каталитического [9] и оптического применения [10].

В качестве структурной единицы молекулярных кристаллов можно рассматривать отдельные молекулы, например органические [12], или молекулярные металлокомплексы, как моноядерные [13, 14], так и полиядерные (кластерные) [15, 16]. Такие структурные единицы играют роль строительных блоков, способных к обратимому формированию супрамолекулярных структур [17], за счет водородных связей, $\pi-\pi$ -стекинга или ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Кристаллические соединения, полученные сборкой молекулярных комплексов металлов за счет водородных связей, выделяют в отдельный класс веществ, называемых металлорганическими каркасами, образованными за счет водородных связей (МОК-ВС) [18]. По структуре и свойствам МОК-ВС являются аналогами металлорганических полимеров [19], но образуются, как правило, в более мягких условиях

и обладают лучшей растворимостью, поскольку состоят фактически из отдельных молекул. С материаловедческой точки зрения МОК-ВС привлекательны сочетанием высокого содержания микропор и функциональных свойств, присущих молекулярным комплексам, что позволяет создавать на их основе системы разделения газов, сенсоры и оптические устройства [18].

Направленное конструирование молекулярных кристаллов, в том числе МОК-ВС, с заданной структурой представляет собой достаточно сложную задачу из-за высокой вариативности способов упаковки молекулярных комплексов, имеющих, как правило, сложную форму и большой размер, а также из-за лабильности водородных связей [18]. Данные факторы играют значительную роль для координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в связи с высокими значениями координационных чисел, присущих катионам РЗЭ [20]. В то же время совокупность физико-химических свойств РЗЭ делает такие соединения особо привлекательными из-за возможности создания на их основе функциональных материалов с уникальными функциональными характеристиками, включая полифункциональные материалы.

Одним из путей к созданию функциональных материалов на основе металлорганических каркасов является конструирование гетерометаллических соединений, включая твердые растворы [16, 21, 22]. В частности, гетерометаллические МОК-ВС и МОП на основе *d*- и *f*-металлов показали перспективность для создания оптических, сенсорных и магнитных устройств, продемонстрировали необычные каталитические свойства [9, 23, 24]. Так, авторы [25] синтезировали молекулярный твердый раствор двух кластерных соединений: $\text{Eu}_2\text{Ti}_4\text{—NOF}$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_3\text{Cd—NOF}$, показавший высокую эффективность в фотокаталитическом разложении воды. На основе твердых растворов МОП РЗЭ предложены новые люминесцентные материалы [9]. Металлорганические полимеры, содержащие катионы Eu^{3+} и Tb^{3+} , являются одними из наиболее эффективных люминесцентных датчиков температуры и хемосенсоров [26, 27].

С точки зрения создания МОК-ВС на основе координационных соединений РЗЭ наиболее привлекательными являются карбоксилатные комплексы [28]. Карбоксильные лиганды спо-

собны к координации металлоцентров различными способами (моно- и бидентатная, мостиковая координация), а также к образованию прочных водородных связей. Особенно склонны к образованию водородных связей между отдельными металлокомплексами соединения, содержащие amino- и гидроксикарбоксилатные лиганды, в том числе α -гидроксикарбоксилаты [29]. В то же время примеры МОК-ВС, образованных α -гидроксикарбоксилатами РЗЭ, достаточно ограничены.

Недавно была впервые решена структура кристаллических лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb—Lu}$) [29, 30], строение которых позволяет отнести их к двумерным МОК-ВС. В этих соединениях координационное окружение центрального атома образовано тремя η^2 -координированными лактат-анионами и двумя молекулами воды ($\text{KЧ} = 8$). Атомы водорода α -гидроксильных групп и молекул воды участвуют в образовании водородных связей, связывающих молекулярные комплексы РЗЭ в слои.

В настоящей работе молекулярные кристаллы мооядерных лактатов РЗЭ предложено использовать в качестве основы для создания твердых растворов МОК-ВС с заданными люминесцентными и магнитными характеристиками [31, 32]. Особый интерес представляло создание твердых растворов на основе лактатов иттрия и диспрозия $\text{Y}_{x-1}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так как координационные полимеры и молекулярные соединения диспрозия обладают свойствами мономолекулярных магнитов, важных с точки зрения создания устройств спиновой электроники [33–35].

Несмотря на нахождение магнитных центров в координационных соединениях диспрозия на достаточно большом расстоянии ($>5 \text{ \AA}$), вопрос о наличии обменного взаимодействия между ними остается открытым. Дополнительного увеличения расстояния между магнитными центрами можно достичь путем получения разбавленных твердых растворов [36], например на основе МОП иттрия и диспрозия [37].

К настоящему времени влияние диамагнитного разбавления на магнитные свойства координационных соединений диспрозия в составе молекулярных МОК-ВС не рассматривалось, соответствующие твердые растворы мооядерных МОК-ВС не получали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9 %, Ланхит), $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч., Новосибирский завод редких металлов), гексаметиленetetрамин (ГМТА, 99+%, Alfa Aesar) и L-молочную кислоту (80 %-ный водный раствор, Sigma Aldrich). Для приготовления растворов использовали деионизованную воду.

Синтез смешанных лактатов $P3Э [Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ проводили по следующей методике: 60 мл водного раствора смеси хлоридов $P3Э$ (суммарная концентрация катионов $P3Э$ 1.7×10^{-2} моль/л, мольные соотношения $Dy/Y = 0.01, 0.1, 0.5, 0.8$), L-молочной кислоты (8.5×10^{-2} моль/л) и ГМТА (2.4×10^{-2} моль/л) помещали в стеклянный автоклав емкостью 120 мл и нагревали при $70^\circ C$ в течение 24 ч. В результате были получены игольчатые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при $50^\circ C$ в течение суток. По аналогичной методике были получены индивидуальные лактаты $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ и $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$.

Для определения растворимости $[Ln(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ ($Ln = Y, Dy$) в пластиковый стакан, содержащий 10 мл деионизованной воды, добавляли кристаллы $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ ($m = 0.0300$ г) или $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ ($m = 0.0312$ г). Стакан закрывали и оставляли на 7 сут при температуре $25^\circ C$, после чего из раствора отбирали пробы, фильтровали с помощью фильтров CHROMAFIL Xtra PTFE-20/13 (размер пор 0.2 мкм). Концентрацию Ln^{3+} определяли спектрофотометрически (СФ-2000, ОКБ "Спектр", Россия) с помощью индикатора Арсеназо III на длине волны $\lambda = 654$ нм [38]. Предварительно растворением в 500 мл воды 28 г NaOH, 60 мл муравьиной кислоты и доведением объема полученного раствора до 1 л готовили формиатный буфер. Раствор Арсеназо III готовили растворением навески 50 мг индикатора в 100 мл воды. Калибровочный раствор YCl_3 или $DyCl_3$ (0.1000 М) готовили растворением 1.1291 г Y_2O_3 или 1.8635 г Dy_2O_3 (предварительно прокаленных при температуре $900^\circ C$ в течение 5 ч) в 5 мл концентрированной соляной кислоты (1 : 1) при нагревании и последующем разбавлении водой до 50 мл. Для приготовления аналитической пробы смесь 500 мкл раствора Арсеназо III, 200 мкл формиатного буферного раствора и 1 мл

иттрий- или диспрозийсодержащего раствора ($[Ln^{3+}] = 1 \times 10^{-5} - 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л) доводили до 10 мл деионизованной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в диапазоне углов 2θ $4^\circ - 55^\circ$ с шагом 0.02° и накоплением не менее 0.5 с/шаг. Параметры элементарной ячейки уточняли по методу Ле Бейля с использованием программного обеспечения (ПО) TOPAS 4.2. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Люмэкс) с алмазной приставкой НПВО Specac в диапазоне $400 - 4000$ cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} и в диапазоне $800 - 1200$ cm^{-1} с разрешением 0.25 cm^{-1} . Рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили на растровом электронном микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), снабженном системой энергодисперсионного микроанализа X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на микроскопе Confotec NR500 (SOL Instruments) с лазерным возбуждением 785 нм через объектив $20\times$ (числовая апертура $NA = 0.45$) при мощности лазера ~ 2 мВт. Спектральное разрешение составляло ~ 0.7 cm^{-1} , размер светового пятна 1.4–1.7 мкм). Для определения положения максимумов полос в спектрах КР проводили деконволюцию спектров псевдофункциями Фокта с использованием ПО Fityk.

Магнитное поведение комплексов $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ ($x = 0.01, 0.1, 1$) изучали методами статической и динамической магнитной восприимчивости на магнитометре PPMS-9 (QuantumDesign) в температурном диапазоне 2–300 К с использованием постоянного магнитного поля до 5000 Э. Для исследования динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля напряженностью 5, 3 и 1 Э в диапазонах частот переменного поля 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц соответственно. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запечатанных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в минеральном масле [39]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом как диамагнитного вклада самого образца, оцененного по константе Паскаля, так и диамагнитного вклада минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермальной обработки смеси растворов хлоридов РЗЭ (Y, Dy), ГМТА и L-молочной кислоты во всех случаях формировались сростки нитевидных кристаллов. На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы промытых, высушенных и перетертых кристаллических продуктов. Все полученные дифрактограммы идентичны и индиферентны в пр. гр. $P2_1$, соответствующей симметрии структуры $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ [29]. Идентичность полученных рентгенограмм косвенно указывает на формирование изоструктурных однофазных твердых растворов.

Важным фактором, обеспечивающим возможность формирования твердых растворов из водных растворов, является различие в растворимости индивидуальных компонентов. Значительные различия в растворимости могут привести к сильным отклонениям номинальных составов соединений от реальных значений [40]. В полученных нами образцах $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$, по данным РСМА (табл. 1), наблюдалось повышенное содержания диспрозия, что может указывать на меньшую растворимость в воде лактата диспрозия по сравнению с лактатом иттрия. Для установления возможной причины отклонения состава твердого раствора от номинального была определена растворимость компонентов, индивидуальных $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ и $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$.

Таблица 1. Данные РСМА для лактатов иттрия-диспрозия состава $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$

Y : Dy	Содержание диспрозия (x)	
	номинальное	по данным РСМА
99 : 1	0.01	0.011 ± 0.001
90 : 10	0.1	0.113 ± 0.006
50 : 50	0.5	0.525 ± 0.005
20 : 80	0.8	0.830 ± 0.007

Растворимость $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ при 25°C определена как $(0.189 \pm 0.008 \text{ г})/100 \text{ г}$ воды, а $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ – $(0.248 \pm 0.009 \text{ г})/100 \text{ г}$ воды. Полученные значения близки к растворимости при 20°C трехводных лактатов РЗЭ состава $Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_3$ (0.13 г/100 г) и $Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_3$ (0.17 г/100), определенной ранее [41]. Пересчет экспериментально полученных значений растворимости дигидратов лактатов РЗЭ в концентрацию ионов Ln^{3+} для насыщенных водных растворов при 25°C дает следующие значения: $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2] = 0.0049 \pm 0.0002 \text{ моль/л}$, $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2] = 0.0052 \pm 0.0002 \text{ моль/л}$, т.е. концентрации насыщенных растворов совпадают в пределах погрешности. Таким образом, отклонения реального состава образцов $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ от номинальных значений обусловлены систематическими ошибками (вероятнее всего, ошибкой метода РСМА), а не разницей в растворимости $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ и $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$.

Подтверждением образования твердых растворов неорганических соединений является

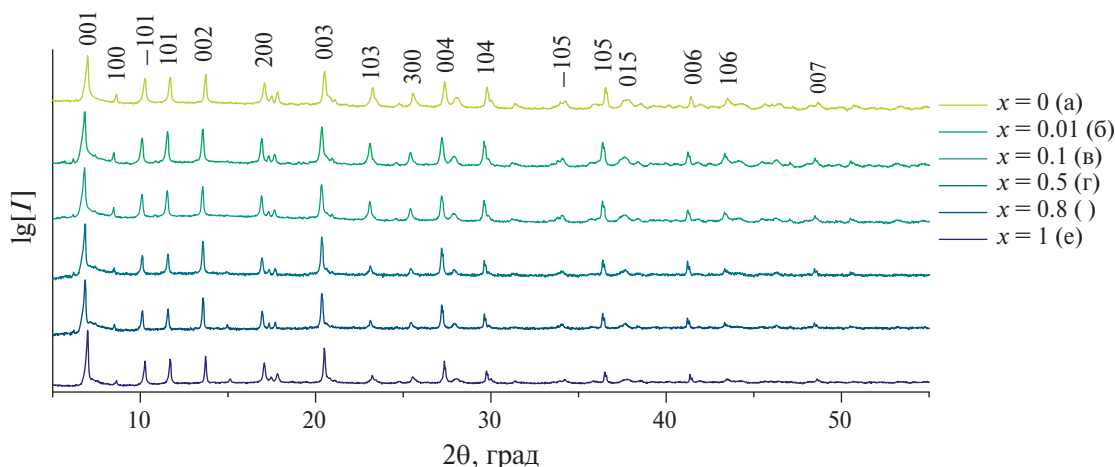


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов, полученных гидротермальной обработкой (70°C, 24 ч) смеси растворов ГМТА, L-молочной кислоты и хлоридов иттрия/диспрозия в различном соотношении: а – в отсутствие хлорида диспрозия, б – Y : Dy = 99 : 1, в – Y : Dy = 90 : 10, г – Y : Dy = 50 : 50, д – Y : Dy = 20 : 80, е – в отсутствие хлорида иттрия.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки лактатов иттрия-диспрозия состава $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$

Y : Dy	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V, Å ³
100 : 0	10.674(3)	5.7490(9)	13.2950(9)	98.064(10)	807.82(8)
99 : 1	10.670(7)	5.752(3)	13.290(6)	97.940(11)	807.98(10)
90 : 10	10.675(3)	5.751(1)	13.2990(13)	98.071(5)	808.31(9)
50 : 50	10.681(2)	5.7518(15)	13.301(2)	98.057(12)	809.10(5)
20 : 80	10.683(3)	5.753(2)	13.306(3)	98.022(17)	809.87(15)
0 : 100	10.686(1)	5.7559(9)	13.3075(7)	98.025(5)	810.47(17)

линейная зависимость между параметрами элементарной ячейки (ее объема) от состава [42]. Для МОК-ВС такие зависимости строят очень редко из-за трудностей при уточнении параметров элементарной ячейки для низкосимметричных систем, характеризующихся высокими значениями объема элементарной ячейки. Для твердых растворов МОК-ВС известны как линейные зависимости объема элементарной ячейки от состава [22, 43–46], так и положительные [47] или отрицательные отклонения от линейной зависимости [48, 49]. Наиболее часто факт образования твердых растворов доказывают косвенными или неадекватными методами (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ, растровая просвечивающая электронная микроскопия) [9, 27, 50, 51]. В редких случаях уточняют структуру ближайшего окружения металлоцентров методами EXAFS [9, 52].

Изоструктурность полученных соединений и образование ряда твердых растворов состава $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ были показаны путем уточнения параметров элементарных ячеек методом Ле Бейля (пр. гр. $P2_1$). Результаты уточнения представлены в табл. 2.

На рис. 2, S1 приведены зависимости уточненных параметров элементарной ячейки $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ от катионного состава. Все полученные зависимости близки к линейным, при этом наибольшее значение коэффициента корреляции демонстрируют зависимости для объемов элементарной ячейки. Объем элементарной ячейки $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ линейно увеличивается с содержанием диспрозия, что указывает на равномерное расширение структуры МОК-ВС за счет замены катионов иттрия ($r(Y^{3+}) = 1.02$ Å для КЧ = 8) на более крупные катионы диспрозия ($r(Dy^{3+}) = 1.03$ Å для КЧ = 8) [53]. Полученные результаты подтвер-

ждают образование твердых растворов состава $[Y_{x-1}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$.

Методы КР- и ИК-спектроскопии широко используются для получения информации о составе и структуре координационных [9, 30, 54–57] и оксидных соединений РЗЭ [58–60]. Кроме того, эти взаимодополняющие методы позволяют подтвердить изоструктурность соединений вдоль ряда РЗЭ [54], в том числе для рядов твердых растворов [58, 59]. Использование комплементарных способов подтверждения формирования твердых растворов особенно важно для систем, уточнение параметров решетки которых не удастся провести с достаточной точностью [61]. Отметим, что данные КР- и ИК-спектроскопии могут представлять особую ценность при анализе твердых растворов катионов с очень близкими ионными радиусами (например, иттрия и диспрозия), но разной атомной массой ($A_r(Y^{3+}) = 88.9$ а.е.м., $A_r(Dy^{3+}) = 162.5$ а.е.м.), поскольку масса катионов оказывает существен-

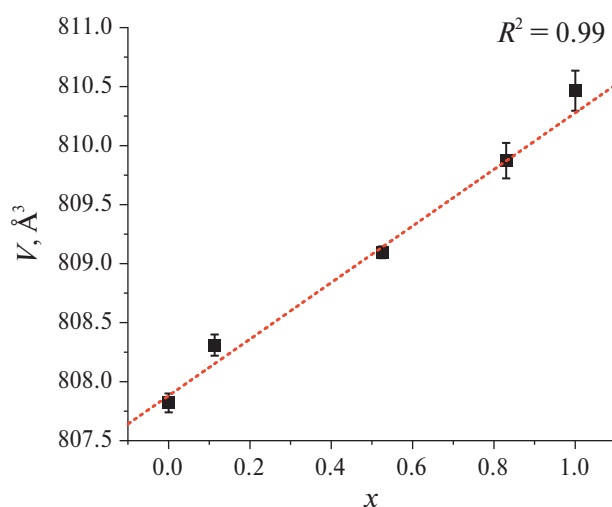


Рис. 2. Зависимость от катионного состава объема элементарной ячейки лактатов РЗЭ $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$, полученных гидротермальной обработкой (70°C, 24 ч) смеси растворов ГМТА, L-молочной кислоты и хлоридов иттрия/диспрозия в различном соотношении.

ное влияние на значения силовых констант связей и тем самым на положение соответствующих спектральных полос.

ИК-спектры полученных индивидуальных и смешанных лактатов иттрия и диспрозия (рис. 3а) идентичны и совпадают с результатами анализа кристаллических лактатов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$) [30]. В области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных ОН-колебаний, включая колебания молекул кристаллизационной воды ($\sim 3420\text{ см}^{-1}$) и α -гидроксильных групп ($\sim 3200\text{ см}^{-1}$). При 3000 см^{-1} расположены малоинтенсивные полосы валентных СН-колебаний лактат-аниона.

В диапазоне $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются характеристические полосы колебаний лактат-аниона [62–64], среди которых можно выделить полосы колебаний с участием атомов карбоксильной группы ($\sim 1590, 1415$ и 865 см^{-1}), α -гидроксильной (~ 1270 и 1125 см^{-1}) и метильной ($\sim 1475, 1320, 1050$ и 934 см^{-1}) групп. В диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются составные полосы поглощения.

Ранее было показано, что в ряду кристаллических лактатов Tb–Lu в зависимости от атомного номера РЗЭ наблюдается закономерное смещение (на $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$) положения полос деформационных колебаний карбоксильной группы

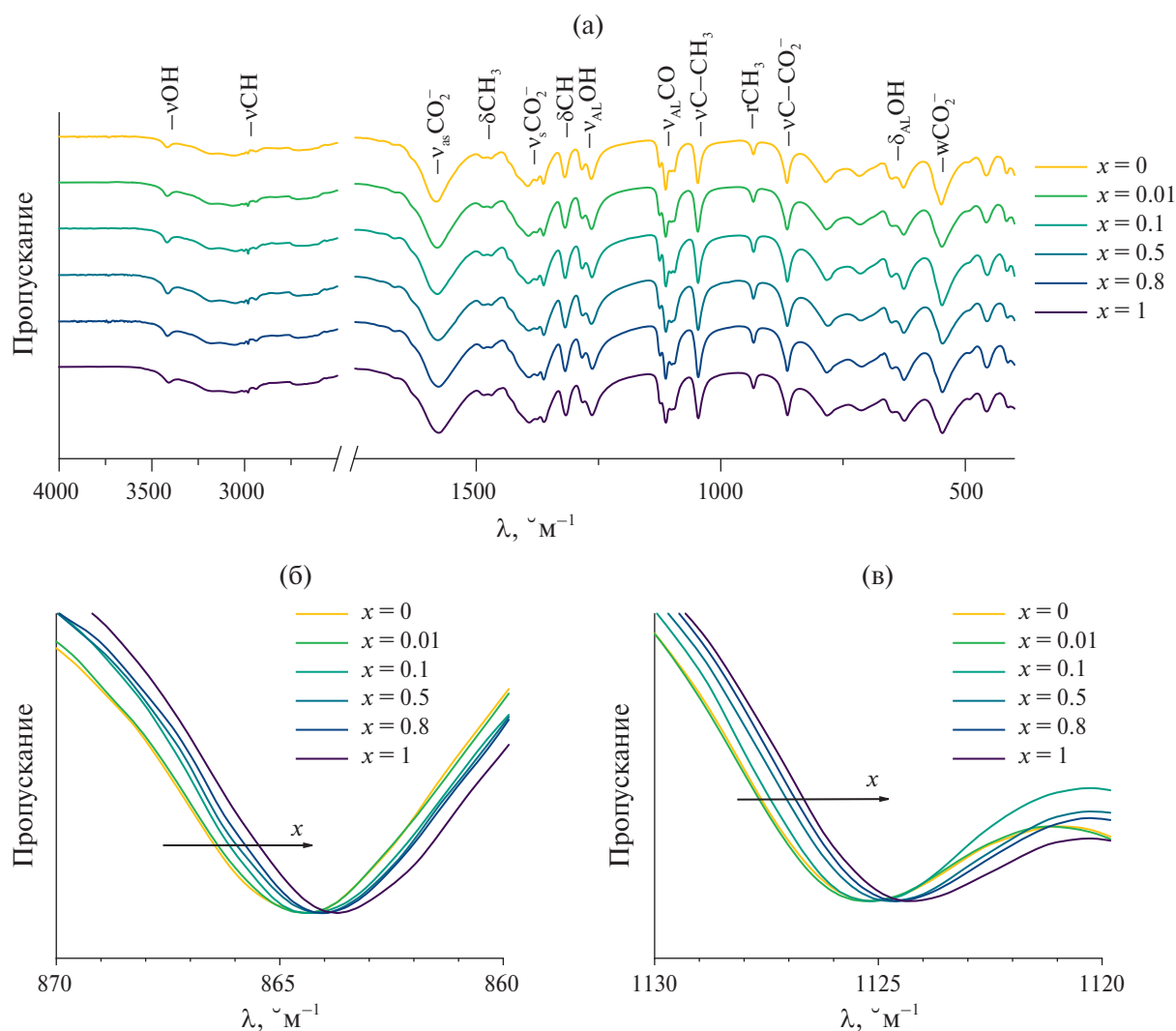


Рис. 3. Обзорные ИК-спектры твердых растворов кристаллических лактатов РЗЭ состава $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а): $x = 0, x = 0.01, x = 0.1, x = 0.5, x = 0.8, x = 1$. Фрагменты ИК-спектров твердых растворов кристаллических лактатов иттрия и диспрозия в диапазонах: $870\text{--}860\text{ см}^{-1}$ (б) и $1130\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ (в). Обозначения: ν – валентные колебания, as – асимметричные колебания, s – симметричные колебания, δ – деформационные колебания, AL – колебания гидроксильной группы лактата, g – маятниковые колебания, w – верные колебания.

(δCOO^- , 865 см^{-1}) и валентных C—O-колебаний α -гидроксильной группы ($\nu_{\text{AL}}\text{CO}$, 1125 см^{-1}) [30]. Анализ экспериментальных данных, полученных в этой работе, также указывает на некоторое различие (на $\sim 0.7\text{ см}^{-1}$) в положении этих полос для лактатов иттрия и диспрозия (рис. 3б, 3в), однако это различие сопоставимо с разрешающей способностью ИК-спектрометра (0.25 см^{-1}), что не позволяет судить о его достоверности.

На рис. 4а приведены КР-спектры ряда твердых растворов $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. За исключением низкочастотного диапазона ($100\text{--}300\text{ см}^{-1}$), спектры практически идентич-

ны. В области $300\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ активны колебания лактат-аниона, в том числе $\delta_{\text{AL}}\text{OH}$, $\nu_{\text{AL}}\text{CO}$, $\nu\text{C}\text{--}\text{CO}_2^-$, δCH и др. [64]. Поскольку в литературе отсутствуют данные о характеристиках КР-спектров лактатов РЗЭ, отнесение частот (табл. 3) выполнено с учетом спектроскопических характеристик лактата натрия [64], формиатов [54–56], ацетатов [57] и оксидов РЗЭ [58–60]. В области малых значений рамановского сдвига ($100\text{--}300\text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний Ln—O [54, 58], торсионных колебаний лиганда [54, 64], колебания кристаллической решетки [54], а также комбинации (сумма или разность)

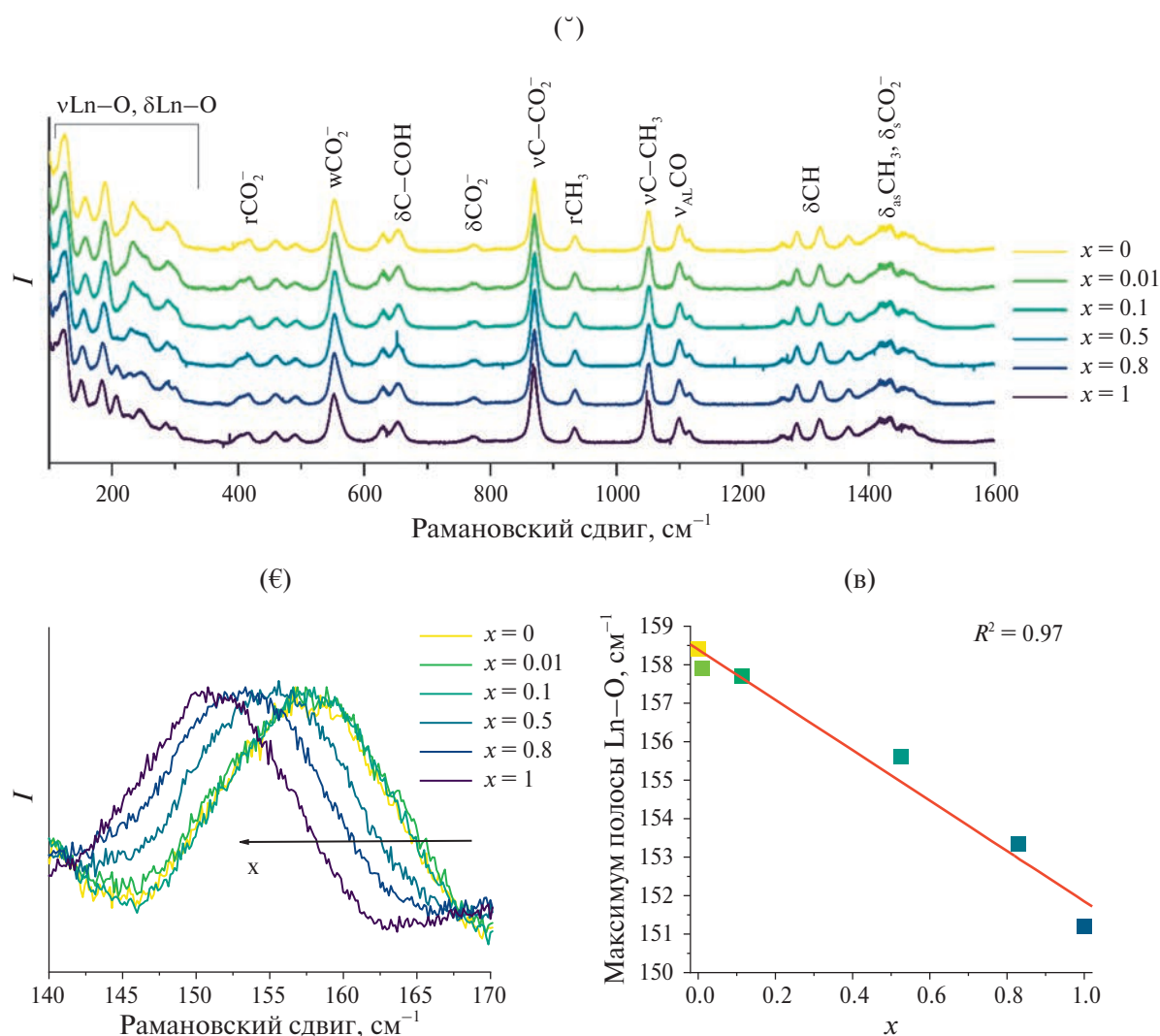


Рис. 4. Обзорные КР-спектры твердых растворов кристаллических лактатов РЗЭ состава $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а): $x = 0$, $x = 0.01$, $x = 0.1$, $x = 0.5$, $x = 0.8$, $x = 1$. Фрагмент КР-спектров кристаллических лактатов иттрия и диспрозия в диапазоне $140\text{--}170\text{ см}^{-1}$ (б). Линейная аппроксимация положения максимума полосы в диапазоне $150\text{--}160\text{ см}^{-1}$ (предположительно, мода колебаний Ln—O) (в). Обозначения: ν — валентные колебания, as — асимметричные колебания, s — симметричные колебания, δ — деформационные колебания, AL — колебания гидроксильной группы лактата, γ — маятниковые колебания, w — веерные колебания.

различных низкочастотных и высокочастотных колебаний [54].

Различия в КР-спектрах полученных соединений наблюдаются в области 100–300 см⁻¹

и проявляются в положении (табл. 3) и интенсивности полос колебательных мод (рис. S2).

Указанная область является сверхчувствительной к окружению центрального атома в координ-

Таблица 3. Положения максимума, максимальное различие в положениях максимума (Δx) и отнесение полос в спектрах КР для кристаллических лактатов иттрия-диспрозия $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ различного состава. Обозначения: ν – валентные колебания, as – асимметричные колебания, s – симметричные колебания, δ – деформационные колебания, AL – колебания гидроксильной группы лактат-аниона, r – маятниковые колебания, ρ – крутильные колебания, t – торсионные колебания.

x						Δx	Отнесение полосы	Ссылка
1	0.8	0.5	0.1	0.01	0			
1470.0	1470.3	1470.8	1471.3	1470.3	1470.6	1.3	$\delta_{as} CH$ $\nu_{as} CO_2^- + \rho CH_3 +$ $\nu C-C$	[64] [57]
1453.9	1456.2	1456.1	1455.8	1454.9	1455.1	2.2	$\delta_{as} CH_3$	[64]
1434.7	1435.0	1435.2	1435.3	1435.0	1435.0	0.6	$\delta_{as} CH_3 + \nu_{as} CO_2^- +$ ρCH_3	[57]
1420.2	1419.8	1420.2	1421.2	1420.6	1420.8	1.4	$\delta_s CO_2^-$	[64]
1367.3	1367.6	1367.8	1368.1	1367.6	1367.6	0.8	$\delta_s CH_3$	[64]
1322.3	1322.8	1322.9	1323.0	1322.7	1322.8	0.7	δCH	[64]
1285.8	1286.3	1286.6	1286.9	1286.1	1286.4	1.1	δCH	[64]
1262.8	1263.0	1264.1	1264.0	1263.0	1263.0	1.3	$\delta_{AL} OH$	[64]
1115.3	1116.0	1116.1	1116.4	1115.7	1115.7	1.1	rCH, $\nu_{AL} CO$	[64]
1098.8	1099.3	1099.5	1099.8	1099.2	1099.4	1.0	$\nu_{AL} CO$	[64]
1050.0	1050.6	1050.7	1051.0	1050.8	1050.5	1.0	$\nu C-CH_3$ $\rho CH_3 + \nu_s CO_2^-$	[64] [57]
933.8	934.3	934.6	934.8	934.5	934.4	0.9	rCH ₃	[64]
869.3	869.9	870.1	870.3	870.1	870.0	1.0	$\nu C-CO_2^-$	[64]
772.7	773.3	773.6	773.9	773.6	773.6	1.2	δCO_2^-	[55, 64]
653.4	654.0	653.9	654.4	654.2	653.9	1.0	$\delta C-COH$	[64]
628.5	629.1	629.2	629.5	629.3	629.1	1.0		
553.2	554.0	554.1	554.5	554.2	553.9	1.2	$w CO_2^-$ $\rho (H_2O)$	[64] [55]
490.3	491.1	491.5	492.2	491.3	491.5	1.9		
458.8	459.8	459.9	460.0	460.3	459.9	1.5	$\nu LnO + \rho CO_2^- +$ $\delta LnOC$	[57]
416.7	417.3	417.5	418.5	418.4	418.0	1.8	rCO ₂ ⁻	[64]
404.1	405.1	405.0	405.5	404.9	405.2	1.4		
301.3	301.9	302.6	302.3	304.4	303.6	3.1	νLnO	[54]
285.7	287.0	288.4	288.5	290.7	290.6	5.0	tCCC	[64]
244.4	248.5	252.8	254.1	253.0	252.3	9.7	Кристаллическая решетка	[54]
221.8	225.4	230.6	232.8	232.6	232.5	11.1	$\nu LnO + \delta LnO_2$ Кристаллическая решетка	[57] [54]
207.1	208.2	210.0	215.1	214.2	214.2	8.0	νLnO Кристаллическая решетка	[55] [54]
184.0	185.7	187.1	189.1	188.7	188.7	5.0	»	[54]
151.0	153.3	155.2	157.8	158.0	157.8	6.9	» δLnO_3 LnOC	[54] [65] [56]
125.6	126.0	127.9	128.7	127.3	127.6	3.1	δLnO_2 (гидр.)	[57]
110.3	110.5	110.1	110.3	110.1	110.2	0.4	$\delta (LnO_8)$	[55]

национных соединениях РЗЭ, поскольку в ней проявляются моды колебаний связей $\text{Ln}-\text{O}$, поляризуемость и силовые константы которых определяются в том числе массой и размером катиона РЗЭ. Так, для формиатов РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{HCOO})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ and Y) в области $100\text{--}350\text{ см}^{-1}$ наблюдается обратно пропорциональная зависимость положения полос от объема элементарной ячейки (различия достигают 50 см^{-1}) [54]. Положение полос в этом диапазоне чувствительно и к легированию. Так, легирование оксида иттрия катионами Dy^{3+} приводит к сдвигу положения характеристических оптических мод колебаний связей $\text{Ln}-\text{O}$ в диапазоне $100\text{--}600\text{ см}^{-1}$, увеличению интенсивности некоторых из них и даже к появлению дополнительной полосы [58]. Аналогичным образом легирование CeO_2 катионами Dy , Sm , Gd и Y приводит к линейному изменению положения полос оптических мод $A_g + F_g$ ($360\text{--}385\text{ см}^{-1}$) и F_{2g} ($470\text{--}495\text{ см}^{-1}$) в зависимости от ионного радиуса РЗЭ [59]. В связи с этим для лактатов иттрия-диспрозия можно ожидать наличие корреляции между положением полос в низкочастотной области КР-спектров и составом твердых растворов.

Анализ полученных нами данных показывает (табл. 3), что в зависимости от состава лактатов иттрия-диспрозия $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ наблюдается изменение (до 7 см^{-1}) положения полосы с максимумом в области $150\text{--}160\text{ см}^{-1}$ (рис S2). Эту полосу можно отнести к одной из мод колебаний кислородного полиэдра LnO_8 в составе молекулярного лактата иттрия-диспрозия (табл. 3). На рис. 4б приведен вид указанной полосы для составов $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $x = 0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8$ и 1 , при этом положение данной полосы практически линейно зависит от коэффициента x (рис. 4в), что можно связать с изменением силовой константы колебания $\text{Ln}-\text{O}$ при замене катионов иттрия на более тяжелые катионы диспрозия. Полученный результат может служить дополнительным

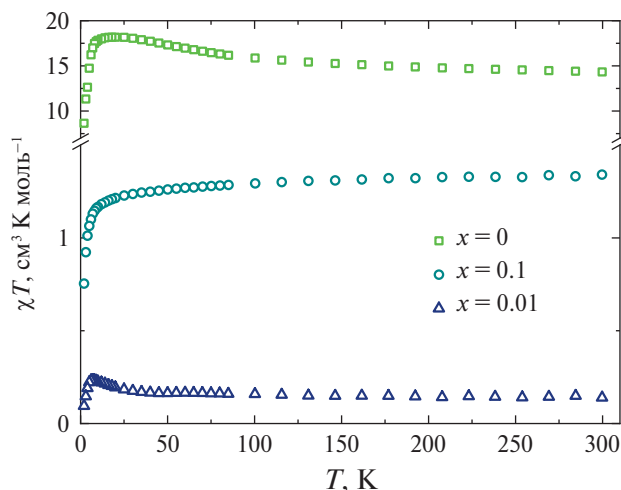


Рис. 5. Температурные зависимости χT для соединений $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $x = 1, 0.1$ и 0.01 ($H = 5000\text{ Э}$).

доказательством образования твердых растворов в анализируемой системе.

Кристаллические твердые растворы молекулярных комплексов РЗЭ могут быть интересны с точки зрения создания магнитных материалов, демонстрирующих эффект магнитного разбавления. Магнитные свойства полученных в настоящей работе соединений были проанализированы в диапазоне температур $2\text{--}300\text{ К}$ во внешнем магнитном поле напряженностью 5 кЭ (рис. 5). Экспериментально определенные значения $\chi_m T$ (300 К) удовлетворительно согласуются с теоретическими для магнитно-изолированных ионов Dy^{3+} (табл. 4). Для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ значения $\chi_m T$ увеличиваются с понижением температуры, достигая максимума ($18.17\text{ см}^3\text{ К моль}^{-1}$) при 18 К , а затем уменьшаются до $8.64\text{ см}^3\text{ К моль}^{-1}$ при 2 К . Соединение $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ демонстрирует незначительное уменьшение значения $\chi_m T$ при понижении температуры от 300 до 70 К , которое становится более существенным при дальнейшем охлаждении материала, а при 10 К наблюдается уже существенное значительное уменьшение значения $\chi_m T$ до

Таблица 4. Экспериментальные значения $\chi_m T$ для соединений $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и теоретические значения $\chi_m T$ для изолированных ионов Dy^{3+}

x	$\chi_m T$ (300 К)	$\chi_m T$ (теор., 300 К)	$\chi_m T$ (2К)
	$\text{см}^3\text{ моль}^{-1}\text{ К}$		
1	14.33	14.17	8.64
0.1	1.34	1.42	0.75
0.01	0.14	0.14	0.10

$0.75 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ при 2 К. В целом вид зависимости $\chi_m T(T)$ для $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ характерен для материалов, содержащих магнитно-изолированные катионы диспрозия. Эффект магнитного разбавления наблюдается для комплексов диспрозия с объемными лигандами [66, 67] либо для твердых растворов, в которых катионы Dy^{3+} распределены в диамагнитной матрице. Оценка среднего расстояния $\text{Dy} \dots \text{Dy}$ в кристаллическом $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, проведенная по структурным данным, привела к значению $19.2 \text{ \AA}$, что значительно превышает аналогичную величину для индивидуального лактата диспрозия ($7.35 \text{ \AA}$) и позволяет отнести указанный твердый раствор к соединению с изолированными магнитными центрами.

Отметим, что уменьшение относительного содержания диспрозия в составе твердого раствора до 1 ат. % приводит к тому, что зависимость $\chi_m T$ от температуры становится аналогичной таковой для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, но положение максимума смещается в область более низких температур (7 К). Такое поведение системы нехарактерно для магнитно-изолированных материалов и может быть обусловлено эффектом Зеемана в сильном магнитном поле, где осуществляют измерение.

Наличие медленной релаксации намагниченности у координационных соединений диспрозия является необходимым признаком мономолекулярного магнетизма. С целью поиска и определения характеристик медленной релаксации намагниченности у комплексов

$[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ были проведены измерения динамической магнитной восприимчивости и получены частотные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') составляющих магнитной восприимчивости в магнитных полях до 5000 Э при 6 К (рис. S3–S5).

В нулевом магнитном поле для всех образцов на частотных зависимостях χ'' наблюдали ненулевой сигнал, что указывает на наличие медленной релаксации намагниченности [68] (рис. S3–S5). С целью уменьшения возможного влияния квантового туннелирования намагниченности (КТН), способного увеличить скорость магнитной релаксации, были проведены измерения $\chi''(\nu)$ во внешних магнитных полях различной напряженности до 5000 Э для $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $x = 0.01, 0.1$ и 1 (рис. S3–S5). Во всех случаях внешнее магнитное поле позволило сместить максимум зависимости $\chi''(\nu)$ в низкочастотную область, что соответствовало увеличению времени релаксации намагниченности. Оптимальное магнитное поле, соответствующее наибольшим временам релаксации, составило 2500 Э для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 1500 Э для $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и 1000 Э для $[\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. S3–P5).

Для определения численных характеристик релаксации намагниченности были получены зависимости $\chi'(\nu)$ и $\chi''(\nu)$ для набора фиксированных температур (2–8 К) в нулевом (рис. S6–S8) и оптимальном (рис. S9–S11) магнитном поле. Аппроксимация полученных изотерм $\chi''(\nu)$ в рамках обобщенной модели Дебая позволила

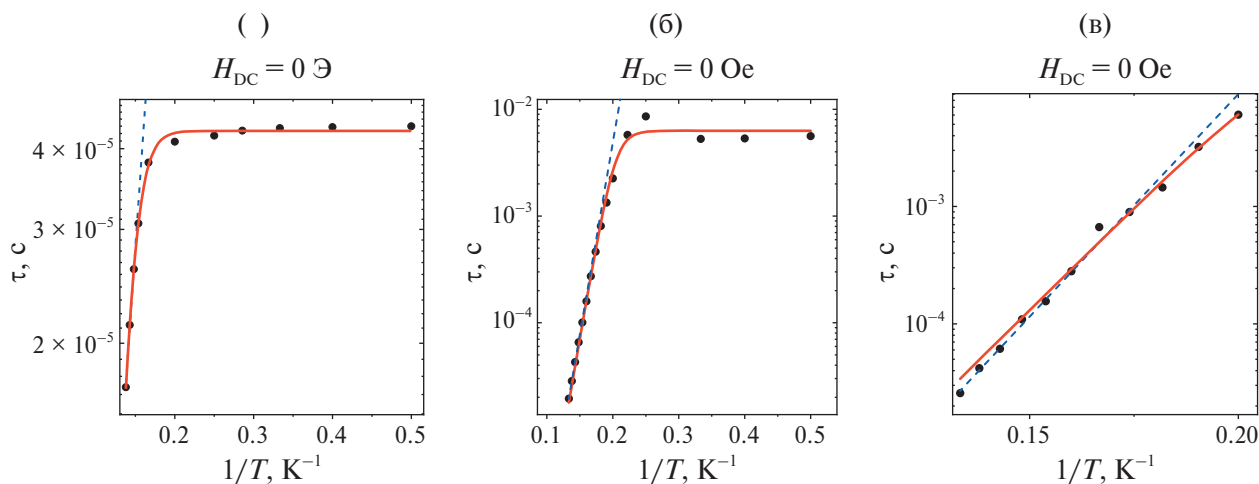


Рис. 6. Зависимость времен релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ в нулевом магнитном поле для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а), $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б) и $[\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (в). Синяя линия — аппроксимация высокотемпературной части уравнением Аррениуса. Красная линия — аппроксимация суммой процессов Орбаха и КТН.

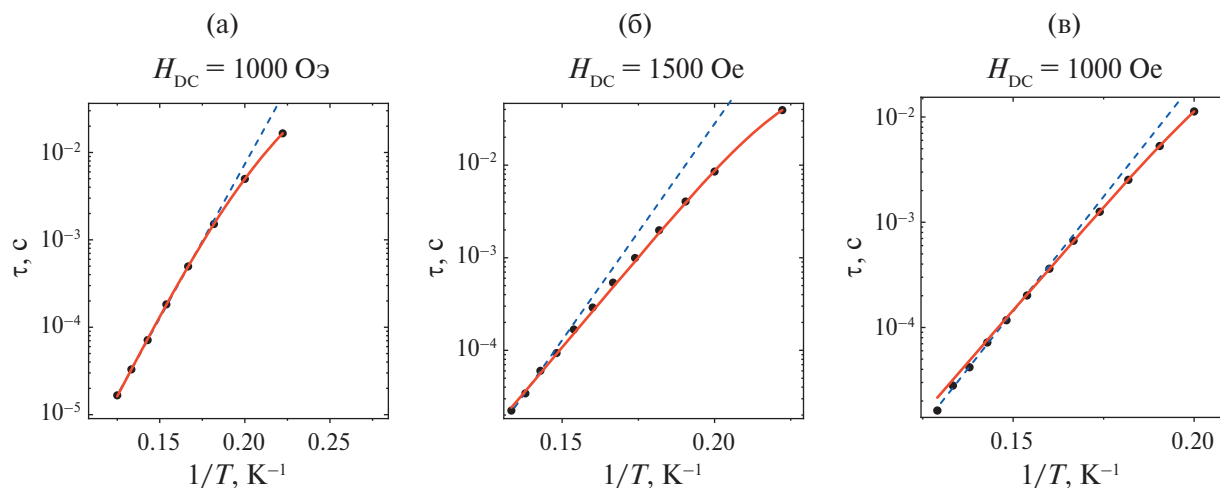


Рис. 7. Зависимость времен релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ в ненулевом поле для а) $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, б) $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, в) $[\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Синяя линия — аппроксимация высокотемпературной части уравнением Аррениуса. Красная линия — аппроксимация суммой (а) процессов Орбаха и Рамана, (б, в) процесса Орбаха и прямого процесса релаксации.

получить зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ в нулевом (рис. 6) и оптимальном магнитном поле (рис. 7).

В нулевом постоянном поле (рис. 6) для всех соединений наилучшее описание экспериментальных данных $\tau(1/T)$ было получено в приближении реализации механизмов релаксации Орбаха и КТН. В оптимальном постоянном магнитном поле магнитная релаксация для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 7а) была описана наилучшим образом сочетанием процессов Орбаха и Рамана. В аналогичных условиях для $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 7б)

и $[\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 7в) магнитная релаксация протекала по прямому механизму и по процессу Орбаха. В табл. 5 приведены параметры аппроксимации релаксации намагниченности для полученных соединений в нулевом и оптимальном магнитном поле.

Зависимости $\tau(1/T)$ для $[\text{Y}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ в нулевом (рис. 6в) и оптимальном (рис. 7в) поле практически совпадают. Для $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 6а) и $[\text{Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 6б) в нулевом магнитном поле при температурах до 5 К релаксация сильно подавляется квантовым туннелирова-

Таблица 5. Параметры релаксации намагниченности для $[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $x = 0.01, 0.1$ и 1

Магнитное поле, Э		$[\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$					
		$x = 1$		$x = 0.1$		$x = 0.01$	
		0	2500	0	1500	0	1000
Орбах	$\Delta E/k_B, \text{K}$	40.6	94	82.9	108	87	100
	$\tau_0, \text{с}$	6.4×10^{-8}	1.26×10^{-10}	3.1×10^{-10}	1.0×10^{-11}	2.0×10^{-11}	4.1×10^{-11}
Орбах + Раман	$C, \text{K}^{-n_{\text{Raman}}} \text{с}^{-1}$		0.086				
	n_{Raman}		4.2				
	$\Delta E/k_B, \text{K}$		93				
Орбах + прямой	$\tau_0, \text{с}$		1.4×10^{-10}				
	A				5.0×10^{-13}		3.3×10^{-12}
	n_{direct}				4		4
	$\Delta E/k_B, \text{K}$				90.0		91.2
Орбах + КТН	$\tau_0, \text{с}$				1.5×10^{-10}		1.7×10^{-10}
	B_{QTM}	23466		158.8		31.6	
	$\Delta E/k_B, \text{K}$	85		83		87	
	$\tau_0, \text{с}$	2.25×10^{-10}		2.8×10^{-10}		2.4×10^{-10}	

нием, а для $[Y_{0.99}Dy_{0.01}(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ (рис. 6в) влияние квантового туннелирования существенно меньше. В аппроксимации механизмом Орбаха (табл. 5) для всей серии $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ значения барьера перемангничивания возрастают (40.6–108 К) при подавлении КТН в магнитном поле, но в случае $[Y_{0.99}Dy_{0.01}(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ разрыв между $\Delta E/k_B$ (13 К) при нулевом и оптимальном постоянном поле ниже, чем для $[Y_{0.9}Dy_{0.1}(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ (25.1 К) и $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ (53.4 К). Полученные результаты указывают на то, что среди синтезированных твердых растворов наиболее эффективное магнитное разбавление достигнуто для кристаллов $[Y_{0.99}Dy_{0.01}(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ ($x = 0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8$ и 1) впервые получены твердые растворы кристаллических молекулярных лактатов редкоземельных элементов, которые можно отнести к классу органических каркасов РЗЭ, образованных водородными связями. Впервые определена растворимость соединений $[Y(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ и $[Dy(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ в воде при 25°C, которая составила 0.189 и 0.248 г/100 г воды соответственно. Показано линейное изменение объема элементарной ячейки соединений $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ от их состава (x), а также линейная зависимость положения полосы (151–158 см⁻¹) в спектрах комбинационного рассеяния этих соединений от их состава. Результаты магнитных измерений методами статической и динамической магнитной восприимчивости позволяют утверждать, что твердые растворы $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ являются мономолекулярными магнитами и могут демонстрировать эффект магнитного разбавления.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00041) 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/10.31857/S0044457X24100037>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng W., Chen J., Yang L. et al. // Small. 2021. V. 17. № 35. P. 2101058. <https://doi.org/10.1002/smll.202101058>
2. Bang J., Kim H.-S., Kim D.H. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 920. P. 166028. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166028>
3. Kusada K., Wu D., Kitagawa H. // Chem. – Eur. J. 2020. V. 26. № 23. P. 5105. <https://doi.org/10.1002/chem.201903928>
4. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1816. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601566>
Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1834. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602337>
5. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1599. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601128>
6. Эллерт О.Г., Попова Е.Ф., Кирдянкин Д.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1339. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600937>
7. Lusi M. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 44. P. 7042. <https://doi.org/10.1039/C8CE00691A>
8. Tsunashima R. // CrystEngComm. 2022. V. 24. № 7. P. 1309. <https://doi.org/10.1039/D1CE01632F>
9. Chen J., Gao H., Tao Z. et al. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 485. P. 215121. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215121>
10. Newsome W.J., Ayad S., Cordova J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 28. P. 11298. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05191>
11. Wong S.N., Chen Y.C.S., Xuan B. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 40. P. 7005. <https://doi.org/10.1039/D1CE00825K>
12. Wei W., He L., Han G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 507. P. 215760. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215760>
13. Wang H.-L., Ma X.-F., Zhu Z.-H. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 10. P. 2906. <https://doi.org/10.1039/C9QI00582J>
14. Сартакова А.В., Макаренко А.М., Куратьева Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1217. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600718>

15. Li Y.-L., Wang H.-L., Zhu Z.-H. et al. // iScience. 2022. V. 25. № 11. P. 105285.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105285>
16. Пушихина О.С., Карнова Е.В., Царев Д.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1324.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601189>
17. Rozes L., Sanchez C. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 2. P. 1006.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00137f>
18. Zhu Z.-H., Wang H.-L., Zou H.-H. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 31. P. 10708.
<https://doi.org/10.1039/D0DT01998D>
19. An Y., Lv X., Jiang W. et al. // Green Chem. Eng. 2024. V. 5. № 2. P. 187.
<https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.07.004>
20. Li Y.-L., Wang H.-L., Chen Z.-C. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. P. 138880.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138880>
21. Lusi M. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 6. P. 3704.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01643>
22. Adams C.J., Haddow M.F., Lusi M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2010. V. 107. № 37. P. 16033.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0910146107>
23. Bünzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1897.
<https://doi.org/10.1021/cr010299j>
24. Wang H.-L., Zhu Z.-H., Peng J.-M. et al. // J. Clust. Sci. 2022. V. 33. № 4. P. 1299.
<https://doi.org/10.1007/s10876-021-02084-7>
25. Chen R., Chen C.-L., Zhang H. et al. // Sci. China Chem. 2024. V. 67. № 2. P. 529.
<https://doi.org/10.1007/s11426-023-1847-x>
26. Zhang L., Xie Y., Xia T. et al. // J. Rare Earths. 2018. V. 36. № 6. P. 561.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.018>
27. Cui Y., Xu H., Yue Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 9. P. 3979.
<https://doi.org/10.1021/ja2108036>
28. Yoshinari N., Konno T. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 474. P. 214850.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214850>
29. Yaprıntsev A.D., Baranchikov A.E., Churakov A.V. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 48. P. 30195.
<https://doi.org/10.1039/D1RA05923H>
30. Голикова М.В., Япрыntsev А.Д., Цзя Ч. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1422.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601050>
Golikova M.V., Yaprıntsev A.D., Jia Z. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 10. P. 1414.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601800>
31. Cruz-Navarro A., Hernández-Romero D., Flores-Parra A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213587.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213587>
32. Yin X., Deng L., Ruan L. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 9. P. 3568.
<https://doi.org/10.3390/ma16093568>
33. Goodwin C.A.P. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 41. P. 14320.
<https://doi.org/10.1039/D0DT01904F>
34. Manna F., Oggianu M., Avarvari N. et al. // Magnetochemistry. 2023. V. 9. № 7. P. 190.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9070190>
35. Ashebr T.G., Li H., Ying X. et al. // ACS Mater. Lett. 2022. V. 4. № 2. P. 307.
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00765>
36. Pointillart F., Bernot K., Golhen S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 5. P. 1504.
<https://doi.org/10.1002/anie.201409887>
37. Hernández-Paredes A., Cerezo-Navarrete C., Gómez García C.J. et al. // Polyhedron. 2019. V. 170. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.06.004>
38. Goryushina V.G., Savvin S.B., Romanova E.V. // Zh. Anal. Khim. 1963.
<https://www.osti.gov/biblio/4120261>
39. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 660.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418110064>
40. Prieto M. // Rev. Mineral. Geochem. 2009. V. 70. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.2>
41. Powell J.E., Farrell J.L. // Ames Lab. Technical report, 1962.
<https://doi.org/10.2172/4749791>
42. Jacob K.T., Raj S., Rannesh L. // Int. J. Mater. Res. 2007. V. 98. № 9. P. 776.
<https://doi.org/10.3139/146.101545>
43. Kozachuk O., Meilikhov M., Yusenko K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 26. P. 4546.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201300591>
44. Vujovic D., Raubenheimer H.G., Nassimbeni L.R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. № 14. P. 2943.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200300794>
45. Yeung H.H. -M., Li W., Saines P.J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 21. P. 5544.
<https://doi.org/10.1002/anie.201300440>
46. Zakharov B.A., Gribov P.A., Matvienko A.A. et al. // Z. Für Krist. — Cryst. Mater. 2017. V. 232. № 11. P. 751.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2016-2038>
47. Zurawski A., Mai M., Baumann D. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 1. P. 496.
<https://doi.org/10.1039/C0CC02093A>

48. Soares-Santos P.C.R., Cunha-Silva L., Paz F.A.A. et al. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. № 7. P. 2505. <https://doi.org/10.1021/cg800153a>
49. Serre C., Millange F., Thouvenot C. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 10. P. 1540. <https://doi.org/10.1039/B312425H>
50. Duan T.-W., Yan B. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 26. P. 5098. <https://doi.org/10.1039/C4TC00414K>
51. Zhang X., Li X., Gao W. et al. // Sustain. Energy Fuels. 2021. V. 5. № 16. P. 4053. <https://doi.org/10.1039/D1SE00658D>
52. Ronda-Lloret M., Pellicer-Carreño I., Grau-Atienza A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 29. P. 2102582. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102582>
53. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
54. Silva E.N., Moura M.R., Ayala A.P. et al. // J. Raman Spectrosc. 2009. V. 40. № 8. P. 954. <https://doi.org/10.1002/jrs.2207>
55. Kaminskii A.A., Bohat L., Becker P. et al. // Phys. Status Solidi A. 2004. V. 201. № 14. P. 3200. <https://doi.org/10.1002/pssa.200406893>
56. Kartha V.B., Venkateswaran S. // Spectrochim. Acta, Part Mol. Spectrosc. 1981. V. 37. № 11. P. 927. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(81\)80017-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(81)80017-7)
57. Yang Y., Zhang Q., Luo L. // J. Common Met. 1989. V. 148. № 1–2. P. 187. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90026-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90026-X)
58. Mariscal-Becerra L., Acosta-Najarro D., Falcony-Guajardo C. et al. // J. Nanophotonics. 2018. V. 12. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.12.026018>
59. Artini C., Carnasciali M.M., Plaisier J.R. et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 311. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.09.016>
60. White W.B., Keramidas V.G. // Spectrochim. Acta, Part Mol. Spectrosc. 1972. V. 28. № 3. P. 501. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(72\)80237-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(72)80237-X)
61. El-Habib A., Brioual B., Zimou J. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2024. V. 176. P. 108287. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108287>
62. Socrates G. // Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts, 2001.
63. Maiwald M.M., Müller K., Heim K. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 39. P. 17033. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04291A>
64. Cassanas G., Morssli M., Fabrègue E. et al. // J. Raman Spectrosc. 1991. V. 22. № 7. P. 409. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250220709>
65. Mink J., Skripkin M.Yu., Hajba L. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2005. V. 61. № 7. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.11.030>
66. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Babeshkin K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S1070328419080062>
67. Петросянци С.П., Бабешкин К.А., Илюхин А.Б. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 4. С. 208. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2104006X>
68. Новиков В.В., Нелюбина Ю.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 10. С. 1330.

MIXED YTTRIUM AND DYSPROSIUM LACTATES AS FIRST EXAMPLE OF RARE-EARTH HYDROGEN-BONDED ORGANIC FRAMEWORK SOLID SOLUTIONS

M. V. Golikova^a, A. D. Yaprlyntsev^{a,*}, M. A. Teplonogova^{a,b}, K. A. Babeshkin^a, N. N. Efimov^a,
A. E. Baranchikov^a, V. K. Ivanov^{a,b}

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

For the first time, molecular solid solutions of yttrium and dysprosium lactates of $[Y_{1-x}Dy_x(C_3H_5O_3)_3(H_2O)_2]$ composition, where $x = 0, 0.01, 0.1, 0.5, 0.8$, and 1 , have been obtained. These can be considered the first solid solutions of rare-earth hydrogen-bonded organic framework (M-HOF). The obtained compounds were analyzed using a set of instrumental methods, including X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), infrared (IR), and Raman spectroscopy. It has been shown that the unit cell volume of the lactate solid solutions linearly depends on their cationic composition. It has been established that changes in the cationic composition of the solid solutions result in a monotonic shift of the lines in the Raman spectra corresponding to Ln–O vibrations ($151\text{--}158\text{ cm}^{-1}$). It has been demonstrated that the obtained compounds can be single-molecule magnets with an energy barrier of up to 108 K.

Keywords: metal hydrogen-bonded organic framework (M-HOF), rare-earth lactates, solid solutions, single-molecule magnet (SMM)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА НА ОСНОВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ОКТА(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОКСИ) ФТАЛОЦИАНИНА

© 2024 г. Е. Н. Овченкова^{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 13.05.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

Знание параметров и механизмов переноса протона из среды к макроциклическому лиганду в комплексах высокозамещенных фталоцианинов необходимо для оптимизации технологических процессов катализа и создания функциональных материалов. В работе синтезированы комплексы *октакис*(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина с ионами 3*d*-металлов и методами электронной спектроскопии поглощения и ¹H ЯМР-спектроскопии изучены их кислотно-основные реакции. Химическое строение комплексов установлено по данным элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК-, ¹H ЯМР- и электронной спектроскопии. Полное протонирование комплексов Co, Ni и Cu имеет место в смесях дихлорметан–трифторуксусная кислота. Дважды и четырежды протонированные формы идентифицируются в ЭСП. Определены концентрационные интервалы существования, параметры ЭСП и термодинамические константы устойчивости протонированных форм, а также их связь с электронным строением координационного центра.

Ключевые слова: замещенный фталоцианин, комплексы 3*d*-металлов, трифторуксусная кислота–дихлорметан, кислотно-основные свойства, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24100061, EDN: JISZUF

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины (H₂Pc) и их комплексы с ионами металлов (MPc) являются объектами многочисленных фундаментальных и прикладных исследований благодаря уникальному электронному строению молекул. Они представляют собой стабильные красители, сенситизаторы, катализаторы органических реакций, перспективные материалы для магнитных, оптических и электронных устройств [1–6]. Для прогресса в таком разнообразном применении необходима разработка новых подходов к синтезу соединений модифицированной структуры. Так, введение хелатирующих групп, например лигандов фенантролинового ряда, на периферию макроцикла позволяет контролировать агрегацию фталоцианинов [7, 8]. Поскольку агрегированные фталоцианины обладают низкой растворимостью и менее привлекательными оптическими свойствами, такой контроль имеет первостепенное значение для промышленного приме-

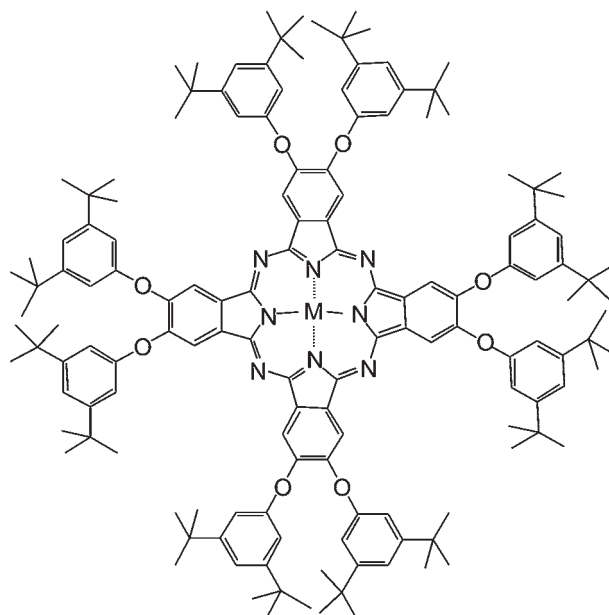
нения. Трифторэтоксизамещенные фталоцианины демонстрируют высокую стабильность, растворимость в органических растворителях без эффектов агрегации, что имеет большое значение для их применения в химических сенсорах [9]. Присутствие на периферии фталоцианинового макроцикла функциональных заместителей открывает широкие возможности не только для практического применения, но и для изучения их физико-химических свойств в растворе [3, 10–14].

Наличие в структуре фталоцианинов нескольких центров основности придает их молекулам уникальные кислотно-основные свойства, которым в литературе уделяется значительное внимание [15–18]. В обзоре [19] представлены результаты исследования влияния последовательного азамещения на спектральные свойства и термодинамическую стабильность кислотно-основных форм азапориринов и фталоцианинов. В работе [20] показаны перспективы разработки новых сенситизаторов

на основе (тетрасульфоталоцианинато)цинка с высоким значением pK_a , что приведет к большей степени их протонирования в опухолевой ткани по сравнению с окружающей нормальной тканью. Способность трифторэтоксимещенных фталоцианинов обратимо связывать протоны может быть использована в разработке протонных сенсоров [9]. Таким образом, модификация молекулярной структуры фталоцианинов с целью управления их кислотно-основными свойствами является актуальным направлением в координационной химии и физикохимии. Если по функциональным производным МРС уже имеется обширный материал в научной литературе, то модификация координационного центра и ее роль в кислотно-основном поведении остаются слабоизученными вопросами химии фталоцианинов.

Известно, что природа атома металла оказывает очень большое влияние на кислотно-основные свойства металлофталоцианинов [21]. Так, константа устойчивости протонированных форм может изменяться на 10 порядков при переходе от комплекса (тетра(*трет*-бутил)фталоцианинато)скандия к аналогичным комплексам германия [19]. Также установлено, что основность снижается при усилении σ -связей $N \rightarrow M$ ($Mg > Sc > Zn > Al > In > Ga$) и дативных π -связей $N \rightarrow M$ ($O=V > O=Nb > O=Ta > O=Ti$), этот эффект особенно значителен для Si, Ge и Sn, у которых есть свободные d -орбитали [19].

С целью детального количественного описания эффекта центрального атома металла МРС в его кислотно-основных свойствах в настоящей работе синтезированы органорастворимые (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальт(II) ($CoPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$), (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)никель(II) ($NiPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$) и (октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)медь(II) ($CuPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$) (рис. 1) и определена природа и устойчивость их протонированных форм в зависимости от состава смешанного протонодонорного растворителя дихлорметан–трифторуксусная кислота. Выбор Co, Ni и Cu в качестве комплексообразователей обусловлен увеличением их валентных электронов в d -оболочке, что может оказать влияние на вклад дативных π -взаимодействий в связывание макроцикла и, следовательно, кислотно-основные свойства этих металлофталоцианинов.



$M = Co, CoPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$

$M = Ni, NiPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$

$M = Cu, CuPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$

Рис. 1. Структурная формула металлофталоцианинов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$CoPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$ синтезировали согласно [22] по реакции $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (42.0 мг, 0.17 ммоль) и октакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианина ($H_2Pc(3,5-di-t-BuPhO)_8$) (44.0 мг, 0.02 ммоль) в кипящем диметилформамиде (10 мл) в течение 2 ч. Далее реакционную смесь выливали в 50 мл метанола, осадок отделяли центрифугированием и очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель/ CH_2Cl_2), затем сушили в вакууме (60°C, 24 ч). Выход составил 23 мг (52 %).

Найдено, %: C 76.79, H 7.47, N 5.23. Вычислено для $C_{144}H_{176}CoN_8O_8$, %: C 78.4, H 8.04, N 5.08.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 305 (5.03), 329 (4.97), 393 (пл), 609 (4.62), 644 (пл), 674 (5.25). MALDI-TOF масс-спектр (матрица—2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2203.0 [M]^+$ (для $C_{144}H_{176}CoN_8O_8$ вычислено 2205.98). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2905, 2868, 1608, 1588, 1524, 1457, 1415, 1363, 1348, 1297, 1274, 1246, 1198, 1145, 1095, 1052, 961, 903, 864, 836, 756, 726, 707.

$NiPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$ получали аналогично комплексу $CoPc(3,5-di-t-BuPhO)_8$ по реакции $NiCl_2$ (35.0 мг, 0.27 ммоль) с $H_2Pc(3,5-di-t-BuPhO)_8$ (40.0 мг, 0.018 ммоль) в кипящем диметилформ-

амиде в течение 6 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали раствором $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (9 : 1) и высушивали. Очистку проводили с использованием колоночной хроматографии (силикагель, элюент — CHCl_3). Выход составил 17.2 мг (42 %).

Найдено, %: С 77.85, Н 7.83, N 5.60. Вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{NiN}_8\text{O}_8$, %: С 78.41, Н 8.04, N 5.08.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 305 (5.06), 391 (4.62), 608 (4.66), 648 (пл), 674 (5.40). MALDI-TOF масс-спектр (матрица — 2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2207.43$ [$\text{M} + 2\text{H}$]⁺ (для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{NiN}_8\text{O}_8$ вычислено 2205.73). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2905, 2869, 1608, 1588, 1533, 1459, 1418, 1363, 1297, 1275, 1246, 1198, 1145, 1095, 1056, 1026, 1002, 961, 903, 883, 864, 837, 756, 729, 707. ¹H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.98 (с, 8H, изоиндол), 7.28 (с, 8H_н, феноксид), 7.13 (с, 16H_о, феноксид), 1.34 (с, 144H, *трет*-бутил).

CuPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ получали аналогично комплексу **CoPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** по реакции CuCl_2 (32.0 мг, 0.24 ммоль) с **H₂Pc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** (45.0 мг, 0.02 ммоль) в кипящем диметилформамиде в течение 5 ч. Выделение и очистку комплекса проводили аналогично **NiPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈**. Выход составил 20.8 мг (45 %).

Найдено, %: С 77.87, Н 7.64, N 5.43. Вычислено для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{CuN}_8\text{O}_8$, %: С 78.24, Н 8.03, N 5.06.

ЭСП в CH_2Cl_2 (λ_{max} , нм (lgε)): 287 (4.94), 341 (4.98), 394 (пл), 614 (4.70), 653 (пл), 683 (5.41). MALDI-TOF масс-спектр (матрица — 2,5-дигидроксibenзойная кислота): $m/z = 2212.75$ [$\text{M} + 2\text{H}$]⁺ (для $\text{C}_{144}\text{H}_{176}\text{CuN}_8\text{O}_8$ вычислено 2210.59). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2964, 2906, 2869, 1607, 1587, 1508, 1455, 1408, 1363, 1343, 1297, 1273, 1246, 1198, 1144, 1094, 1044, 1003, 961, 903, 878, 864, 833, 751, 723, 706.

Кислотно-основные свойства **MPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** были изучены методом спектрофотометрического титрования в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, для которой известны значения функции кислотности Гаммета (H_0) [23]. Для этого готовили растворы в CH_2Cl_2 с постоянной концентрацией металлофталоцианина (4×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией CF_3COOH (от 6×10^{-3} до 11.8 моль/л). Стехиометрию реакции комплекса с кислотой определяли оптимизацией линейных зависимостей $\lg I-f(H_0)$, где $\lg I = \lg((A_i - A_0)/(A_\infty - A_i))$, A_0 , A_i , A_∞ — значения

оптической плотности растворов на рабочих длинах волн (см. далее) соответственно в отсутствие кислоты, в равновесных смесях и по окончании реакции. Расчет и оптимизацию констант устойчивости протонированных форм (K) проводили по уравнению Гаммета [24] с помощью метода наименьших квадратов:

$$\text{p}K = nH_0 + \lg I. \quad (1)$$

Относительная среднеквадратичная ошибка в определении K не превышала 25 %.

ЭСП, ИК-, ¹H ЯМР- и масс-спектры (MALDI-TOF) регистрировали на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8454, спектрометре Vertex 80v, Bruker Avance III-500, масс-спектрометре Shimadzu Confidence соответственно, элементный состав определяли на элементном анализаторе Euro EA 3000.

В работе использовали трифторуксусную кислоту (УФ, Panreac), дихлорметан (ЭКОС), очищенный перегонкой над карбонатом калия ($T_{\text{кип}} = 313$ K), силикагель (Silica 60, Macherey-Nagel).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замена атома металла в координационном центре **MPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** приводит к изменению их спектральных параметров, в частности к сдвигу Q-полосы поглощения в видимой части ЭСП. Батохромный сдвиг в ЭСП наблюдается при переходе от **CoPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** и **NiPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** к **CuPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈** (табл. 1). Варьирование иона металла влияет на частоту колебаний изоиндольных и пиррольных фрагментов макроцикла в ИК-спектрах, смещая их в область меньших частот с ростом атомного радиуса металла (табл. 1). Частоты, относящиеся к валентным колебаниям бензольных фрагментов фталоцианинов, как и частоты *трет*-бутильных групп, практически не зависят от природы металла.

Известно, что в средах с различной кислотностью Q-полосы **MPc** претерпевают сильный батохромный сдвиг, это связано с последовательным протонированием их мезоатомов азота [25]. На рис. 2 показаны ЭСП **CuPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈** в CH_2Cl_2 в присутствии возрастающих концентраций CF_3COOH . В диапазоне концентраций трифторуксусной кислоты от 0.006 до 0.47 моль/л

Таблица 1. Значения атомного радиуса металла, длины волны Q-полос поглощения в электронном спектре в CH_2Cl_2 и частот металлочувствительных колебаний в ИК-спектре в КВг для комплексов окта(3,5-ди-*т*-бутилфенокси)фталоцианина

Параметр	$\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$	$\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$	$\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$
Атомный радиус, Å	1.25	1.24	1.28
$Q(0, 1), Q(0, 0)$, нм	646, 674	648, 674	653, 683
$\nu(-\text{N}=\text{C})$, см^{-1}	1524	1533	1508
$\nu(\text{изоиндол})$, см^{-1}	1457, 1415	1459, 1418	1455, 1408

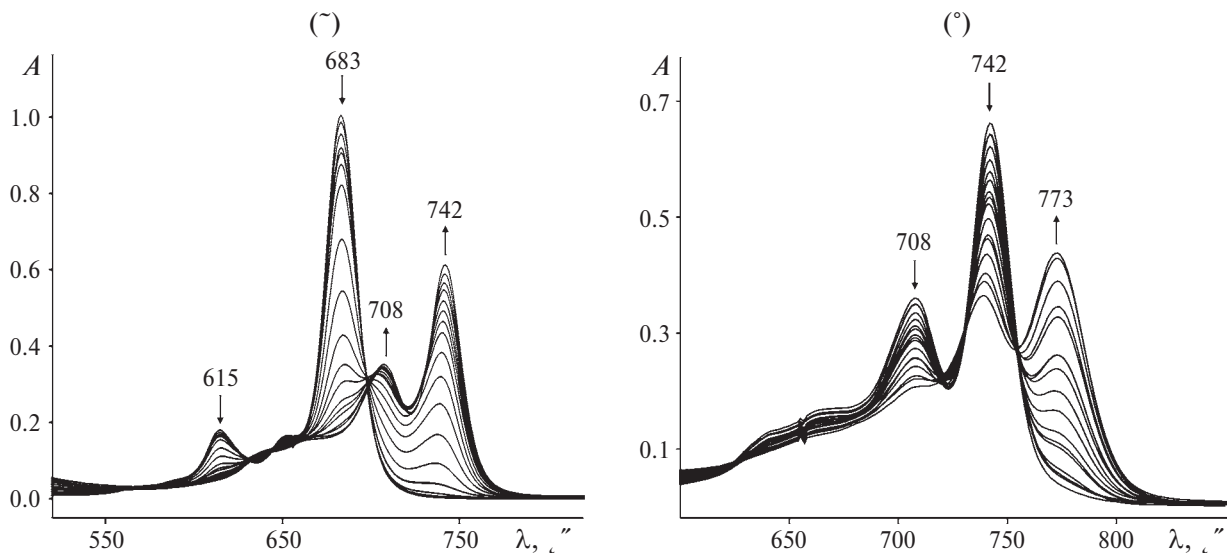


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ в смешанном растворителе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$: $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0-0.47$ (а), $0.47-6.7$ моль/л (б). Остальные линии соответствуют промежуточным концентрациям кислоты.

наблюдается расщепление длинноволновой Q-полосы и появление двух максимумов при 708 и 742 нм. Дальнейшее увеличение $C_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ до 6.7 моль/л приводит к появлению максимума при 773 нм, который сохраняется вплоть до концентрации CF_3COOH 12.93 моль/л. Обе картины спектральных изменений характеризуются наличием четких изобестических точек, которые свидетельствуют (с учетом постоянства суммарной концентрации окрашенных форм) о равновесии в растворе двух форм комплекса. Тангенс угла наклона прямых на графиках зависимости $\lg I-H_0$ (рис. 3) равен 1.98 и 2.11 на первой и второй стадиях соответственно. Таким образом, протонирование $\text{CuPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ проходит в две стадии с образованием дважды и четырежды протонированных форм.

Протонирование $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ протекает с той же стехиометрией (рис. 3) с образованием двух протонированных форм, спектральные

кривые и положение длинноволновых полос для которых представлены соответственно на рис. 4 и в табл. 2. Спектры дважды протонированных форм $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ и $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ содержат расщепленную Q-полосу с максимумами при 699, 728 нм и 700, 738 нм соответственно. Для $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ концентрация CF_3COOH , необходимая для осуществления протонирования как на первой, так и на второй стадии, гораздо выше. В случае $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPh})_8$ допустимый интервал концентраций $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.7-11.9$ моль/л (концентрация чистой кислоты 12.93 моль/л) не позволяет достичь полного перехода к четырежды протонированной форме (рис. 4). Однако полоса при 766 нм, соответствующая четырежды протонированной форме, уже появляется.

Исходя из рассмотренных данных, а также с учетом формы существования CF_3COOH в CH_2Cl_2 в виде молекулярных комплексов с растворителем $(\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [23, 26, 27]

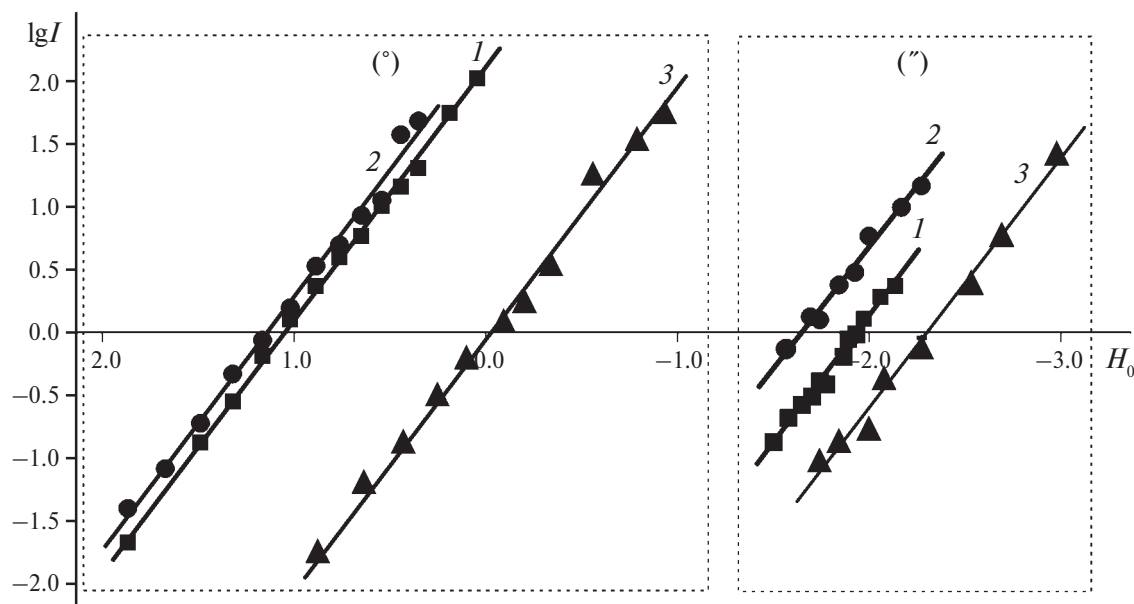


Рис. 3. Зависимость логарифма индикаторного отношения от функции кислотности H_0 смешанного растворителя для CuPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ (1), CoPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ (2) и NiPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ (3) для первой (а) и второй (б) стадий протонирования ($R^2 = 0.98–0.99$)

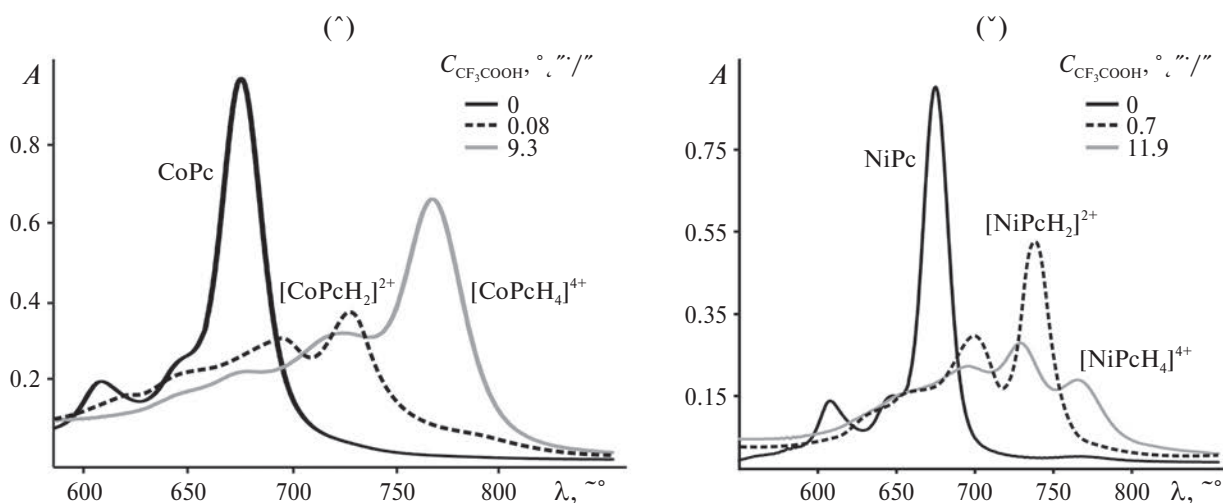
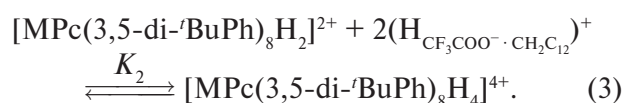
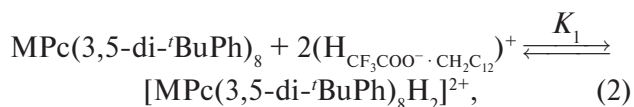


Рис. 4. Электронные спектры поглощения протонированных форм CoPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ (а) и NiPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ (б) в CF₃COOH–CH₂Cl₂

реакции протонирования MPc(3,5-di-*t*-BuPhO)₈ следует записать в виде уравнений (2) и (3):



Из всех исследованных металлофталочиа-нинов NiPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ является диамагнит-

ным комплексом, и образование его протонированных форм может быть исследовано методом ¹H ЯМР-спектроскопии. В ¹H ЯМР-спектре NiPc(3,5-di-*t*-BuPh)₈ можно выделить сигналы протонов нескольких типов. В области слабого поля фиксируются сигналы протонов изоиндольных фрагментов макроцикла в виде хорошо разрешенного синглета при 8.98 м.д. и фенильных заместителей при 7.28 и 7.13 м.д. (рис. 5). Сигналы протонов *трет*-бутильных групп располагаются в области сильного поля при 1.34 м.д. При добавлении CF₃COOH в раствор

Таблица 2. Максимумы длинноволновых полос поглощения и константы протонирования $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

MPc	MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	[MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ H ₂] ²⁺	[MPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ H ₄] ⁴⁺	<i>K</i> ₁ , л ² /моль ² , <i>K</i> ₂ , л ² /моль ²
	λ _{max} , нм			
CoPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	673	699, 728	725, 769	(5.3 ± 0.9) × 10 ⁻³ , (2.0 ± 0.3) × 10 ³
NiPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	674	700, 738	Недоступно, 773	(1.3 ± 0.3), (4.1 ± 0.9) × 10 ⁴
CuPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈	683	708, 742	725, 773	(8.0 ± 0.8) × 10 ⁻³ , (1.2 ± 0.1) × 10 ⁴
H ₂ Pc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ [26]	669, 703	Широкая полоса, 755 ^a	Широкая полоса, 790 ^b	(0.11 ± 0.01) ^a , (0.27 ± 0.02) × 10 ⁵
(AcO)MnPc(3,5-di- <i>t</i> BuPhO) ₈ [29]	739	700 (плечо), 748 ^a	780 (плечо), 807 ^b	0.14 ± 0.03 ^b , .6 ± 0.2
(AcO)MnPc(3-CF ₃ PhO) ₄ [29]	724	700 (плечо), 735 ^a	755 (плечо), 783	0.20 ± 0.03, 11.0 ± 2.2

^a Монопротонированная форма, ^b трижды протонированная форма, ^л л/моль.

$\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в CDCl_3 положение сигналов протонов фенильных и *трет*-бутильных групп в ^1H ЯМР-спектре не изменяется, и в области сильных полей по-прежнему отсутствуют сигналы протонов внутрициклических атомов N. Значит, в рабочих смесях $\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{COOH}$ комплекс не подвергается диссоциации по координационному центру. При добавлении небольшого количества CF_3COOH (рис. 5, кривая *a*)

появляется интенсивный сигнал при 9.39 м.д., относящийся к протону CF_3COOH , смещенному в сильное поле по сравнению с сигналом чистой трифторуксусной кислоты (11.3 м.д. [28]), а сигнал протонов изоиндольных фрагментов $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ преобразуется в уширенный синглет и смещается в сильное поле на 0.1 м.д. Добавление CF_3COOH в большой концентрации (рис. 5, кривые *в*, *г*) смещает упомянутый новый сигнал в слабое поле к значению сигнала чистой CF_3COOH . Наблюдаемые трансформации в ^1H ЯМР-спектре $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ указывают на участие протонов CF_3COOH во взаимодействии с фталоцианиновым комплексом.

Чтобы оценить эффект от введения или смены центрального атома в устойчивость протонированной формы соединений (табл. 2), целесообразно отталкиваться от общих констант протонирования ($K = K_1 \times K_2$) вместо ступенчатых, имея в виду их различную стехиометрию (размерность) для четырехжды и трижды протонированных соединений — комплексы $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и $\text{H}_2\text{Pc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})\text{MnPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{PhO})_4$ соответственно. Прежде всего сравнение величин K для двух последних из указанных выше соединений (соответственно 0.224 и 2.20 л³/моль³) с заместителями противоположной электронной функции дает результат, противоположный ожидаемому. Электронодонорные группы уменьшают основность атомов азота, находящихся непосредственно в макроцикле. Это означает слабый

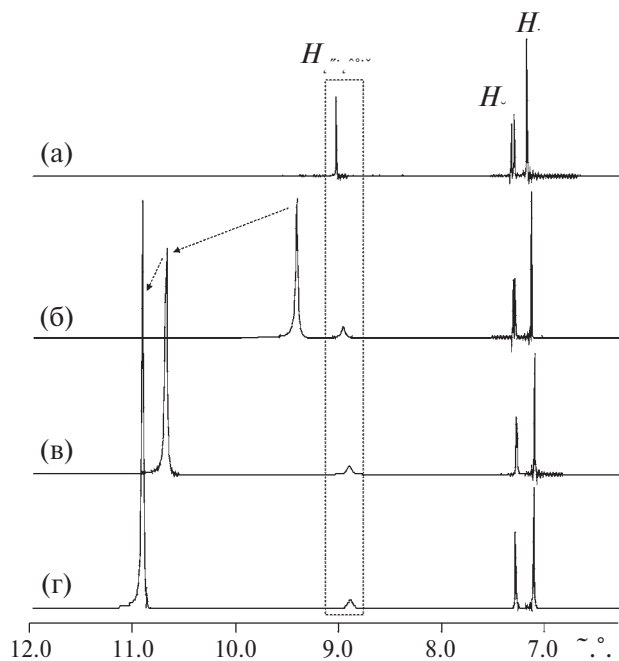


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектр $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ (7.8×10^{-3} моль/л) в CDCl_3 (а) и в CDCl_3 с добавкой 0.36 (б), 1.6 (в) и 2.9 моль/л CF_3COOH (г)

вклад этих групп в электронную структуру макроцикла из-за удаленности от реакционного центра (рис. 1).

Как видно из табл. 2, ступенчатые и общая константы протонирования в случае $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ выше по сравнению с аналогичными комплексами Co и Cu . У всех трех комплексов на t_{2g} -орбиталях присутствует по два электрона. Орбитали π -симметрии (d_{xz} и d_{yz}) взаимодействуют с низшей вакантной π -орбиталью, повышая энергию последней. Однако происходящий при этом гипсохромный сдвиг Q-полос в ЭСП наблюдается только в случае $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ и $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$. Присутствие электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$ комплекса Cu с электронной конфигурацией $3d^9$ приводит к проявлению эффекта Яна–Теллера из-за взаимного отталкивания этого электрона с электронами макроцикла. Противоположное влияние этих двух эффектов на ароматичность макроцикла, а значит и на состояние n -электронных пар мезоатомов N , приводит к различиям в основности комплексов Ni и Co , с одной стороны, и Cu – с другой. Учет повышенного ионного радиуса Co^{2+} и идеальное для Ni^{2+} плоскоквадратное строение координационного узла объясняет, почему $\text{NiPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ превосходит по основности не только комплекс Cu , но и комплекс Co . Из табл. 2 также видно, что K_2 во всех этих случаях выше K_1 на 4–6 порядков, что может быть связано с ростом симметрии макроцикла при образовании четырехкратно протонированных форм и эффектом ее стабилизации за счет делокализации положительного заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуемые в настоящей работе $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ проявляют свойства оснований средней силы и последовательно протонируются по мезоатомам N с образованием дважды и четырежды протонированных форм. Влияние природы центрального атома в тетракоординационных комплексах $\text{MPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ на их основность, состоящее, по данным ЭСП и ^1H ЯМР-спектроскопии, в контролировании электронной плотности макроцикла и строения координационного узла, может использоваться для изменения кислотно-основных свойств металлофталоцианинов в свете их дальнейшего практического применения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Программы государственных академий наук на 2023–2025 гг. (тема 122040500043-7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demir S., Akbay S., Canımurbey B. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1308. P. 137981. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137981>
2. Ягодин А.В., Кормициков И.Д., Мартынов А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. V. 68. № 9. P. 1146. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600706>
3. Ботнарь А.А., Знойко С.А., Домарева Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. V. 67. № 3. P. 326. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030047>
4. Ertekin Z., Symes M.D. // Appl. Catal., A: General. 2023. V. 666. P. 119388. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119388>
5. Arin Öztürmen B., Akkol Ç., Tugba Saka E. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 158. P. 111647. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111647>
6. Gümrükçü Köse G., Keser Karaoğlu G. // Chem. Phys. 2023. V. 565. P. 111737. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111737>
7. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Nefedov S.E. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2012. V. 2012. P. 6888. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201200944>
8. Филиппова А.А., Кернер А.А., Знойко С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 243. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2002004X>
9. Tokunaga E., Mori S., Sumii Y. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 9. P. 10912. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01475>
10. Старухин А.С., Романенко А.А., Ильин А.Ю. и др. // Оптика и спектроскопия. 2023. V. 131. № 4. P. 518. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.04.55557.79-22>
11. Петров О.А., Максимова А.А., Рассолова А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 9. С. 1290. <https://doi.org/10.31857/S0044453723090157>
12. Kovanova M.A., Kuž'mina I.A., Postnov A.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 3. P. 477. <https://doi.org/10.1134/s0036024423030147>. [Кованова М.А., Кузьмина И.А., Постнов А.С. et al. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 386. <https://doi.org/10.31857/S0044453723030147>

13. *Murali Krishnan M., Baskaran S., Arumugham M.N.* // J. Fluorine Chem. 2017. V. 202. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.08.011>
14. *Ивакин В.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 6. С. 951.
<https://doi.org/10.31857/s0044460x23060148>
15. *Topal S.Z., Yuksel F., Gürek A.G. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2009. V. 202. № 2. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.009>
16. *Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20050157>
17. *Малысова А.С., Кострова Е.А., Абрамов И.Г. и др.* // Изв. Акад. наук. Сер. Химия. 2021. № 12. С. 2405.
18. *Kociscakova L., Senipek M.I., Zimcik P. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23. P. 427.
<https://doi.org/10.1142/S108842461950024X>
19. *Stuzhin P.A.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1999. V. 3. № 6. P. 500.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199908/10\)3:6/7<500::AID-JPPI68>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199908/10)3:6/7<500::AID-JPPI68>3.0.CO;2-9)
20. *Beeby A., FitzGerald S., Stanley C.F.* // Photochem. Photobiol. 2001. V. 74. P. 566.
[https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)074<0566:POTZPI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)074<0566:POTZPI>2.0.CO;2)
21. *Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю. и др.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 9. С. 1392.
<https://doi.org/10.31857/s0044460x23090081>
22. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N.* // Dyes Pigments. 2016. V. 128. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.004>
23. *Suslova E.E., Ovchenkova E.N., Lomova T.N.* // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 4325.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.06.021>
24. Химия синтетических красителей / Под ред. Венкатарамана К.Л.: Химия, 1977. Т. 5. С. 211.
25. *Ogunsipe A., Nyokong T.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 689. № 1. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.10.024>
26. *Суслова Е.Е., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. V. 87. № 10. P. 1693.
<https://doi.org/10.7868/S0044453713100245>
27. *Perelygin I.S., Afanas'eva A.M.* // Russ. J. Struct. Chem. 1973. V. 14. № 6. P. 1033.
28. *Бичан Н.Г.* Координационная химия и реакционная способность порфириновых комплексов родия и рения. Дис. ... канд. хим. наук. 2013. 207 с.
29. *Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 207.

Influence of the nature of the central atom on the basicity of octa(3,5-di-*tert*-butylphenoxy)phthalocyanine complexes

E. N. Ovchenkova^{a,*}, T. N. Lomova^a

^a*Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

^{*}*e-mail: enk@isc-ras.ru*

The knowledge of the parameters and mechanisms of proton transfer from the medium to the macrocyclic ligand of highly substituted phthalocyanines complexes is necessary for the optimization of the technological processes of catalysis and creating functional materials. The complexes of octakis(3,5-di-*tert*-butylphenoxy)phthalocyanine with 3d-metal ions were synthesized and their acid-base reactions were studied using UV-vis and ¹H NMR spectroscopy. The chemical structure of the complexes was established using elemental analysis, MALDI-TOF mass spectrometry, IR, ¹H NMR and UV-vis spectroscopy. The complete protonation of Co, Ni and Cu complexes occurs in mixtures of dichloromethane – trifluoroacetic acid. The doubly and quadruple protonated forms are identified in the UV-vis spectra. The concentration ranges of existence, UV-vis parameters and thermodynamic stability constants of protonated forms were determined, as well as their relationship with the electronic structure of the coordination center.

Keyword: substituted phthalocyanine, 3d-complexes, trifluoroacetic acid – dichloromethane, acid-base properties, spectroscopy

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИТТРИЯ(III) С КАРБАМИДОМ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ: СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

© 2024 г. Е. К. Беттельс^а, М. С. Полухин^а, И. А. Караваев^а, Е. В. Савинкина^{а, *},
Г. А. Бузанов^б, А. С. Кубасов^б, В. М. Ретивов^с

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

^сНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182 Россия

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 15.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Синтезированы координационные соединения иттрия(III) с карбамидом (Ur) и N,N-диметилацетамидом (DMAA) состава $[Y(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$, $[Y(Ur)_3(NO_3)_3]$ и $[Y(DMAA)_3(NO_3)_3]$. С помощью физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА, РСА, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия) определен их состав и установлены особенности строения, изучены процессы термоллиза в широком интервале температур. Показано, что выделенные координационные соединения могут быть использованы для синтеза наноразмерного оксида иттрия(III).

Ключевые слова: редкоземельные элементы, нитрат, амиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наночастицы оксида иттрия(III)

DOI: 10.31857/S0044457X24100072, EDN: JIRCCM

ВВЕДЕНИЕ

Получение оксида иттрия(III) Y_2O_3 , а также его смешанных оксидов с другими редкоземельными и переходными элементами в наноразмерном виде играет важную роль для химической технологии, поскольку их можно использовать при изготовлении материалов для твердооксидных топливных элементов. Одним из современных и перспективных электролитов является ZrO_2 , стабилизированный наноразмерным Y_2O_3 , обладающий повышенной ионной проводимостью [1–3]. Наночастицы Y_2O_3 также находят применение в качестве компонентов катализаторов для органического синтеза [4, 5], реакций получения водорода [6] и синтеза аммиака [7]. Так, в работе [5] была показана возможность использования наноразмерного Y_2O_3 , модифицированного наноразмерным SeO_2 , в качестве катализатора синтеза N-фенилформамида из муравьиной кислоты и анилина; конверсия и выход

продукта составили ~70%. В работе [6] наноразмерный Y_2O_3 с нанесенным на него наноразмерным Ni был использован в качестве катализатора в реакции разложения аммиака, обеспечив 100%-ную конверсию. Кроме того, образцы, полученные нанесением наноразмерного Y_2O_3 вместе с различными Ln^{3+} ($Ln = Eu, Tb, Tm$ [8], Pr [9], Yb [10]) на стекло, кварц и алюмосиликатные керамические пластины, были применены в качестве люминофоров. В работе [11] показано влияние добавки Y_2O_3 на характеристики керамики на основе SnO_2 . Данная керамика показывает малые токи утечки. Кроме того, добавление Y_2O_3 способствует понижению электропроводности и повышению нелинейности вольт-амперных характеристик. Оксид иттрия(III) Y_2O_3 находит также широкое применение для изготовления биомедицинских материалов, например в качестве прогностического маркера для выявления различных заболеваний [12], и обла-

дает антибактериальной и противоопухолевой активностью [13–16].

Одним из перспективных методов получения оксидов в наноразмерном состоянии, наряду с золь-гель технологией [17], гидротермальным [18, 19] и другими методами, является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации “горения раствора” (solution combustion synthesis, SCS) [20, 21]. Особенностью данного метода является возможность образования соединения, в котором наблюдается одновременное присутствие как окислителя, так и восстановителя (топлива), что служит предпосылкой для протекания внутримолекулярной экзотермической окислительно-восстановительной реакции. Роль окислителя зачастую выполняют нитраты металлов [22–25], а роль восстановителя играют различные органические вещества, такие как глицин, гидроксикислоты, амиды (например, N,N-диметилформамид) [22, 25–27].

Перспективными восстановителями являются N,N-диметилацетамид (DMAA) и карбамид (мочевина, Ur), характеризующиеся высокими значениями энтальпии сгорания: $\Delta H_{298}^{\circ} = -2598.04$ и -632.20 кДж/моль соответственно [28]. В литературе описано несколько соединений иттрия(III) с карбамидом и нитрат-анионами. В соединении состава $[Y(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2](NO_3)$

[23] центральный атом иттрия координирует четыре монодентатные молекулы карбамида, одну молекулу H_2O и два нитрат-иона, которые выполняют роль бидентатно-хелатирующих лигандов; координационное число (КЧ) равно 9, тип координационного полиэдра – трехшапочная тригональная призма. В соединении $[Y(Ur)_4(NO_3)_2](NO_3)$ [29] центральный атом иттрия координирует четыре монодентатные молекулы карбамида и два бидентатно-хелатирующих нитрат-иона; КЧ = 8, координационный полиэдр представляет собой двухшапочную тригональную призму. Следует отметить, что при изучении системы $Y(NO_3)_3-Ur-H_2O$ было обнаружено также соединение состава $Y(NO_3)_3 \cdot 3Ur$, однако оно не было структурно охарактеризовано [30]. Комплексы иттрия(III) с диметилацетамидом и нитрат-анионами не описаны.

Цель настоящей работы – определение оптимальных условий синтеза и выделения структурно не охарактеризованных ранее координационных соединений иттрия(III) с карбамидом и N,N-диметилацетамидом, идентификация полученных соединений и изучение их термического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез координационных соединений осуществляли путем взаимодействия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

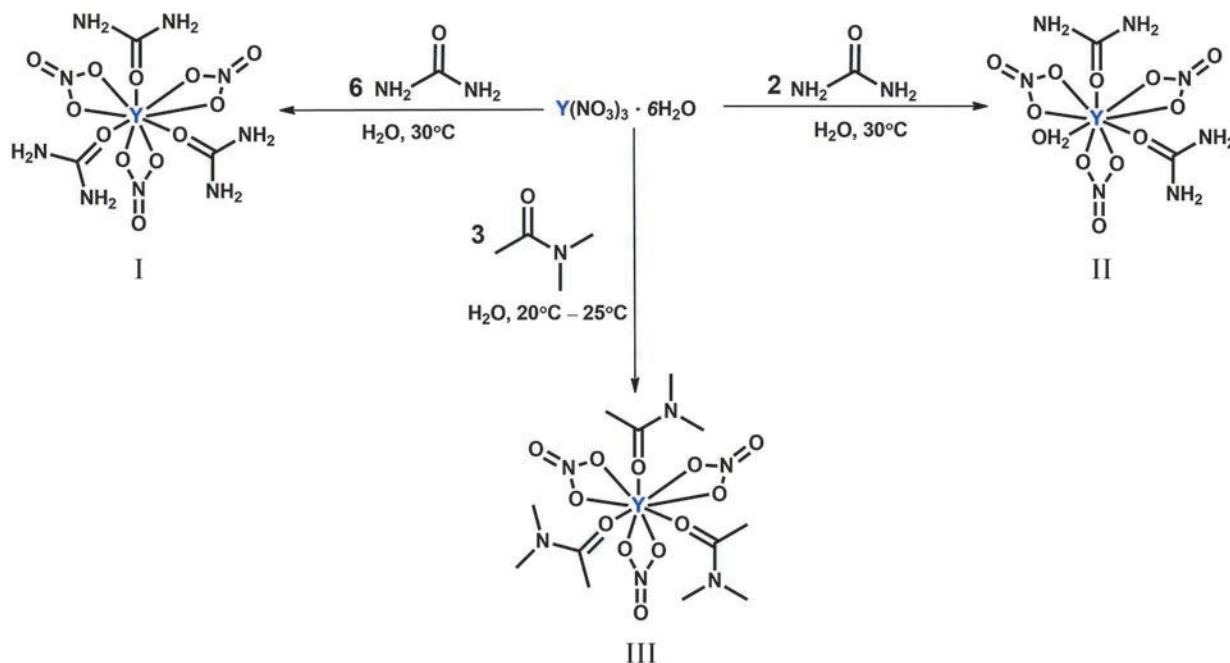


Схема 1. Схема синтеза комплексных соединений I, II и III

(х. ч., РЕАХИМ, Россия) с карбамидом ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99.8%) или N,N-диметилацетамидом ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, 99.8%) в различных мольных соотношениях; для гомогенизации полученных смесей добавляли минимальное количество дистиллированной воды.

Трис(нитрато-О,О)бис(карбамид-О)аква-иттрий $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (I) получали смешиванием навесок гексагидрата нитрата иттрия(III) (1.00 г, 2.6 ммоль) с карбамидом (0.31 г, 5.2 ммоль) и 1 мл дистиллированной воды. Выделение целевого продукта I проводили путем изотермического выпаривания растворителя при температуре 30°C. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием и высушивали над NaOH. Выход составил 0.68 г (57%). Элементный анализ:

Вычислено для $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{Y}$ (413), %: C 5.81; H 2.44; N 23.72.

Найдено, %: C 5.89; H 2.35; N 23.93.

Трис(нитрато-О,О)трис(карбамид-О)иттрий $[\text{Y}(\text{Ur})_3(\text{NO}_3)_3]$ (II) получали смешиванием навесок гексагидрата нитрата иттрия(III) (1.00 г, 2.6 ммоль) с карбамидом (0.47 г, 7.8 ммоль) и 1 мл дистиллированной воды. Выделение целевого продукта II осуществляли изотермическим выпариванием растворителя при температуре 30°C. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием и высушивали над NaOH. Выход составил 0.70 г (59%). Элементный анализ:

Вычислено для $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Y}$ (455), %: C 7.91; H 2.66; N 27.68.

Найдено, %: C 7.97; H 3.08; N 27.83.

Трис(нитрато-О,О)трис(N,N-диметилацетамид-О)иттрий $[\text{Y}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$ (III) получали смешиванием навесок гексагидрата нитрата иттрия(III) (3.77 г, 9.8 ммоль) с N,N-диметилацетамидом (2.56 г, 29.4 ммоль) и 5 мл дистиллированной воды. Формирование кристаллов III происходило при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием и высушивали на воздухе. Формирование кристаллов $[\text{Y}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$ (III) происходило при комнатной температуре. Выход составил 2.45 г (47 %). Элементный анализ:

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Y}$, %: C 26.85; H 5.08; N 15.66.

Найдено, %: C 27.10; H 5.14; N 15.78.

Содержание C, H и N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Италия).

Инфракрасные спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в области 4000–500 cm^{-1} . Образцы для исследования прессовали с бромидом калия (KBr). Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 cm^{-1} .

Фазовую чистоту выделенных соединений оценивали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Регистрацию порошковых дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, 40 кВ, 40 мА, диапазон углов $\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, кювета со вставкой из ориентированного монокристалла Si, шаг 0.01125° , время накопления 0.3 с).

Набор дифракционных отражений для кристаллов I–III получен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, ω – ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [31]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [32]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода NH- и CH_2 -групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты выполнены с использованием программы SHELXTL [33]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [34].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2345301–2345303).

Комплексный термический анализ проводили на приборах Q500 и Q100 (Intertech, США). Для проведения термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцы готовили по стандартной методике. Все измерения проводили

в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин, погрешность измерения 0.01–0.02°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия нитрата иттрия(III) с карбамидом или N,N-диметилацетамидом выделены и охарактеризованы следующие координационные соединения: $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (I), $[\text{Y}(\text{Ur})_3(\text{NO}_3)_3]$ (II) и $[\text{Y}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$ (III). Наряду с описанным ранее инконгруэнтно растворимым соединением с мольным отношением иттрий : карбамид = 1 : 3 получено новое соединение с отношением иттрий : карбамид = 1 : 2, которое не было обнаружено при изучении системы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{--Ur--H}_2\text{O}$ [30], по-видимому, из-за очень узкой области кристаллизации.

Содержащие одновременно донорные атомы кислорода и азота органические лиганды могут координироваться через атом кислорода карбонильной группы или атом азота аминогруппы. Характер координации амидных лигандов и ионов NO_3^- в выделенных комплексах дополнительно подтвержден методом ИК-спектроскопии (табл. 1, рис. S1).

Смещение полосы валентных колебаний связи C=O (полоса амид I) в область низких частот (1649 и 1647 см^{-1}) в комплексах I и II относительно свободной мочевины (1675 см^{-1}) и в комплексе III (1630 см^{-1}) относительно свободного диметилацетамида (1650 см^{-1}) говорит об ослаблении связи CO, что обусловлено образованием координационной связи лигандов с металлом через донорный атом кислорода [35]. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения $\nu_{2\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ 1483–1421 см^{-1} , $\nu_{\text{las}}(\text{NO}_3^-)$ 1329–1322 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1037–972 см^{-1} , $\pi(\text{NO}_3)$ 824–817 см^{-1} и $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ 775–579 см^{-1} , характерные для нитрат-ионов, выполняющих роль бидентатно-хе-

латирующих лигандов. Полосы поглощения некоординированных (свободных) нитрат-ионов в ИК-спектрах отсутствуют. Широкие полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O})$ в области 3600–3200 см^{-1} говорят о наличии развитой системы водородных связей в выделенных соединениях.

Методом РФА подтверждено образование новых соединений в системах $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{--L--H}_2\text{O}$, где L = Ur, DMAA; на дифрактограммах выделенных образцов отсутствуют рефлексы исходных кристаллических веществ. Экспериментальные дифрактограммы находятся в хорошем согласии с теоретическими, рассчитанными по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. 1), что говорит об однофазности выделенных веществ. Кроме того, дифрактограммы соединений с L = Ur отличаются от таковых для известных соединений $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ и $[\text{Y}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ [23, 29].

Кристаллическая и молекулярная структура соединений I (рис. 2а), II (рис. 2б) и III (рис. 2в) определена методом рентгеноструктурного анализа. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 2.

Комплекс I кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$). Центральный ион Y^{3+} связан с одной молекулой воды, двумя молекулами мочевины и тремя нитрат-ионами. Обе молекулы мочевины и молекула воды играют роль монодентатных лигандов, три иона NO_3^- являются бидентатно-хелатирующими лигандами. КЧ атома иттрия равно 9; координационный полиэдр можно описать как одношапочную квадратную антипризму (одношапочный томпсоновский куб), основание “шапки” которого формируют четыре атома кислорода: два принадлежат молекулам карбамида, один – молекуле воды и еще один – нитратной группе. Второй атом кислорода группы NO_3^- лежит в вершине

Таблица 1. Частоты поглощения основных колебаний в ИК-спектрах комплексов I–III, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$	$\pi(\text{NO}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})$
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1554	1476	1039	830	671	—	—
Ur	—	—	—	—	—	3268, 3333, 3436	1675
DMAA	—	—	—	—	—	3552	1650
I	1586	1483, 1329	1037	821	582, 749	3336	1649
II	1583	1481, 1326	1033	824	579, 775	3466	1647
III	1517	1421, 1322	972, 1034	817	600, 746	3442	1630

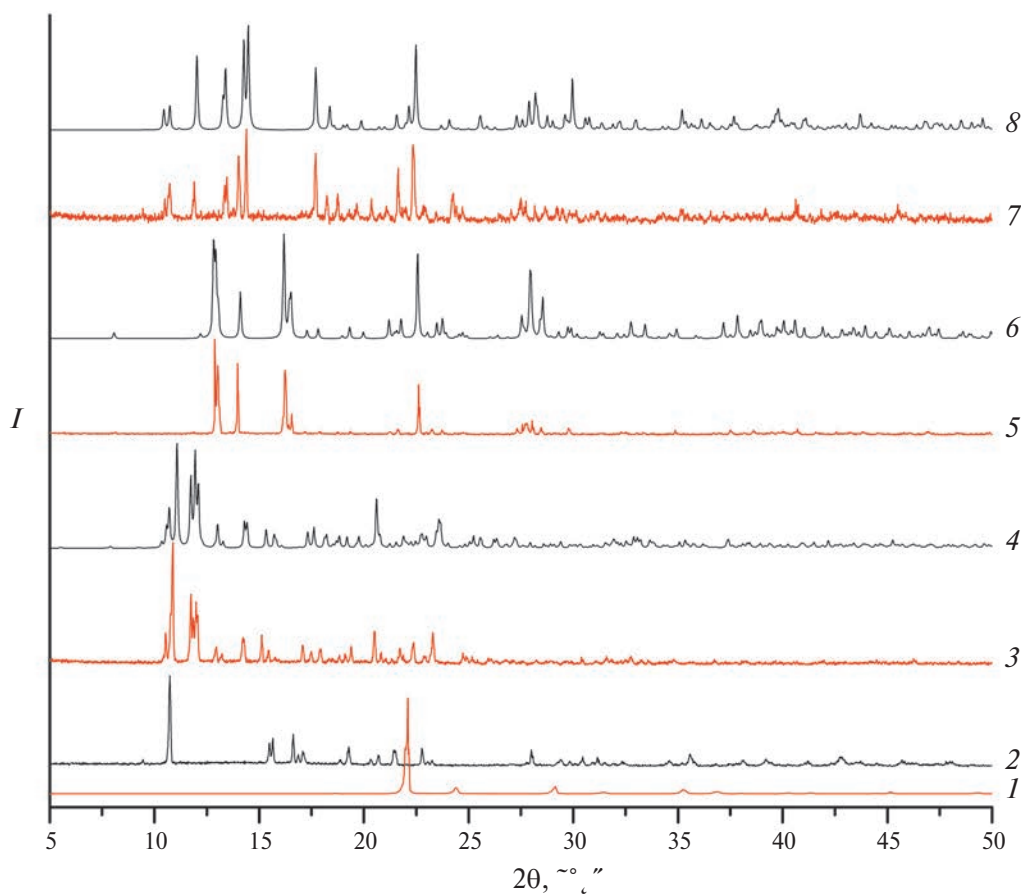


Рис. 1. Дифрактограммы прекурсоров и выделенных комплексов: 1 – Уг, 2 – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 – III (эксп.), 4 – III (теор.), 5 – I (эксп.), 6 – I (теор.), 7 – II (эксп.), 8 – II (теор.)

этой пирамиды. Во внутренней сфере комплекса I наиболее короткие связи с комплексообразователем образуют молекулы карбамида (2.213 и 2.269 Å), более длинную – молекула воды (2.350 Å), а самые длинные связи наблюдаются для нитратных групп (табл. S1). Значения угла YOC (142° и 151°) говорят о наличии как ковалентного (идеальный угол 120°), так и ионного (идеальный угол 180°) характера взаимодействия между комплексообразователем и органическим лигандом [36, 37]. Величины торсионных углов (табл. S1) указывают на то, что обе молекулы амидного лиганда при координации теряют свою планарность (отклонение от 180° составляет 25.21° и 61.18° соответственно), координированные нитратные группы также имеют некоторое отклонение от планарной геометрии (2.07° , 7.67° и 8.75°).

Комплекс II кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). По сравнению с I, в составе комплексного соединения II координированная молекула воды замещена дополнитель-

ной молекулой органического лиганда; таким образом, центральный атом координирует три монодентатные молекулы карбамида и три бидентатно-хелатирующие нитрат-иона. КЧ атома иттрия сохраняется равным 9, координационный полиэдр также можно описать как искаженную одношапочную квадратную антипризму (одношапочный томпсоновский куб). Четырехугольное основание “шапки” формируют три атома кислорода амидного лиганда (Уг) и один атом кислорода нитратной группы. Второй атом кислорода группы NO_3^- формирует вершину этой искаженной пирамиды. Анализ данных длин связей говорит о более прочном взаимодействии всех трех молекул карбамида с центральным ионом Y^{3+} (2.238, 2.274 и 2.305 Å) по сравнению с координированными нитратными группами (табл. S1). По величинам торсионных углов можно сказать, что одна молекула амидного лиганда имеет практически плоское строение (отклонение от 180° составляет 4.4°), а две другие имеют большее отклонение от планарности,

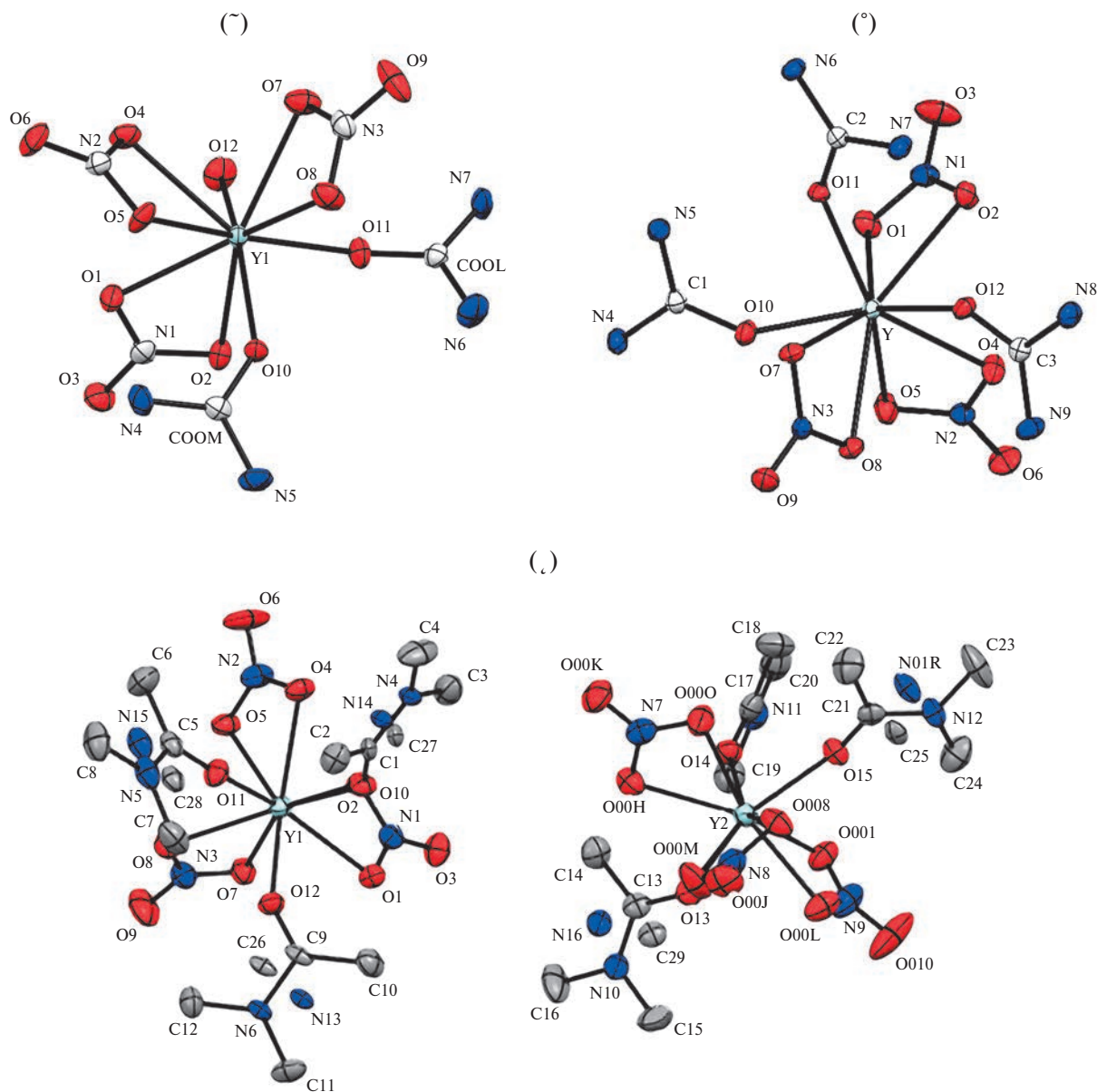


Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов I (а), II (б), III (в)

но не такое сильное, как в комплексе I; координированные нитратные группы также имеют незначительные отклонения от планарной геометрии (табл. S1).

Комплекс III также имеет молекулярное строение и кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbca*). В элементарной ячейке III присутствуют два независимых молекулярных комплекса. С центральным ионом Y^{3+} связаны три молекулы DMAA и три нитрат-иона. Стоит отметить, что молекулы амида играют роль монодентатных лигандов и координируются к центральному иону через донорные атомы

кислорода. Нитрат-ионы показывают бидентатно-хелатирующий характер координации. Координационное число центрального атома иттрия равно 9. Основания координационного полиэдра одного комплекса представлены выпуклыми четырехугольниками, сформированными четырьмя атомами кислорода (O_{16} , O_{17} , O_{22} , O_{23}) двух нитратных групп (нижнее основание многогранника), а также тремя атомами кислорода карбонильной группы молекул DMAA (O_{13} , O_{14} , O_{15}) и одним атомом кислорода (O_{21}) нитратной группы (верхнее основание). Второй атом кислорода нитратной группы (O_{21}) лежит в вер-

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики комплексов

Параметр	I	II	III
Молекулярная формула	$C_2H_{10}N_7O_{12}Y$	$C_3H_{12}N_9O_{12}Y$	$C_{12}H_{27}N_6O_{12}Y$
M , г/моль	473.15	455.14	536.29
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbca$
a , Å	12.0102(15)	9.7076(2)	16.7244(10)
b , Å	8.8837(13)	15.8056(3)	17.0941(10)
c , Å	13.775(3)	10.0702(3)	31.9345(18)
β , град	114.334(9)	96.1410(10)	90
V , Å ³	1339.15	1536.25	9129.71
Z	2	4	16
T , К	150	150	296
Излучение (λ , нм)	MoK_{α} (0.71073)	MoK_{α} (0.71073)	MoK_{α} (0.71073)
Размер кристалла, мм ³	$0.2 \times 0.1 \times 0.06$	$0.3 \times 0.2 \times 0.15$	$0.2 \times 0.12 \times 0.02$
$\rho_{расч}$, г/см ³	2.054	1.968	1.561
μ , мм ⁻¹	4.485	3.882	2.622
$\theta_{min} - \theta_{max}$, град	3.72–68.8	4.81–66.6	3.52–52.1
T_{min}/T_{max}	0.471/0.777	0.389/0.594	0.622/0.949
$F(000)$	813.5	912	4416
Число измеренных отражений	8050	22412	50398
Число независимых отражений	4512 [$R_{int} = 0.0295$]	5927 [$R_{int} = 0.0376$]	9016 [$R_{int} = 0.0709$]
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3334	4707	6469
Число параметров	207	226	619
GOF по F^2	1.028	1.017	1.028
R_1, wR_2 по N_0	0.0373, 0.0680	0.0285, 0.0606	0.0432, 0.0750
R_1, wR_2 по N	0.0642, 0.0747	0.0451, 0.0650	0.0757, 0.0848
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.93/–0.85	0.39/–0.56	0.50/–0.55

шине “шапки”. Таким образом, охарактеризованный полиэдр — одношапочная тетрагональная антипризма. Схожая картина наблюдается и для второго комплекса. Значения длин связей, валентных и торсионных углов представлены в табл. S1. Расположение, близкое к планарному, демонстрируют две нитратные группы в первом молекулярном комплексе, о чем свидетельствуют значения торсионных углов (отклонение от планарности 1.32° и 1.88°). Незначительное отклонение от планарной геометрии наблюдается также для одной из нитратных групп второго молекулярного комплекса (отклонение 0.63°). Молекулы N,N-диметилацетамида имеют значительное отклонение от планарной геометрии, о чем свидетельствуют значения соответствующих торсионных углов (табл. S1).

Сравнение длин связей (табл. S1) показывает, что в комплексах более прочно связаны с металлом-комплексобразователем атомы кислорода

амидных лигандов. Анализ значений валентных углов показывает, что в одном молекулярном комплексе связи металла-комплексобразователя с амидным лигандом носят существенно ионный характер, так как значения валентных углов $Y_2OC > 140^\circ$ (табл. S1), а в другом комплексе наблюдается различный характер связывания с центральным атомом: одна из координированных молекул N,N-диметилацетамида демонстрирует преимущественно ионный характер связывания, а для двух других наблюдается высокая доля ковалентной составляющей, что подтверждается значениями валентных углов YOC , представленных в табл. S1.

Термическое поведение комплексов I–III на воздухе было изучено методами ТГА и ДСК. Показано, что соединения разлагаются в несколько стадий (рис. 3). Результаты термического разложения комплексов I–III приведены в табл. 3.

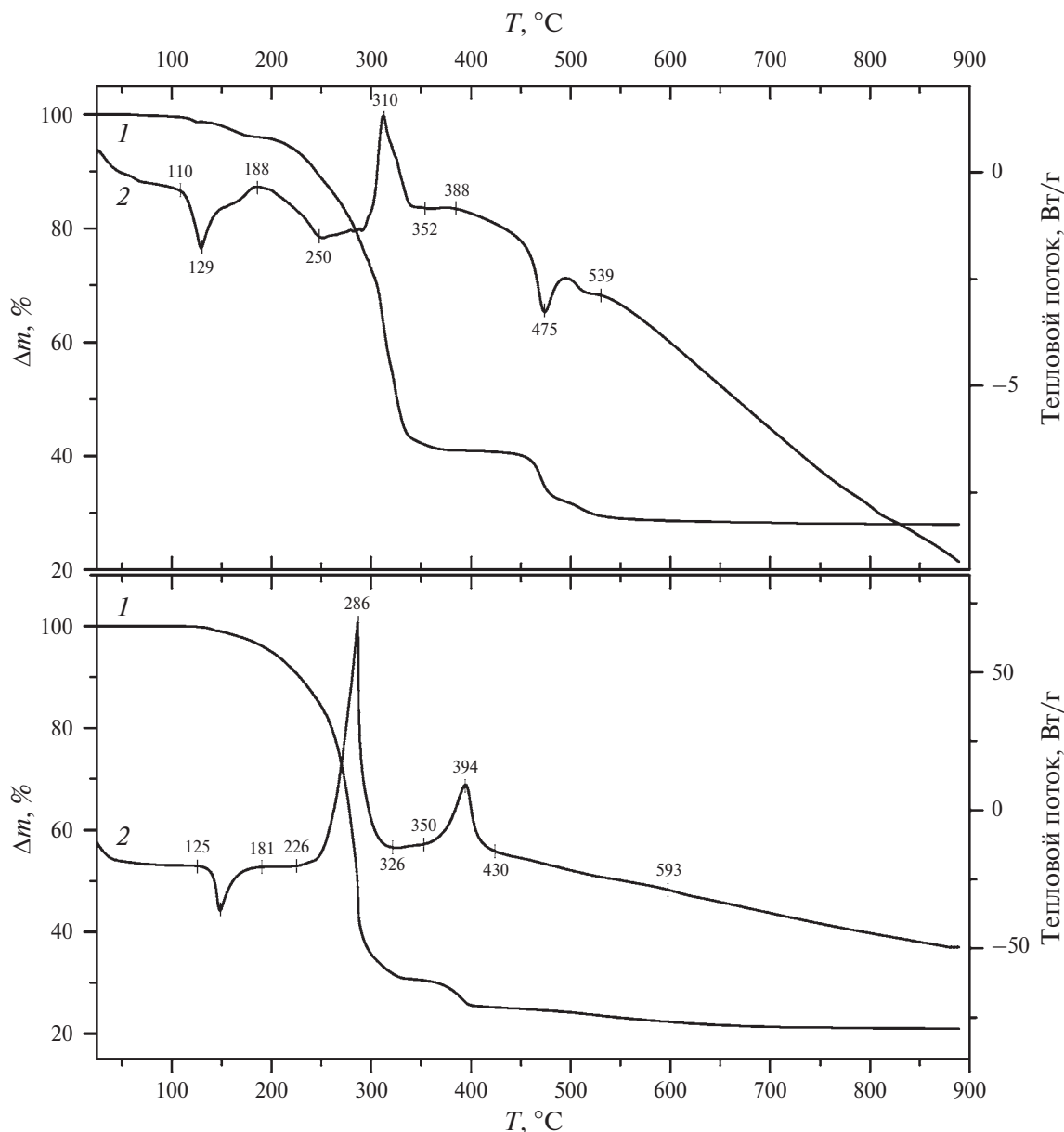


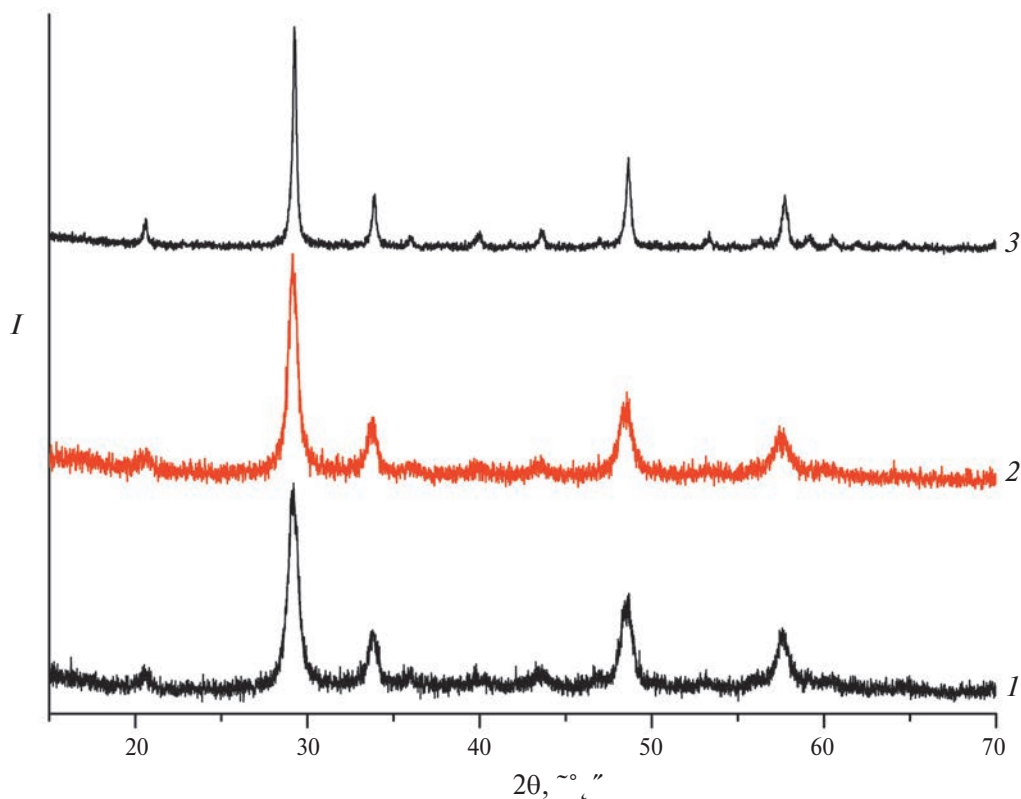
Рис. 3. Термограммы комплексов I (а) и III (б) на воздухе; 1 – кривая потери массы, 2 – дифференциальная кривая

При разложении карбамидных комплексов в диапазоне температур 105–185°C наблюдается незначительный эндоэффект, который можно отнести к плавлению исследуемого образца. Потеря массы, сопровождающая данное превращение, относится к удалению как адсорбированной, так и координационной воды. При дальнейшем нагревании в интервале температур 186–350°C последовательно наблюдаются незначительный эндотермический эффект (188–300°C) и выраженный экзотермический эффект (300–350°C), которые можно отнести к конденсации двух молекул карбамида в биурет

и его последующему окислению нитрат-ионами [38]. Данный факт находится в хорошем согласии с результатами ИК-спектроскопии. Так, в образцах, полученных при отжиге комплекса I до температуры 300°C, обнаружены полосы, подтверждающие образование амида аллофановой кислоты (биурета). В ИК-спектрах образцов, отожженных до 400°C, наблюдается формирование фазы основного нитрата иттрия(III) ($\nu(\text{N}=\text{O})$ 1484 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{ONO})$ 1382 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1025 cm^{-1}), что находится в согласии со значением потери массы. В интервале температур 450–490°C наблюдается незначительный эндо-

Таблица 3. Результаты термического анализа комплексов

Комплекс	Эндоэффекты, °С	Экзоэффекты, °С	Интервал протекания SCS, °С	Температура образования Y_2O_3 , °С
I	129, 250, 475	310	270–470	540
II	128, 270, 467	329	270–470	560
III	149	286, 394	220–430	600


 Рис. 4. Дифракционные картины препаратов Y_2O_3 , полученных при отжиге комплексов III (1), I (2), II (3) на воздухе

термический эффект, соответствующий разложению $YO(NO_3)$ до оксида иттрия(III).

Образование Y_2O_3 подтверждено методом РФА образцов, полученных при отжиге комплексов I и II при 600°C (рис. 4).

Для III эндоэффект с максимумом при 149°C соответствует плавлению комплекса; следующий за ним выраженный экзоэффект (220–330°C) отвечает внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции, которая, по-видимому, протекает с образованием комплекса β-лактама с нитратом иттрия(III), о чем свидетельствуют кривые потери массы (рис. 3) и наличие интенсивной полосы поглощения при 1740 cm^{-1} в ИК-спектре продукта отжига при 315°C (рис. S2). Экзоэффект с максимумом при 394°C обусловлен, вероятно, раз-

ложением комплекса β-лактама до основных солей иттрия(III), а последующий эндоэффект при 593°C соответствует их разложению с образованием Y_2O_3 (рис. 4).

Значения средних размеров кристаллитов рассчитаны с помощью уравнения Шеррера. Для оксидов, полученных из комплексов I, II и III, они составляют 10, 23 и 12 нм соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии нитрата иттрия(III) с карбамидом и N,N-диметилацетамидом получены координационные соединения состава $[Y(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (I), $[Y(Ur)_3(NO_3)_3]$ (II) и $[Y(DMAA)_3(NO_3)_3]$ (III). Выделенные комплексы имеют молекулярное строение. Следует отметить, что в структуре III в элементарной

ячейке находятся два независимых молекулярных комплекса. Координационное число иттрия во всех случаях равно 9.

В зависимости от лиганда наблюдаются различия в термическом поведении охарактеризованных комплексов. При использовании N,N-диметилацетамида в качестве лиганда наблюдаются более низкие температуры протекания SCS (220–430°C), что обусловлено значительным содержанием углерода в молекуле DMAA. Формирование оксидной фазы во всех случаях завершается при температуре ~600°C, дифракционные пики Y_2O_3 находятся в хорошем согласии с дифракционными пиками Y_2O_3 из базы данных. Выполнена оценка средних размеров кристаллитов с помощью уравнения Шеррера, результаты которой говорят о наноразмерности полученного Y_2O_3 . Таким образом, показана возможность использования комплексов I–III в качестве прекурсоров для получения оксида Y_2O_3 в наноразмерном виде.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24100061>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Химический анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ – на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Термический анализ выполнен с помощью оборудования Центра совместного использования средств НИЦ Курчатовского института “Исследовательский центр–ИРЕА”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа финансировалась за счет средств бюджета РТУ МИРЭА, ИОНХ РАН, НИЦ “Курчатовский институт”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao S.J., Wang C., Liu T. L. et al. // Int. J. Hydrogen. Energy. 2017. V. 42. P. 29949. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.143>
2. Cho G.Y., Yu W., Lee Y.H. et al. // Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol. 2020. V. 7. P. 423. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00082-9>
3. Сапин В.А., Буш А.А. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 55.
4. Pan C., Huang B.H., Fan C. et al. // Rare Metals. 2020. V. 40. P. 1785. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01475-5>
5. Gao W., Wen D., Ho I.C., Qu Y. // Mater. Today Chem. 2019. V. 12. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.002>
6. Zhang R., Tu Z.A., Meng S. et al. // Rare Metals. 2023. V. 42. P. 176. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02136-5>
7. Shimoda N., Kimura Y., Kobayashi Y. et al. // Int. J. Hydrogen. Energy. 2017. V. 42. P. 29745. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.108>
8. Hao J., Studenikin S.A., Cocivera M. // J. Lumin. 2001. V. 93. P. 313. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(01\)00207-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00207-1)
9. Diego-Rucabado A., Segura A., Aguado F. et al. // J. Lumin. 2022. V. 252. P. 119378. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119378>
10. Hasabeldaim E., Swart H.C., Kroon R.E. // Phys. B: Condens. Matter. 2023. V. 671. P. 415417. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415417>
11. Bernard-Granger G., Guizard C., San-Miguel L. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 9. P. 2698. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01759.x>
12. Saratale R.G., Karuppusamy I., Saratale G.D. et al. // Colloids Surf., B. 2018. V. 180. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.05.045>
13. Rajakumar G., Mao L., Bao T. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 5. P. 2172. <https://doi.org/10.3390/app11052172>
14. Kannan S.K., Sundrarajan M. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. P. 945. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0927-7>
15. Nagajyothi P.C., Pandurangan M., Veerappan M. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 216. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.081>
16. Mariano-Torres J.A., Lopez-Marure A., Garcia-Hernandez M. et al. // Mater. Trans. 2018. V. 59. № 12. P. 1915. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018248>
17. Gaponov A.V. // Phys. B: Condens. Matter. 2022. V. 639. P. 414010. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414010>
18. Li N., Yanagisawa K. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 8. P. 1738. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.031>

19. *Abdulghani A.J., Al-Ogedy W.M.* // Iraqi J. Sci. 2015. V. 56. № 2. P. 1572.
20. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. № 4. P. 203.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
21. *Gizowska M., Piatek M., Perkowski K. et al.* // Nanomater. 2020. V. 10. № 5. P. 831.
<https://doi.org/10.3390/nano10050831>
22. *Chen K., Peng J., Srinivasakannan C. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 742. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.258>
23. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
24. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
25. *Караваяев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 67. № 8. С. 1080.
26. *Петричко М.И., Караваяев И.А., Савинкина Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 482.
27. *Mangalaja R.V., Mouzon J., Hedstrom P. et al.* // Powder Technol. 2009. V. 191. № 3. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.10.019>
28. *Ryskaliyeva A.K., Baltbayev M.E., Zhubatova A.M.* // Acta. Chim. Slov. 2018. V. 65. P. 127.
<https://doi.org/10.17344/acsi.2017.3683>
29. *Koslowski N., Hoffmann R.C., Trouillet V. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 31386.
<https://doi.org/10.1039/C9RA05348D>
30. *Худайбергенова Н., Сулайманкулов К.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 1156.
31. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
32. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
33. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
34. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
35. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
36. *Hay B.P., Hancock R.D.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 21. № 1. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00366-0)
37. *Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 22. P. 5887.
<https://doi.org/10.1021/ic980641j>
38. *Schaber P.M., Colson J., Higgins S. et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 424. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>

COORDINATION COMPOUNDS OF YTTRIUM(III) WITH UREA AND DIMETHYLACETAMIDE: COMPOSITION, STRUCTURE, THERMAL BEHAVIOR

**E. K. Bettels^a, M. S. Polukhin^a, I. A. Karavaev^a, E. V. Savinkina^{a,*},
G. A. Buzanov^b, A. S. Kubasov^b, V. M. Retinov^c**

^a*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

^c*Kurchatov Institute National Research Center, Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Coordination compounds of yttrium(III) nitrate with urea (Ur) and *N,N*-dimethylacetamide, [Y(H₂O)(Ur)₂(NO₃)₃] (I), [Y(Ur)₃(NO₃)₃] (II) and [Y(DMAA)₃(NO₃)₃] (III), were synthesized; their compositions, structural features and thermolysis were studied with the use of elemental analysis, IR spectroscopy, X-ray powder and single-crystal diffraction, thermal gravimetric analysis, differential scanning calorimetry. The coordination compounds can be used for the synthesis of nano-scale yttrium(III) oxide.

Keywords: rare-earth elements, nitrate, amides, solution combustion synthesis, nano-scale yttrium(III) oxide

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{a,*}, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^a,

А. В. Хорошилов^a, Н. Н. Ефимов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Калориметрическими методами измерена изобарная теплоемкость гексаалюмината магния-празеодима $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита в интервале температур 2–1865 К. По согласованным и сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции (энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в указанном интервале температур. Обнаружена положительная аномалия теплоемкости с максимумом при ~8 К, рассчитаны ее энтропия и энтальпия. С помощью метода динамической магнитной восприимчивости исследованы магнитные свойства в диапазоне температур 2–300 К. По результатам измерений магнитных свойств обнаружена аномалия на мнимой компоненте динамической магнитной восприимчивости, температурный диапазон которой согласуется с областью аномалии теплоемкости.

Ключевые слова: гексаалюминаты, празеодим, теплоемкость, термодинамика, динамическая магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0044457X24100081, **EDN:** J1HKWV

ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным, теплопроводность гексаалюминатов магния и редкоземельных элементов (RE) $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита почти на 20% ниже теплопроводности стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония YSZ [1], что создает перспективы их использования в качестве материалов термобарьерных покрытий [2–6]. Это свойство магнетоплюмбитов связывают с особенностями структуры, в которой чередуются слои оксидов и шпинели MgAl_2O_4 , а также с существенным различием масс редкоземельных элементов, магния и алюминия [7]. Кроме того, обнаружено незначительное спекание гексаалюминатов магния-РЗЭ при температурах ~1500°C [3], что существенно для технологии нанесения и эксплуатации плотных оксидных защитных покрытий. Известно, что на поверхности сплава, нанесенного на поверхность турбинных лопаток, образуется тонкий оксидный слой, содержащий оксид алюминия [2, 8], поэтому при использовании в качестве защитного покрытия гексаалюмината магния-РЗЭ, термическое расширение которого [1, 3, 9, 10] сопоставимо с Al_2O_3 [11, 12], не возникает существенных механических напряжений.

В литературе описаны различные способы синтеза гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита (например, [13–15]), однако в основном применяли методы спекания оксидов с промежуточной гомогенизацией и финальным отжигом при высоких температурах [16], а также осаждение из водных растворов гидроксидов с последующим отжигом осадка [10].

Термодинамические свойства гексаалюминатов со структурой магнетоплюмбита, включая теплоемкость, до настоящего времени не изучены, тогда как они важны для оценки вероятности взаимодействия этих веществ с окружающей средой при различных условиях и их термодинамической стабильности по отношению к сосуществующим фазам на фазовой диаграмме в широком диапазоне температур. Температурная зависимость теплоемкости необходима, в том числе для более точных расчетов теплопроводности, тогда как для приближенной оценки теплопроводности $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ авторы [17] были

вынуждены воспользоваться правилом Неймана–Коппа [18].

Следует отметить, что величины термодинамических функций в широком диапазоне температур важны также для корректной оценки энтальпийного и энтропийного факторов при расчете энергии Гиббса, поэтому требуется максимальная точность измерений теплоемкости, особенно в области низких температур, где наблюдается существенный прирост энтропии.

Цель настоящей работы – измерение теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в широком интервале температур, согласование данных, полученных различными калориметрическими методами, расчет термодинамических функций в диапазоне 2–1865 К, а также исследование магнитных свойств методом динамической магнитной восприимчивости в области температур 2–300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаалюминат магния-празеодима $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ синтезировали методом обратного осаждения, например [19]. Для этого готовили водные растворы нитратов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., 99.9 мас. %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., РусХим) и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %, РЕАХИМ). Раствор со стехиометрическим соотношением металлов готовили взвешиванием необходимых количеств растворов нитратов с предварительно определенными молярными концентрациями, а затем приливали во взятый с избытком концентрированный водный раствор аммиака при интенсивном перемешивании. Полученный осадок гидроксидов сушили и ступенчато отжигали. На последней стадии образец отжигали при 1700°C (1973 К) в течение 6 ч. Ранее этот метод получения гексаалюминатов был использован при изучении высокотемпературной теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [20].

Структуру, состав и морфологию образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ изучали методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и элементного анализа. Параметры структуры и отсутствие в образце примесных фаз определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Результаты исследования обрабатывали с помощью программы BrukerEVA, использовали базу данных

ICDDPDF-2. Параметры решетки рассчитывали методом полнопрофильного анализа с помощью программного комплекса TOPAS V4.2.

Морфологию образцов исследовали на электронном микроскопе Tescan Amber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кэВ. В качестве детектора использовали BSE-детектор. Для определения состава поверхности применяли EDX-спектрометр при ускоряющем напряжении до 20 кэВ.

Теплоемкость полученного вещества измеряли тремя независимыми калориметрическими методами: с помощью релаксационной (установка PPMS-9, Quantum Design Inc.), адиабатической (БКТ-3, ИП Малышев) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 404F1 Pegasus, Netzsch) [21]. Перед изучением теплоемкости гексаалюмината магния-празеодима для оценки калориметрических установок выполняли измерения теплоемкости стандартных образцов меди, бензойной кислоты и альфа-корунда.

Сглаживание экспериментальных значений и расчет термодинамических функций проводили с помощью полиномов и опубликованного программного комплекса CpFit [22, 23].

Измерения динамической магнитной восприимчивости осуществляли с использованием автоматизированного комплекса для проведения физических измерений PPMS-9 Quantum Design в нулевом внешнем магнитном поле и магнитном поле напряженностью 1000 Э при амплитудах переменного магнитного поля 1 и 10 Э на частотах 100–10000 Гц в интервале температур от 2 до 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный образец гексаалюмината магния-празеодима, согласно результатам рентгеновской дифракции, имеет структуру магнетоплюмбита (рис. S1) с параметрами решетки (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) $a = 5.587(2)$, $c = 21.896(3) \text{ \AA}$, $V = 591.9(2) \text{ \AA}^3$, которые удовлетворительно согласуются с данными [17].

Изучение поверхности образца методом растровой электронной микроскопии показало, что размер частиц превышает 200 нм (рис. S2).

Судя по EDX-спектру, образец гексаалюмината Mg-Pr не содержит заметного количества при-

месных элементов (рис. S3). Картографическое исследование поверхности образца продемонстрировало однородность и равномерное распределение составляющих элементов (рис. S4). По данным EDX-спектроскопии, соотношение элементов Pr : Mg : Al : O в образце гексаалюмината магния-празеодима составило $(3.69 \pm 0.93) : (3.28 \pm 0.24) : (33.01 \pm 3.02) : (58.57 \pm 2.63)$, что в пределах погрешности определения соответствует стехиометрическому $3.13 : 3.13 : 34.37 : 59.37 = 1 : 1 : 11 : 19$.

Теплоемкость $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ измерена методами релаксационной (2.11–34.5 K), адиабатической (23.79–346.12 K) и дифференциальной сканирующей калориметрии (335–1865 K) (табл. S1). При расчетах теплоемкости использовали величину мольной массы 765.995 г/моль, вычисленную из атомных масс, рекомендованных в [24].

Измеренные различными методами значения теплоемкости согласовали, приняв за опорные величины данные адиабатической калориметрии. Полученная температурная зависимость $C_{p,m}(T)$ не имеет выраженных аномалий, которые могли бы свидетельствовать о протекании структурных фазовых превращений (рис. 1).

Поскольку кривая температурной зависимости теплоемкости имеет достаточно сложный вид, аппроксимация температурной зависимости теплоемкости выполнена в трех температурных диапазонах. В области экстраполяции к 0 ниже 2.9 K она описана уравнением:

$$C_{p,m}(T) = aT^3 + bT. \quad (1)$$

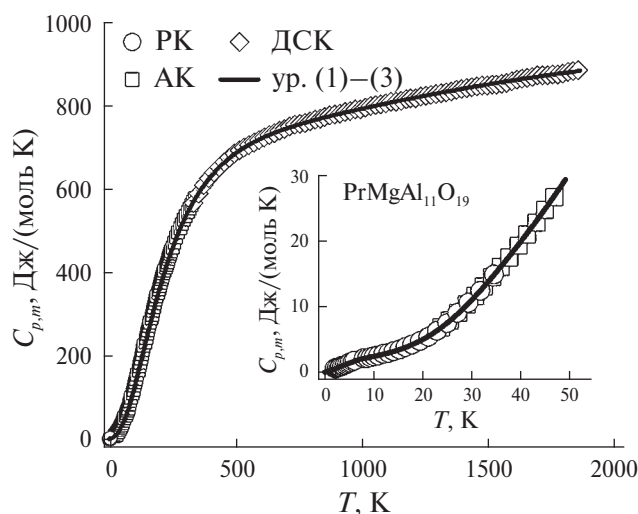


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

Участок кривой теплоемкости между 2.6 и 7.9 K аппроксимирован с использованием полинома вида:

$$C_{p,m}(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 + A_6T^6 + A_7T^7, \quad (2)$$

где A_0 – A_7 – коэффициенты полинома.

Выше 7.9 K температурная кривая теплоемкости описана с помощью линейной комбинации функций Эйнштейна [22, 23]:

$$C_{p,m}(T) = 3R \sum a_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2], \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, a_i и θ_i – варьируемые параметры.

Значения коэффициентов уравнений (1)–(3) приведены в табл. S2.

Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаживающей кривой ($\delta C_{p,m}$, %) не превысили 0.5% в интервале 300–1865 K, увеличиваясь до 2% при самых низких температурах.

Из литературы известно, что в области самых низких температур соединения празеодима претерпевают магнитный фазовый переход, но природа низкотемпературного магнитного состояния может быть различной: антиферромагнитное состояние [25], динамический спиновый лед [26], спиновое стекло и спиновая жидкость [27]. В настоящей работе в области самых низких температур наблюдали пологую аномалию теплоемкости с максимумом ~ 10 K (рис. 1, вставка). Для оценки энтропии и изменения энтальпии аномалии была определена разность теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и суммы теплоемкости изученного нами ранее диамагнитного $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [28] и расчетных значений теплоемкости аномалии Шоттки для уровня 50 cm^{-1} , полученных ранее для станната празеодима $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [29] (рис. 2). В результате этого в области температур ~ 23 K выделена пологая линзовидная аномалия теплоемкости, значения энтропии и энтальпии для которой составили $S_{\text{аном}} = 3.22 \text{ Дж/(моль K)}$ и $\Delta H_{\text{аном}} = 26.3 \text{ Дж/моль}$.

Полученное значение энтропии удовлетворительно согласуется с величиной $3.1 \text{ Дж/(моль (Pr) K)}$ для перехода $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в состояние динамического спинового льда [26], хотя теоретическое значение энтропии такого

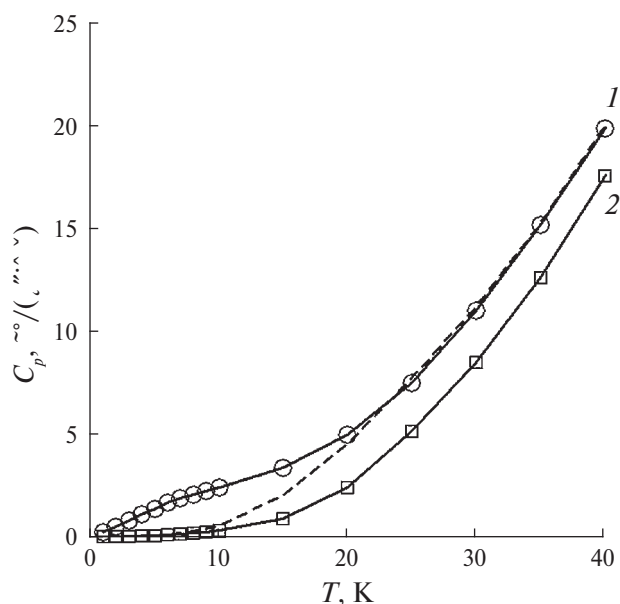


Рис. 2. Теплоемкость в области низкотемпературной аномалии: 1 – теплоемкость $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 2 – теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [27], штриховая линия – $(C_p(\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}) + C_{\text{Sch}})$ (50 cm^{-1})

перехода имеет несколько большую величину: $S_{\text{mag}} = R[\ln 2 - 0.5 \ln(3/2)] = 4.1 \text{ Дж}/(\text{моль (Pr) K})$.

Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные величины термодинамических функций (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в области температур 2–1865 К приведены в табл. 1.

Данные по теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, полученные методом ДСК, были аппроксимированы с использованием уравнения Майера–Келли [30], которое обычно применяется для описания теплоемкости в области высоких температур:

$$C_p(335\text{--}1865 \text{ K}) = 723.65 + 0.0892941T - 20994200/T^2 (R^2 = 0.9998). \quad (4)$$

Для оценки применимости правила Неймана–Коппа [17] к описанию теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области высоких температур проанализированы два соотношения:

$$C_p(\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{Pr}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgO}) + 5.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3), \quad (5)$$

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

$T, \text{ K}$	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ K})$, Дж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0 \text{ K})$, Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
2	0.4942	0.4790	0.4739	0.2344
3	0.7942	1.120	0.7297	0.3564
4	1.088	2.063	0.9990	0.4832
5	1.370	3.292	1.272	0.6136
6	1.649	4.803	1.547	0.7462
7	1.896	6.580	1.820	0.8802
8	2.082	8.574	2.086	1.014
9	2.239	10.73	2.341	1.148
10	2.390	13.05	2.584	1.279
15	3.367	27.24	3.721	1.906
20	4.974	47.76	4.892	2.503
25	7.502	78.53	6.254	3.113
30	11.00	124.4	7.918	3.771
35	15.21	189.7	9.923	4.502
40	19.87	277.3	12.25	5.322
45	24.89	389.0	14.88	6.236
50	30.32	526.9	17.78	7.243
60	42.99	891.1	24.39	9.535
70	58.69	1397	32.15	12.20
80	77.36	2075	41.18	15.24
90	98.38	2952	51.48	18.68
100	121.0	4048	63.01	22.53
110	144.8	5376	75.65	26.78
120	169.1	6945	89.29	31.41
130	193.7	8759	103.8	36.42

Таблица 1. Окончание

<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(моль К)	<i>H°(T) – H°(0 K)</i> , Дж/моль	<i>S°(T) – S°(0 K)</i> , Дж/(моль К)	<i>Φ°(T)</i> , Дж/(моль К)
140	218.4	10820	119.1	41.77
150	243.0	13130	135.0	47.45
160	267.2	15680	151.4	53.43
170	291.0	18470	168.3	59.69
180	314.2	21500	185.6	66.21
190	336.7	24750	203.2	72.95
200	358.5	28230	221.1	79.91
210	379.4	31920	239.0	87.06
220	399.4	35810	257.2	94.38
230	418.6	39900	275.3	101.8
240	436.8	44180	293.5	109.5
250	454.2	48640	311.7	117.2
260	470.6	53260	329.9	125.0
270	486.3	58050	347.9	132.9
280	501.0	62980	365.9	140.9
290	515.0	68070	383.7	149.0
298.15	525.87 ± 0.27 ^a	72308 ± 30 ^a	398.14 ± 0.15 ^a	155.62 ± 0.05 ^a
300	528.3	73280	400.3	156.1
310	540.8	78630	418.9	165.3
320	552.6	84100	436.3	173.5
330	563.7	89680	453.5	181.7
340	574.3	95370	470.4	189.9
350	584.2	101200	487.2	198.2
400	626.5	131500	568.1	239.4
500	683.6	197200	714.6	320.2
600	719.1	267500	842.6	396.8
700	743.2	340700	955.4	468.7
800	761.6	415900	1056	535.9
900	777.0	492900	1146	598.8
1000	790.9	571300	1229	657.8
1100	803.9	651100	1305	713.2
1200	816.2	732100	1376	765.5
1300	827.9	814300	1441	815.0
1400	839.0	897600	1503	862.0
1500	849.4	982000	1561	906.7
1600	859.1	1067500	1616	949.3
1700	868.2	1153800	1669	990.1
1800	876.6	1241100	1719	1029
1865	881.7	1298200	1750	1054

Примечание. Курсивом выделены значения теплоемкости, полученные в результате экстраполяции уравнения (1) к абсолютному нулю; ^a значение соответствует стандартному отклонению.

$$C_p(\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{Pr}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgAl}_2\text{O}_4) + 4.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3). \tag{6}$$

В результате установлено, что значения теплоемкости, рассчитанные по соотношениям (5)

и (6), согласуются с полученными в настоящей работе данными в пределах 2.5% (рис. 3). Значения теплоемкости оксидов празеодима, магния и алюминия, а также алюмомагниевого шпинели заимствованы из работ [32–34].

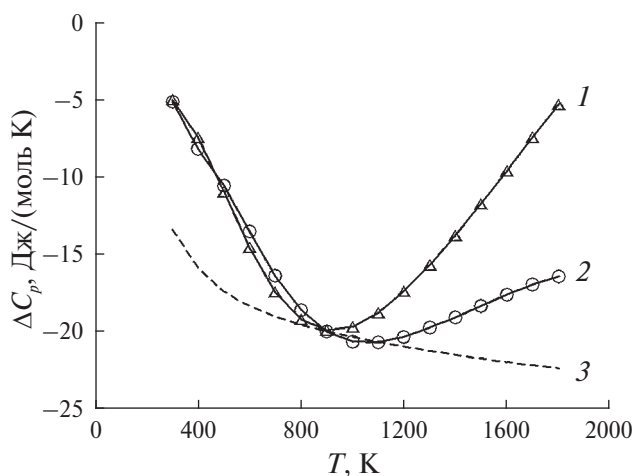


Рис. 3. Разность теплоемкостей $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, определенных в настоящей работе и рассчитанных по правилу Неймана–Коппа: 1 – по соотношению (5) (Δ), 2 – по соотношению (6) ($\circ$). Штриховая линия 3 соответствует разности в 2.5%

Магнитные свойства в области аномалии теплоемкости

Для измерений динамической магнитной восприимчивости использовали тот же образец $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, что и для изучения теплоемкости. Измерения образца в нулевом внешнем магнитном поле показали, что зависимости динамической магнитной восприимчивости от температуры имеют вид, характерный для парамагнетиков, во всем диапазоне температур 2–300 K (рис. S5).

Магнитные аномалии на действительных компонентах динамической магнитной вос-

приимчивости (χ') при всех значениях частот и амплитуд модуляции переменного магнитного поля отсутствуют как в нулевом внешнем магнитном поле, так и в поле напряженностью 1000 Э. В то же время на температурных зависимостях мнимых компонент динамической магнитной восприимчивости (χ'') при частотах переменного магнитного поля 500–2100 Гц обнаруживается отчетливый сигнал при температурах 7–8 K (рис. 4, S6–S9).

Положение максимума на температурной зависимости χ'' при увеличении частоты переменного магнитного поля смещается в область более высоких температур (рис. 4, 5). Изменение амплитуды модуляции с 1 на 10 Э, как и приложение внешнего магнитного поля напряженностью 1000 Э, не оказывает существенного влияния на вид зависимостей χ'' (рис. S7, S8).

Следует отметить, что величина χ'' при 8 K более чем в 50 раз меньше сигнала χ' при той же температуре (рис. 4). При этом положение сигнала на χ'' точно совпадает с максимумом на аномалии теплоемкости (рис. 2).

Неудовлетворительные соотношения сигнал/шум на температурных зависимостях χ' при частоте 100 Гц (рис. S5) и температурных зависимостях χ'' при частотах <500 и >2500 Гц могут быть обусловлены возможностями используемого оборудования на низких частотах модуляции магнитного поля (100 Гц) или иными факторами, способными приводить к локальному

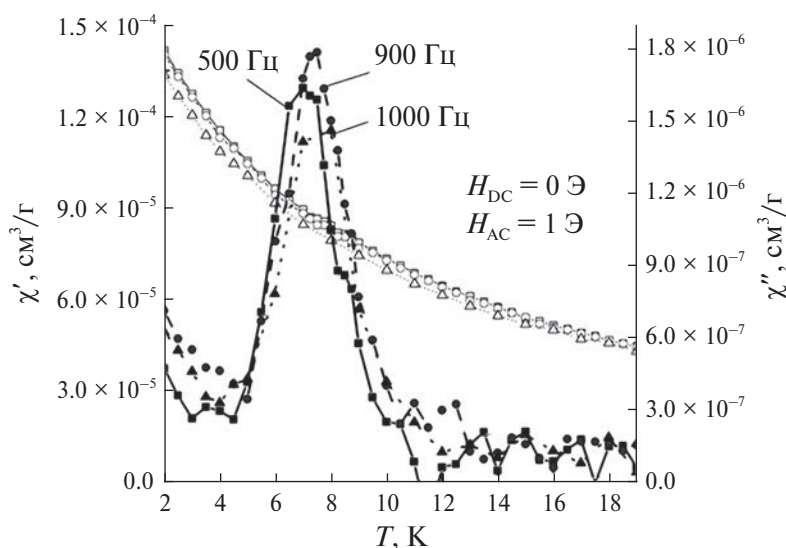


Рис. 4. Температурные зависимости действительной (χ' , пустые символы) и мнимой (χ'' , заполненные символы) частей динамической магнитной восприимчивости образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в нулевом магнитном поле при различных частотах. Амплитуда переменного магнитного поля 1 Э

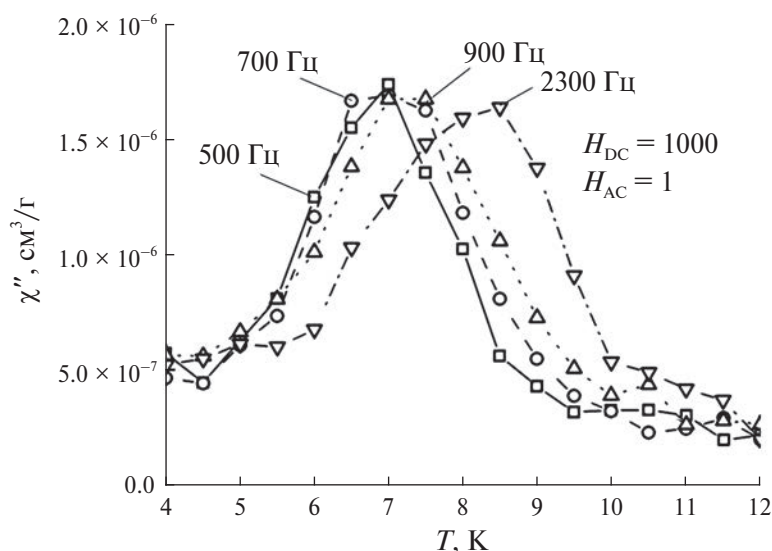


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в магнитном поле 1000 Э при различных частотах. Амплитуда переменного магнитного поля 1 Э

разогреву образца при высоких частотах и амплитудах переменного магнитного поля.

Изменение положения максимума на температурных зависимостях χ'' при изменении частоты переменного магнитного поля (рис. 4, 5, S8, S9) может быть рассмотрено как признак спин-стекольного поведения, однако отсутствие влияния напряженности внешнего магнитного поля на положение максимума (рис. S8) не позволяет подтвердить это предположение. Сам факт наличия максимума на $\chi''(T)$ указывает на медленную релаксацию намагниченности в $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, однако соотношение χ'/χ'' не позволяет говорить о медленной магнитной релаксации всех парамагнитных центров, содержащихся в исследуемом образце.

Выполненные исследования магнитных свойств не дали однозначного ответа на природу аномалии теплоемкости и магнитного состояния $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области самых низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения теплоемкости гексаалюмината магния-празеодима со структурой магнетоплюмбита тремя калориметрическими методами впервые получена согласованная температурная зависимость $C_p(T)$, на основании которой рассчитаны термодинамические функции $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в интервале температур 2–1865 К. Исследование магнитных свойств с использованием метода динамической магнитной восприимчивости подтвердило наличие сигнала на тем-

пературной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости $\chi''(T)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24100072>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu H., Wang C.-A., Zhang C. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 16273. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.064>
2. Gadow R., Lischka M. // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 151–152. P. 392. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01642-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01642-5)
3. Bansal N.P., Zhu D. 2008. V. 202. P. 2698. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.048>
4. Zhang Y., Wang Y., Jarlago M.O. et al. // *Opt. Lasers Eng.* 2008. V. 46. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.04.001>
5. Friedrich C., Gadow R., Schirmer T.J. // *Therm. Spray Technol.* 2001. V. 10. P. 592. <https://doi.org/10.1361/105996301770349105>
6. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. P. 319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.042>

7. Iyi N., Takekawa S., Kimura S. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 8.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90048-0)
8. Lee K.N. Protective Coatings for Gas Turbines, The Gas Turbine Handbook, Section 4.4.2, U.S. Department of Energy, NETL, 2006, p. 431.
9. Wang Y.-H., Ouyang J.-H., Liu Zh.-G. // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 734.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.068>
10. Chen X., Gu L., Zou B. et al. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 2265.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.076>
11. Cao X.Q., Zhang Y.F., Zhang J.F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1979.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.023>
12. Halvarsson M., Langer V., Vuorinen S. // Surf. Coat. Technol. 1995. V. 76–77. P. 358.
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02558-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02558-8)
13. Doležal V., Nádherný L., Rubešová K. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 11233.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.162>
14. Lefebvre D., Thery J., Vivien D. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 289.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07380.x>
15. Kahn A., Lejus A.M., Madsac M. et al. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 6864.
<https://doi.org/10.1063/1.328680>
16. Lu X., Yuan J., Xu M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.050>
17. Lu H., Wang C.-A., Zhang C., Tong S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1297.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.030>
18. Leitner J., Vořka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
19. 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>
20. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1607.
21. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
22. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 16. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
23. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
24. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
25. Colwelland J.H., Magnum B.W. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 1468.
26. Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 227204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227204>
27. Greedan J.E. // J. Alloys Compd. 2006. V. 408–412. P. 444.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.084>
28. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69. № 6. (в печати)
29. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1668. *al.*
30. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
31. Gruber G.B., Justice B.H., Westrum E.F., Zandi B. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 457.
<https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860>
32. Chase M.W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Am. Chem. Soc., 1998.
33. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995.
34. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. P. 159.

HEAT CAPACITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

P. G. Gagarin^{a,*}, A. V. Guskov^a, V. N. Guskov^a, A. V. Khoroshilov^a, N. N. Efimov^a, K. S. Gavrichev^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Isobaric heat capacity of magnesium-praseodymium hexaaluminate $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ with magnetoplumbite structure was measured by three calorimetric methods in the temperature range 2–1865 K. Heat capacity values were docked and smoothed to calculate thermodynamic functions (entropy, enthalpy change and derived Gibbs energy) in the mentioned temperature region. A gentle anomaly of heat capacity with a maximum of about 8 K was found, its entropy and enthalpy were calculated. Magnetic properties of $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ have been studied using the method of dynamic magnetic susceptibility in the temperature range 2–300 K. Based on the results of measurements of magnetic properties, an anomaly was found on the imaginary component of dynamic magnetic susceptibility, the temperature range of which is consistent with the area of the anomaly of heat capacity.

Keywords: hexaaluminates, praseodymium, heat capacity, thermodynamics, dynamic magnetic susceptibility

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li–V–O (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

© 2024 г. Г. Д. Нипан^{а, *}, Г. А. Бузанов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 07.06.2024 г.

С использованием метода топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных о фазовых равновесиях и превращениях впервые построены P – T – x -фазовые диаграммы бинарных систем Li–V, Li–O и V–O, а также полная изотермическая концентрационная диаграмма системы Li–V–O, учитывающая образование ограниченных твердых растворов и присутствие насыщенного пара.

Ключевые слова: ванадаты лития, сложные оксиды, твердые растворы, многокомпонентные оксидные системы, фазовые диаграммы

DOI: 10.31857/S0044457X24100094, EDN: JIERBL

ВВЕДЕНИЕ

Публикации, посвященные свойствам ванадатов лития, исчисляются тысячами, однако отсутствует цельная картина фазовых равновесий в системе Li–V–O, несмотря на изменение в зависимости от температуры и парциального давления кислорода нестехиометрии Li : V : O кристаллических фаз и их физико-химических свойств.

Актуальная тема материалов с фазовым переходом (PCM – phase change materials), которые нашли широкое применение для преобразования солнечной энергии и накопления электрической энергии, рекуперации отработанного тепла, кондиционирования воздуха и регулирования температуры в зданиях, в телекоммуникационном и микропроцессорном оборудовании, для изолирующей одежды и биомедицинских систем, для изготовления контейнеров для транспортировки и хранения пищевых продуктов [1, 2], получила дальнейшее развитие в новом типе PCM, использующих переход между сильно коррелированными электронными состояниями (заряд, спин, орбиталь) кристаллической структуры [3]. В отличие от SL-PCM (solid-liquid PCM, плавление/затвердевание) [4] и SS-PCM (solid-solid PCM, твердофазное превращение) [5], подобные PCM

позволяют осуществлять непосредственную установку в оборудование без утечки жидкости или нарушения однофазности. К новым PCM относится нестехиометрический ванадат лития Li_xVO_2 ($0.85 \leq x \leq 1.15$) с ромбоэдрической пр. гр. $R\bar{3}m$, который претерпевает при 490 К немагнитно-парамагнитный переход, резкое изменение удельного электрического сопротивления и структурное превращение с энтальпией, сравнимой с энтальпиями для SL-PCM [6].

Ванадат лития со структурой нормальной шпинели LiV_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) – первый обнаруженный оксид, в котором систему тяжелых фермионов (квазичастицы, эффективная масса которых на 2–3 порядка больше массы электрона) образуют $3d$ -, а не $4f$ - и $5f$ -электроны [7], и их особенностью является геометрическое разупорядочение как спинов, так и зарядов [8, 9]. Обратимое литирование поликристаллов до состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ [10] или нанесение в виде пленок на зерна $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [11] позволяет использовать LiV_2O_4 в катодах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Кроме того, интерес для ЛИА представляют полиморфные ванадиевые бронзы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$; $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$) с ромбической или моноклинной структурой в зависимости от содержания лития, ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ($Fm\bar{3}m$) [12, 13] и $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ($1 \leq x \leq 4.8$, $P2_1/m$) [14, 15].

Практически все кристаллические фазы, образующиеся в системе Li–V–O, представляют собой ограниченные твердые растворы, на гомогенность которых влияют не только температура и давление, но и фазы, находящиеся с ними в равновесии. Рассмотрим фазовые диаграммы

тройной системы Li–V–O, начиная с граничных бинарных систем.

СИСТЕМА Li–V

В системе Li–V отсутствуют интерметаллиды и твердые растворы на основе Li ($Im\bar{3}m$) и V

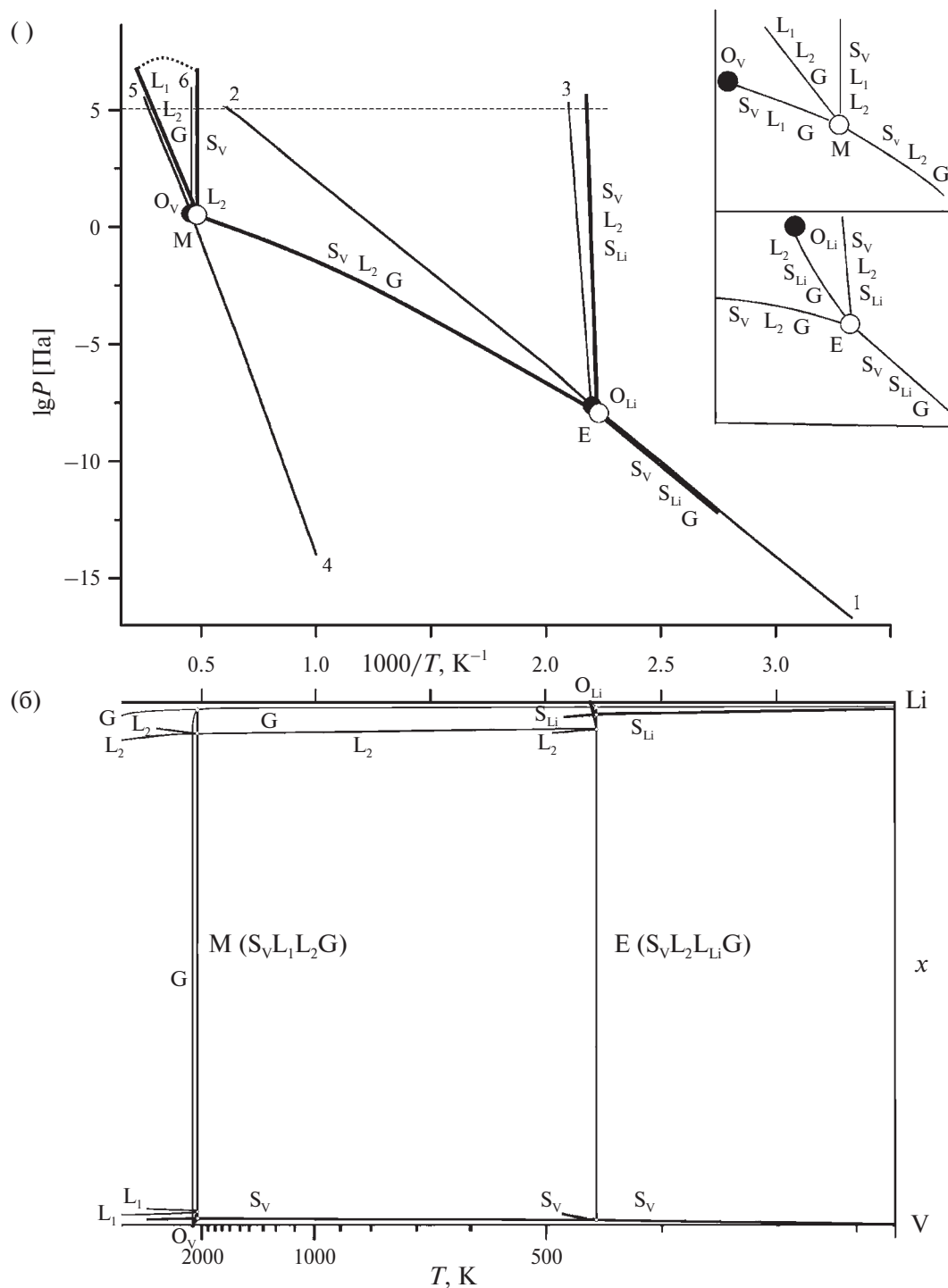


Рис. 1. P – T - (а) и T – x -проекция (б) P – T – x -фазовой диаграммы Li–V

($Im\bar{3}m$), образуется вырожденная эвтектика на основе лития, а расплавы Li и V не смешиваются [16]. Равновесные диаграммы T – x (температура–состав) для Li–V при собственном давлении P насыщенного пара (Li , Li_2 , V [17]) и избыточном давлении $P = 1$ атм (101 кПа), представленные в работе [16], можно рассматривать как T – x -проекцию без линии пара и T – x -изобарное сечение P – T – x -фазовой диаграммы Li–V. Модели P – T - и T – x -проекций (рис. 1) позволяют корректировать изобарические T – x -диаграммы (рис. 2). Координаты тройной точки Li (O_{Li} , рис. 1а) определены с высокой точностью (453.7 К, 2.3×10^{-8} Па) [17]. Температура кипения ($P = 101.325$ кПа) литиевого расплава находится в интервале 1600–1620 К [18]. Давлению пара Li при сублимации (298–454 К [19]) и испарении (455–1500 К [20], 700–2075 К [21]) на P – T -проекции (рис. 1а) соответствуют линии 1 и 2. Увеличение температуры плавления Li с ростом давления [22] представлено линией 3. Тройная точка (2201 К, 3.64 Па), температура кипения (3694 К) и линия сублимации 4 (298–2201 К) для V приведены на P – T - и T – x -проекциях (рис. 1а, 1б, O_{V}) по данным [23]. Линия испарения 5 построена на основе данных работы [21], в которой область аппроксимации 1800–4375 К включает интервал 2201–3700 К для [23]. Плавление V представлено вертикалью 6, поскольку экспериментально зависимость температуры плавления от давления не установлена. Эвтектическому E ($S_{\text{V}}L_2S_{\text{Li}}G$) и монотектическому M ($S_{\text{V}}L_1L_2G$) равновесиям (S_{V} , S_{Li} , L_1 , L_2 – кристаллические фазы и расплавы на основе ванадия и лития; G – пар) на P – T -проекции отвечают точки E и M, а на T – x -проекции – четыре точки составов фаз в невариантных равновесиях, объединенные нодой (рис. 1б). Вырожденные моновариантные линии $L_2S_{\text{Li}}G$ и $S_{\text{V}}L_1G$ связывают на P – T -проекции невариантные точки E и M с тройными точками O_{Li} и O_{V} , чему на T – x -проекции соответствуют пучки из трех линий состава, объединяющие ноды с тройными точками. Моновариантное равновесие $S_{\text{V}}L_2G$ объединяет два невариантных равновесия. Линия совместной сублимации $S_{\text{V}}S_{\text{Li}}G$ на P – T -проекции (линии солидуса и пара на T – x -проекции, уходящие вниз) практически совпадает с линией 1 сублимации лития, а линия L_1L_2G (на T – x -проекции линии ликвидуса и пара, уходящие вверх) практически совпадает с линией 5 испарения ванадия. Кроме того, присутствуют моноварианты совместного плавления ванадия с литием $S_{\text{V}}L_2S_{\text{Li}}$

и плавления ванадия с расслаиванием $S_{\text{V}}L_1L_2$. Для пояснения P – T – x -диаграммы и сравнения с результатами работы [16] на рис. 2а, 2б приведены модели изобарных T – x -сечений для интервала $PO_{\text{Li}} < P < P_{\text{M}}$ и при давлении 101 кПа. Диаграмма без учета паровой фазы с температурами вырожденной эвтектики 453.7 К и монотектики 2183 К [16] соответствует T – x -сечению при давлении 101 кПа (рис. 2), но диаграмму для 101 кПа, приведенную в [16], нельзя назвать корректной. Давление пара в тройной точке ванадия и над расплавом лития при 615 К (342°C) значительно ниже 101 кПа, и равновесие ванадий–пар $S_{\text{V}}G$ при 101 кПа не может реализоваться [16].

СИСТЕМА LI–O

В системе Li–O существуют стабильные оксиды Li_2O ($Fm\bar{3}m$) и Li_2O_2 ($P63/mmc$). Кристаллическая фаза Li_2O конгруэнтно плавится, образует вырожденную эвтектику с литием и появляется при перитектическом плавлении Li_2O_2 [24]. Расплав Li_2O конгруэнтно испаряется [24]. В паре присутствуют Li, Li_2 , O_2 , Li_2O , LiO, Li_3O и Li_2O_2 [17]. О конгруэнтной сублимации Li_2O свидетельствует наличие линии минимального давления для кристаллического Li_2O [17] по отношению к линиям моновариантных равновесий $S_{\text{Li}}S_{\text{Li}_2\text{O}}G$ и $S_{\text{Li}_2\text{O}}S_{\text{Li}_2\text{O}_2}G$ ($S_{\text{Li}_2\text{O}}$ и $S_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ – кристаллические фазы на основе Li_2O и Li_2O_2) [25]. Экспериментальные данные по давлению пара над Li [19–21], Li_2O [17] и Li_2O_2 [17] позволяют смоделировать P – T -диаграмму и при использовании изобарной T – x -диаграммы (101 кПа) [24] представить в виде проекций и изобарных

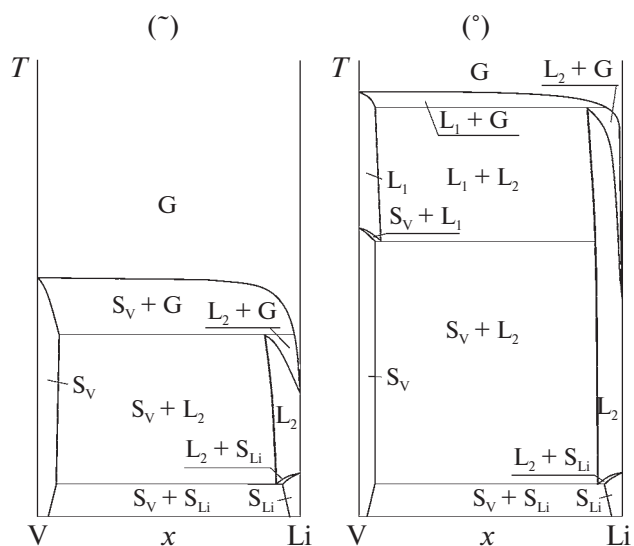
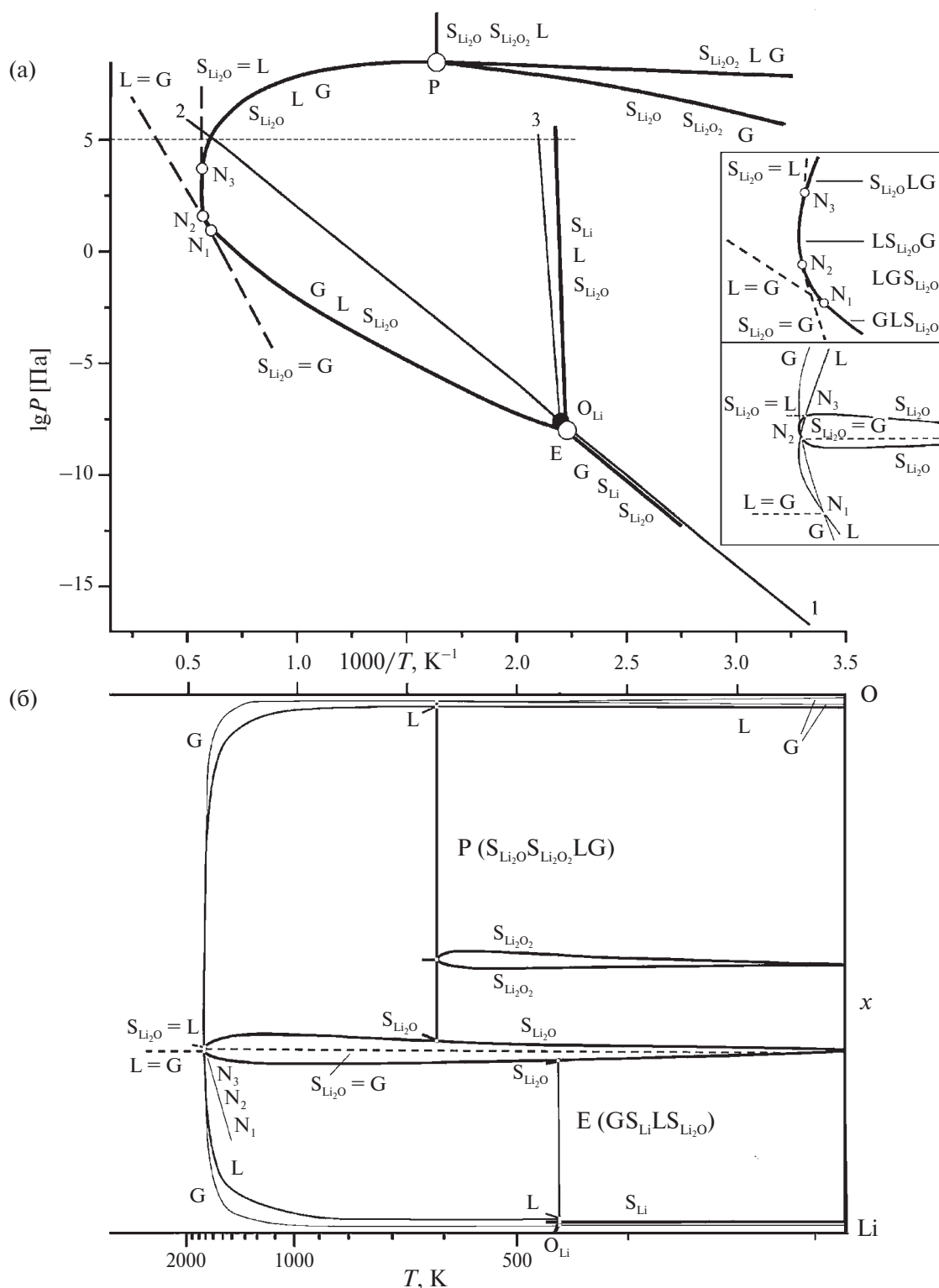


Рис. 2. Изобарные T – x -сечения P – T – x -фазовой диаграммы Li–V: интервал $PO_{\text{Li}} < P < P_{\text{M}}$ (а) и $P = 101$ кПа (б)


 Рис. 3. P – T - (а) и T – x -проекции (б) P – T – x -фазовой диаграммы Li–O

сечений P – T – x -фазовую диаграмму системы Li–O (рис. 3 и 4). Координаты тройной точки O_{Li} и точки кипения при 101 кПа, линии сублимации 1, испарения 2 и плавления 3 для Li на P – T -проекции (рис. 3а) такие же, как на рис. 1а.

Тройная точка кислорода (54.36 К, 146 Па) [26] не отмечена. Эвтектическому E ($GS_{Li}LS_{Li_2O}$) и перитектическому P ($S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG$) равновесиям на P – T -проекции соответствуют точки E и P . Кроме того, присутствуют точки условно нон-

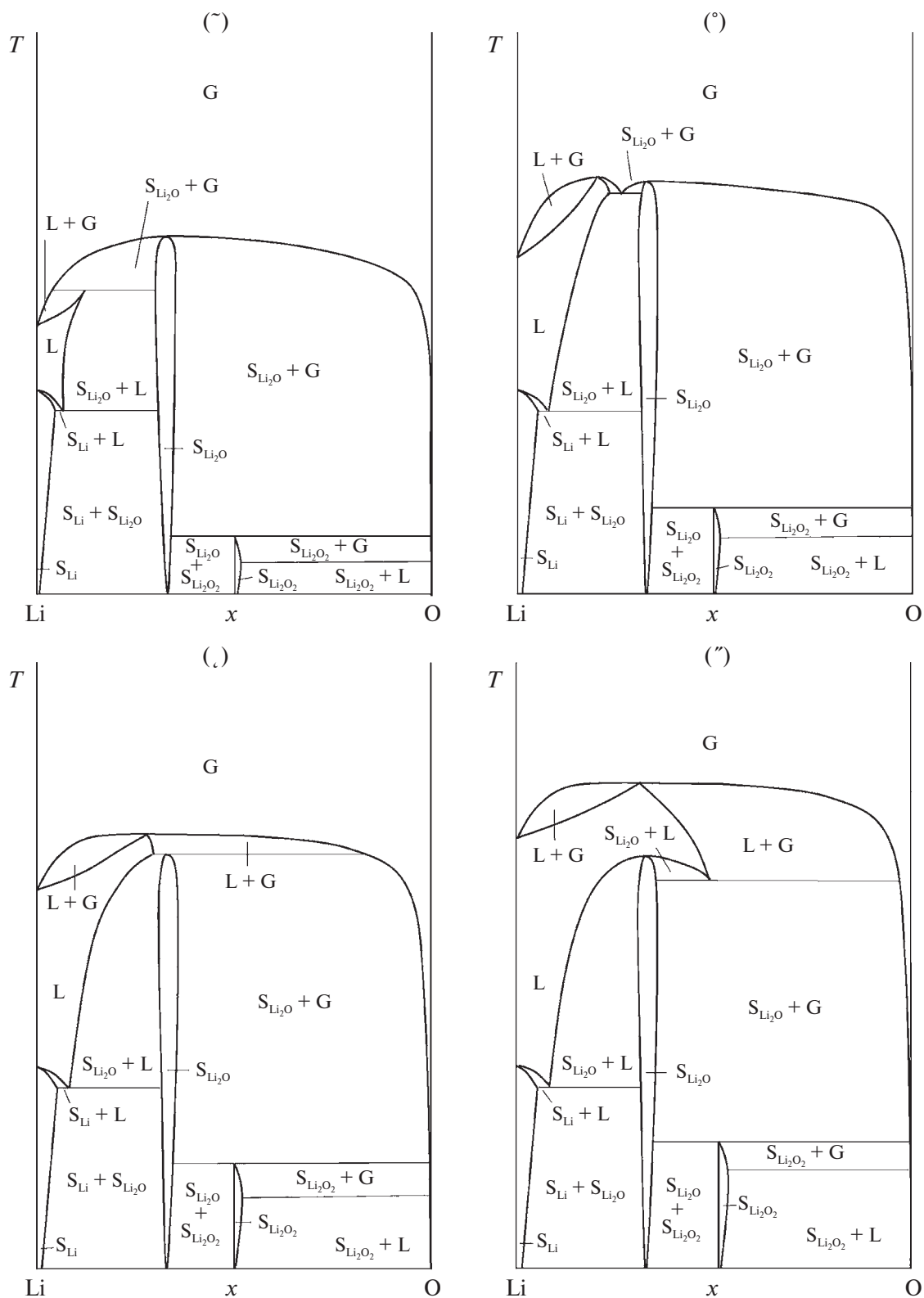


Рис. 4. Изобарные T - x -сечения P - T - x -фазовой диаграммы Li-O: интервалы $P_{\text{OLi}} < P < P_{\text{N}_1}$ (а), $P_{\text{N}_1} < P < P_{\text{N}_2}$ (б), $P_{\text{N}_2} < P < P_{\text{N}_3}$ (в) и $P_{\text{N}_3} < P < P_{\text{p}}$ (г)

вариантных равновесий N_1 , N_2 и N_3 , в которых линии конгруэнтного испарения $L = G$, сублимации $S_{Li_2O} = G$ и плавления $S_{Li_2O} = L$ касаются трехфазной моноварианты GLS_{Li_2O} , в результате чего последовательно изменяется порядок фаз $GLS_{Li_2O} \rightarrow LGS_{Li_2O} \rightarrow LS_{Li_2O}G \rightarrow S_{Li_2O}LG$ (рис. 3а и поясняющая вырезка). На T -х-проекции линия пара G , обогащенного литием, пересекается с линиями ликвидуса L и солидуса S_{Li_2O} , которые после прохождения через температурный максимум пересекаются между собой, и из точек пересечения линий составов исходят штриховые линии конгруэнтных превращений (рис. 3б и вырезка). Как и на рис. 1, четыре точки составов фаз в невариантных равновесиях E и P объединены нодами (рис. 3 б), и вырожденная моновариантная линия $GS_{Li}L$ связывает на P - T -проекции невариантную точку E с тройной точкой O_{Li} (рис. 3а), чему на T -х-проекции соответствует пучок из трех линий состава, объединяющий ноду с тройной точкой. Моновариантное равновесие GLS_{Li_2O} ($S_{Li_2O}LG$) объединяет невариантные равновесия E ($GS_{Li}LS_{Li_2O}$) и P ($S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG$). Линия совместной сублимации $GS_{Li}S_{Li_2O}$ на P - T -проекции (линии солидуса и пара на T -х-проекции, уходящие вниз) практически совпадает с линией 1 сублимации лития. Область дивариантного равновесия $S_{Li_2O_2}$ – кислород заключена на P - T -проекции между моновариантами $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}G$ и $S_{Li_2O_2}LG$, а на T -х-проекции представлена двумя линиями солидуса и двумя линиям пара, отходящими вниз от ноды P ($S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}LG$). На рис. 3 также отмечены моноварианты совместного плавления оксида лития с литием $S_{Li}LS_{Li_2O}$ и с пероксидом $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}L$ при изменении давления.

Взаимодействие конгруэнтных процессов проанализировано с помощью моделей изобарных T -х-сечений (рис. 4). Сечение на рис. 4а реализуется при давлениях $P_{O_{Li}} < P < P_{N_1}$, для которых наблюдается конгруэнтная сублимация S_{Li_2O} . В интервале $P_{N_1} < P < P_{N_2}$ (рис. 4б) помимо конгруэнтной сублимации происходит конгруэнтное испарение расплава Li_2O . При повышении давления до $P_{N_2} < P < P_{N_3}$ (рис. 4в) конгруэнтная сублимация $P_{N_2} < P < P_{N_3}$ (рис. 4в) прекращается. T -х-сечение на рис. 4 г соответствует интервалу $P_{N_3} < P < P_P$, в котором происходит конгруэнтное плавление S_{Li_2O} и конгруэнтное испарение расплава. В этот интервал давлений попадает изобара $P = 101$ кПа, и представленное T -х-сечение (рис. 4 г) соответствует расчетной T -х-диаграмме при атмосферном давлении с температурами

вырожденной эвтектики Li с Li_2O 453.6 К, перитектического плавления Li_2O 613.2 К, конгруэнтного плавления Li_2O 1711 К и конгруэнтного испарения расплава Li_2O 2673 К [24].

СИСТЕМА V–O

На P - T -х-фазовой диаграмме V–O стабильные кристаллические фазы обозначены в соответствии с увеличением содержания кислорода. Для твердых растворов на их основе оценены интервалы кислородной нестехиометрии: $V-S_V$ ($Im\bar{3}m$, 0–17 ат. % O), V_8O-Sa' (8.1–11.7 ат. % O), V_4O-S_β ($I4_1/mmm$, 7.9–28.5 ат. % O), $V_{16}O_3-S_{\beta'}$ ($I4_1/mmm$, 13–22 ат. % O), $V_7O_3-S_\gamma$ ($C2/m$, 30–35 ат. % O), $VO-S_\delta$ ($Fm\bar{3}m$, 42–55 ат. % O), $V_4O_5-S_{\delta'}$ ($I4/amd$, 55–56 ат. % O), $V_2O_3-S_\epsilon$ ($R\bar{3}c$, 59–62 ат. % O), $V_3O_5-S_\eta$ ($I2/c$), $V_4O_7-S_{\theta 1}$ ($P\bar{1}$), $V_5O_9-S_{\theta 2}$ ($P\bar{1}$), $V_6O_{11}-S_{\theta 3}$ ($P\bar{1}$), $V_7O_{13}-S_{\theta 4}$ ($P\bar{1}$), $V_8O_{15}-S_{\theta 5}$ ($P\bar{1}$), VO_2-S_1 ($P4_2/mnm$), $V_6O_{13}-S_\kappa$ ($C2/m$), $V_3O_7-S_\omega$ ($C2/c$) и $V_2O_5-S_\lambda$ ($Pmmm$) [27–30]. Низкотемпературные стабильные полиморфные модификации и метастабильные кристаллические фазы не рассматриваются [27, 28]. Молекулярный состав паровой фазы системы V–O столь же разнообразен, и в ней присутствуют V , VO , VO_2 , V_2O_4 , V_4O_8 , V_4O_{10} , V_6O_{12} , V_6O_{14} и O_2 [17]. На рис. 5а представлена P - T -проекция P - T -х-фазовой диаграммы V–O, на которой фигуративными точками отмечены 16 невариантных равновесий с участием пара, систематизированных в табл. 1.

O_V – тройная точка ванадия, E_1 – E_3 – эвтектики, P_1 – P_{12} – перитектики, N_1 – N_3 – условно невариантные точки, соединенные линиями моновариантных равновесий. Эвтектическим и перитектическим равновесиям на T -проекции (рис. 5б) соответствуют ноды, связывающие составы четырех фаз. Моновариантные трехфазные равновесия на T -х-проекции представлены тремя линиями составов (линии наибольшей толщины S – солидус или сольвус, средние L – ликвидус, тонкие G – пар). Линии, отвечающие равновесиям между конденсированными фазами SSL или SSS, выходящие из невариантных точек E и P , для упрощения P - T -х-фазовой диаграммы не приведены. Моновариантные равновесия с участием пара указаны в табл. 1. Штриховые линии, касающиеся моноварианта на P - T -проекции (рис. 5а) или пересечений линий состава на T -х-проекции (рис. 5б) в точках N_1 (~2050 К [31]) и N_3 (~955 К [31]) отвечают конгруэнтному плавлению S_δ (VO) и S_λ (V_2O_5). Точка N_2 (~2265 К [31]) в действительности пред-

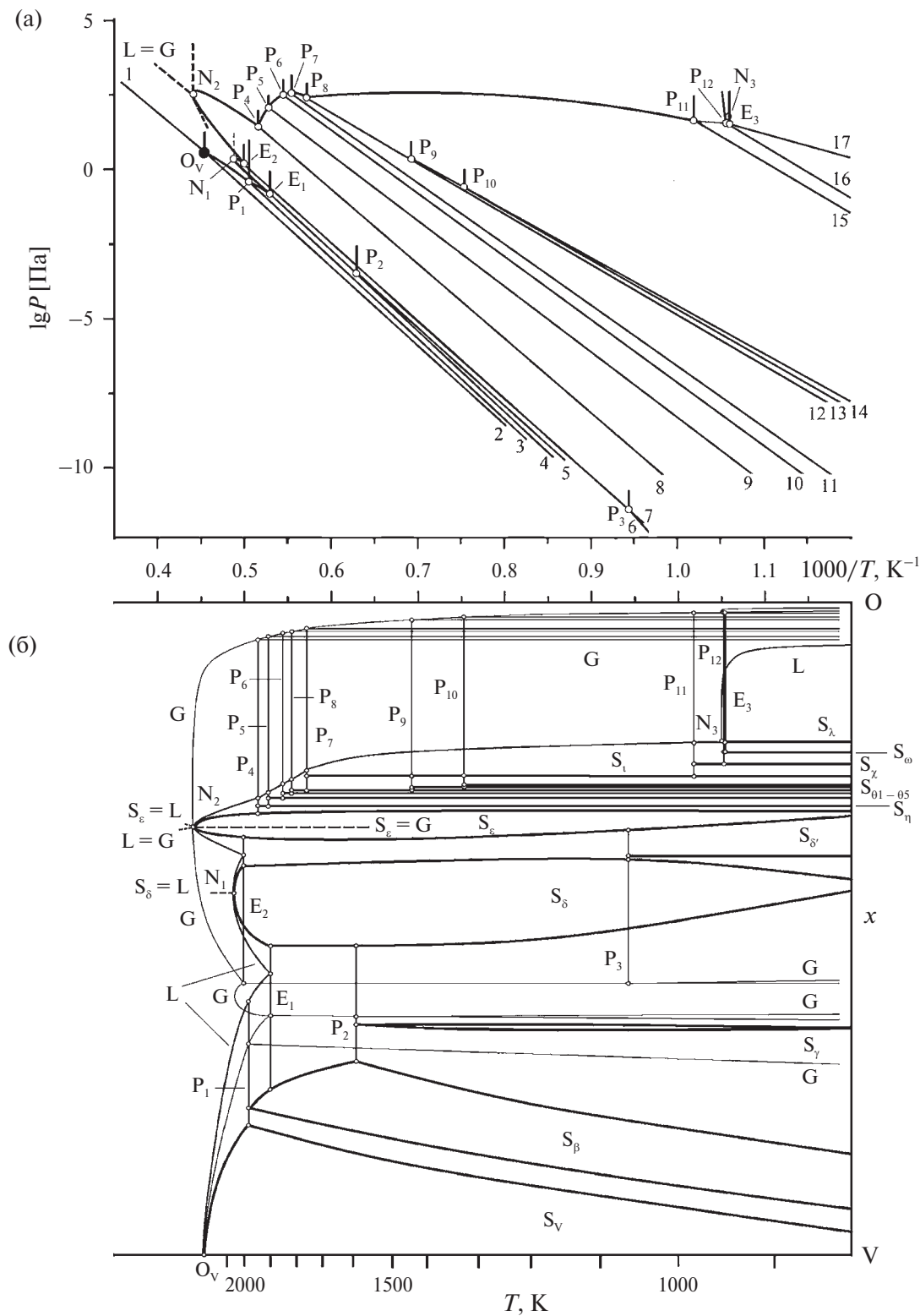


Рис. 5. P - T (а) и T - x -проекции (б) P - T - x -фазовой диаграммы V-O

Таблица 1. Нонвариантные и моновариантные равновесия в системе V–O

Нонвариантные равновесия	Моновариантные равновесия с паром	Обозначения моновариант
$O_V(VLG)$	LG, VG	$1 - O_V, 2 - O_V$
$P_1(S_V S_\beta LG)$	$S_V S_\beta G, S_V LG, S_\beta LG$	$3 - P_1, O_V - P_1, P_1 - E_1$
$E_1(S_\beta GLS_\delta)$	$S_\beta GS_\delta, S_\beta GL, GLS_\delta$	$E_1 - P_2, P_1 - E_1, E_1 - N_1$
$P_2(S_\beta S_\gamma GS_\delta)$	$S_\beta GS_\delta, S_\beta S_\gamma G, S_\gamma GS_\delta$	$E_1 - P_2, 4 - P_2, 5 - P_2$
$E_2(GS_\delta LS_\epsilon)$	$GS_\delta S_\epsilon, GS_\delta L, GLS_\epsilon$	$P_3 - E_2, N_1 - E_2, E_2 - N_2$
$P_3(GS_\delta S_\delta S_\epsilon)$	$GS_\delta S_\epsilon, GS_\delta S_\delta, GS_\delta S_\epsilon$	$P_3 - E_2, 6 - P_3, 7 - P_3$
$P_4(S_\epsilon S_\eta LG)$	$S_\epsilon S_\eta G, S_\epsilon LG, S_\eta LG$	$8 - P_4, N_2 - P_4, P_4 - P_5$
$P_5(S_\eta S_{01} LG)$	$S_\eta S_{01} G, S_\eta LG, S_{01} LG$	$9 - P_5, P_4 - P_5, P_5 - P_6$
$P_6(S_{01} S_{02} LG)$	$S_{01} S_{02} G, S_{01} LG, S_{02} LG$	$10 - P_6, P_5 - P_6, P_6 - P_7$
$P_7(S_{02} S_{03} LG)$	$S_{02} S_{03} G, S_{02} LG, S_{03} LG$	$11 - P_7, P_6 - P_7, P_7 - P_8$
$P_8(S_{03} S_l LG)$	$S_{03} S_l G, S_{03} LG, S_l LG$	$P_8 - P_9, P_7 - P_8, P_8 - P_{11}$
$P_9(S_{03} S_{04} S_l G)$	$S_{03} S_l G, S_{03} S_{04} G, S_{04} S_l G$	$P_8 - P_9, 12 - P_9, P_9 - P_{10}$
$P_{10}(S_{04} S_{05} S_l G)$	$S_{04} S_l G, S_{04} S_{05} G, S_{05} S_l G$	$P_9 - P_{10}, 13 - P_{10}, 14 - P_{10}$
$P_{11}(S_l S_\times LG)$	$S_l S_\times G, S_l LG, S_\times LG$	$15 - P_{11}, P_8 - P_{11}, P_{11} - P_{12}$
$P_{12}(S_\times S_\omega LG)$	$S_\times S_\omega G, S_\times LG, S_\omega LG$	$16 - P_{12}, P_{11} - P_{12}, P_{12} - E_3$
$E_3(S_\omega LS_\lambda G)$	$S_\omega S_\lambda G, S_\omega LG, LS_\lambda G$	$17 - E_3, P_{12} - E_3, E_3 - N_3$

ставляет собой три точки для $S_\epsilon (V_2O_3)$ подобно тому, как это происходит в случае Li_2O (рис. 3), из которых исходят линии конгруэнтного испарения $L = G$, сублимации $S_\epsilon = G$ и плавления $S_\epsilon = L$. В результате на моноварианте, связывающей E_2 и P_4 , происходит изменение порядка фаз $GLS_\epsilon \rightarrow LGS_\epsilon \rightarrow LS_\epsilon G \rightarrow S_\epsilon LG$. Парциальное давление кислорода для моновариантных равновесий системы V–O изменяется более чем на сто порядков [31, 32], поэтому приведены моноварианты общего давления, которые из-за противоречивости экспериментальных данных могут быть сдвинуты по давлению на порядок [31–35].

СИСТЕМА Li–V–O

Концентрационные диаграммы системы Li–V–O представлены фрагментарно и без учета образования ограниченных твердых растворов на основе оксидов ванадия [36–40]. В системе до 850 K существуют кристаллические Li_3VO_4 ($Pmn2_1$), $LiVO_2$ ($R\bar{3}m$), $LiVO_3$ ($C12/c1$), LiV_2O_4 ($Fd\bar{3}m$), LiV_2O_5 ($Pnma$), LiV_3O_8 ($P12_1/m1$) и фазы $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ ($C12_1/m1$ и $P12_1/m1$), близкие к бронзам $Li_xV_2O_5$ ($0 < x \leq 1$). На рис. 6 представлена изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма Li–V–O. Фигуративные точки S_1, S_2, S_3 и S_4 соответствуют $Li_3VO_4, LiVO_2, LiVO_3$ и LiV_2O_4 . Составы LiV_2O_5 и LiV_3O_8 принадлежат ограниченному твердым растворам S_5 и S_6 .

Фазы $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ рассматриваются как твердый раствор S_7 с полиморфным превращением [37], область которого на диаграмме показана черным цветом. Все двухфазные области с участием твердых растворов изображены на диаграмме серым цветом. Штриховые линии показывают изменение триангуляции в системы Li–V–O при кристаллизации Li_2O_2 ниже 620 K, когда вместо равновесий $S_{Li_2O}S_lG(O_2)$ и $S_1S_3G(O_2)$ возникают равновесия $S_{Li_2O}S_{Li_2O_2}S_1$, $S_{Li_2O_2}S_1S_3$ и $S_{Li_2O_2}S_3G(O_2)$. Для пояснения приведен увеличенный фрагмент диаграммы Li–V–O в интервале от 50 до 71.4 ат. % O (рис. 7). Сведения о фазовых равновесиях с участием расплава отрывочны. Максимальные температуры плавления для S_1, S_2, S_3 и S_4 , имеющих области нестехиометрии [41–44], могут не соответствовать стехиометрическим составам $Li_3VO_4, LiVO_2, LiVO_3$ и LiV_2O_4 . Фаза S_1 (Li_3VO_4) плавится конгруэнтно при 1425 K [45] и образует эвтектики (22.9 ат. % Li, 18.8 ат. % V, 58.3 ат. % O, $T = 865$ K [45] и 27.5 ат. % Li, 19.5 ат. % V, 53 ат. % O, $T = 1223$ K [46]) с фазой S_3 ($LiVO_3$), конгруэнтно плавящейся при 895 K [47], и S_4 (LiV_2O_4), инконгруэнтно плавящейся при 1313 K с образованием $S_\epsilon (V_2O_3)$ [46]. Фаза S_3 ($LiVO_3$) участвует в эвтектическом равновесии (13.9 ат. % Li, 22.6 ат. % V, 63.5 ат. % O, $T = 823$ K) с S_6 , инконгруэнтно плавящейся при 858 K с образованием $S_\lambda (V_2O_5)$ [47]. Фаза S_7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе Курнаковских принципов непрерывности и однозначного соответствия при использовании фрагментарных экспериментальных данных проведен топологический анализ фазовых равновесий в системе Li–V–O. Наиболее подробно физико-химический топологический метод описан в классической монографии [50]. В представленном исследовании использовано пространство давление–температура–состав с гомогенными замкнутыми объемами кристаллических фаз, расплава и пара, которые удобно представить как полиэдры. Для бинарных систем в трехмерном пространстве P – T – x -поверхности двух полиэдров, обращенные друг к другу, представляют собой двухфазное равновесие, ребра трех полиэдров, принадлежащие единой поверхности, соответствуют трехфазному равновесию, а вершины четырех полиэдров на одной линии ортогональной плоскости P – T отвечают четырехфазному инвариантному равновесию.

Впервые для бинарных систем Li–V, Li–O и V–O построены P – T – x -фазовые диаграммы и ключевые изобарные T – x -сечения. Впервые построена непротиворечивая изотермическая концентрационная диаграмма системы Li–V–O с участием твердых растворов при изменяющемся давлении насыщенного пара.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fallahi A., Guldentops G., Tao M. et al. // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 127. P. 1427. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161>
2. Zare M., Mikkonen K.S. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 12. P. 2213455. <https://doi.org/10.1002/adfm.202213455>
3. Kato K., Lee J., Fujita A. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 751. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.094>
4. Li X., Liu Y., Xu Y. et al. // Acc. Mater. Res. 2023. V. 4. № 6. P. 484. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00251>

5. Huang L., Yang Y., Yuan D., Cai X. // J. Energ. Stor. 2021. V. 36. P. 102343. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.10234316>
6. Kinemuchi Y., Masuda Y., Ozaki K., Fujita A. // J. Alloys Compd. 2021. V. 882. P. 160741. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160741>
7. Kondo S., Johnston D.C., Swenson C.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 19. P. 3729. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.3729>
8. Schweizer T.F., Niemann U., Que X. et al. // APL Mater. 2023. V. 11. P. 021109. <https://doi.org/10.1063/5.0140576>
9. Shimizu Y., Takeda H., Tanaka M. et al. // Nat. Commun. 2012. V. 3. № 1. P. 981. <https://doi.org/10.1038/ncomms1979>
10. Li G., Sakuma K., Ikuta H. et al. // Denki Kagaku. 1996. V. 64. № 3. P. 202.
11. Lu Y., Zheng X., Wang J. et al. // Adv. Mater. Inter. 2019. V. 6. P. 1901368. <https://doi.org/10.1002/admi.201901368>
12. Christensen C.K., Sørensen D.R., Yvam J., Ransbæk D.B. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 2. P. 512. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04558>
13. Divya M.L., Aravindan V. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. № 24. P. 4665. <https://doi.org/10.1002/asia.20190094617>
14. Sarkar S., Bhowmik A., Bharadwaj M.D., Mitra S. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 1. P. A14. <https://doi.org/10.1149/2.006401jes>
15. Jouanneau S., Verbaere A., Guyomard D. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.009>
16. Smith J.F., Lee K.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 4. P. 474. <https://doi.org/10.1007/BF02881870>
17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М., 2015. 480 с.
18. Zhang Y., Evans J.R.G., Yang S. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 2. P. 328. <https://doi.org/10.1021/je1011086>
19. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metall. Q. 1984. V. 23. № 3. P. 309. <https://doi.org/10.1179/cm.1984.23.3.309>
20. Kondo M., Nakajima Y. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88. № 9–10. P. 2556. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.05.049>
21. Mondal B., Mukherjee T., Finch N.W. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.3390/ma16010050>
22. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.

23. *Arblaster J.W.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. V. 38. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/s11669-016-0514-718>
24. *Chang K., Hallstedt B.* // CALPHAD. 2011. V. 35. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.003>
25. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Р–Т–х-диаграммы состояния систем металл–халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
26. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др.* Термодинамические свойства кислорода: ГСССР. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
27. *Wriedt H.A.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V. 10. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1007/BF02877512>
28. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* // Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International. Materials Park. OH. 1990.
29. *Kang Y.B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 12. P. 3187.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>
30. *Okamoto H.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2020. V. 41. № 5. P. 722.
<https://doi.org/10.1007/s11669-020-00839-9>
31. *Yang Y., Mao H., Selleby M.* // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.08.003>
32. *Cao Z., Li S., Xie W. et al.* // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.10.003>
33. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // J. Nucl. Sci. Tech. 1986. V. 23. № 10. P. 873.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1986.973507119>
34. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1986. V. 23. № 7. P. 602.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1986.9735028>
35. *Banchordhevakul W., Matsui T., Naito K.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. № 1. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85446-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85446-0)
36. *Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К.* Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
37. *Takayama-Muromachi E., Kato K.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 71. № 1. P. 274.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90167-8)
38. *Deublein G., Huggins R.A.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 8. P. 2234.
<https://doi.org/10.1149/1.2097275>
39. *Ito Y., Maruyama T., Yoshimura M., Saito Y.* // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. № 4. P. 456.
<https://doi.org/10.1007/BF00720705>
40. *Das S., Ma X., Zong X. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 184417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.184417>
41. *Sun Y., Li C., Yang C. et al.* // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 3. P. 2103493.
<https://doi.org/10.1002/advs.20210349320>
42. *Tian W., Chisholm M.F., Khalifan P.G. et al.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 9. P. 1319.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.03.024>
43. *Jadidi Z., Yang J.H., Chen T. et al.* // J. Mater. Chem. 2023. V. 11. № 33. P. 17728.
<https://doi.org/10.1039/D3TA02475J>
44. *Meng L., Guo R., Li F. et al.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 13. P. 5522.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04388-x>
45. *Reisman A., Mineo J.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 6. P. 1181.
<https://doi.org/10.1021/j100812a048>
46. *Das S., Zong X., Niazi A. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054418>
47. *Фотиев А.А., Глазырин М.И., Баусова Н.В.* // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. № 7. С. 1936.
48. *Волков В.Л., Сурат Л.Л., Фотиев А.А.* // Химия и технология ванадиевых соединений. Пермь, 1974. С. 273.
49. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 551.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
50. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 376 с.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Li–V–O SYSTEM (ANALYTICAL REVIEW)

G. D. Nipan^{a,*}, G.A. Buzanov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, 119071 Russia

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

Using the method of topological modeling and basing on fragmentary experimental data on phase equilibria and transformations, P–T–x phase diagrams of binary systems Li–V, Li–O, V–O, as well as a complete isothermal concentration diagram of the Li–V–O system, which take into account the formation of limited solid solutions and the presence of saturated vapor, were constructed for the first time.

Keywords: lithium vanadates, complex oxides, solid solutions, multicomponent oxide systems, phase diagrams

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР В ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ

 $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ © 2024 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а,Г. Е. Никифорова^а, Е. В. Текшина^а, А. А. Архипенко^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Методом сжигания геля синтезированы образцы псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$. Полученные поликристаллические образцы исследованы методами рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии. При замещении Mo на Cu удалось стабилизировать на воздухе кубические фазы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$ твердого раствора $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S0044457X24100101, **EDN:** JICTGD

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты щелочноземельных и редкоземельных элементов используются в качестве матриц для примесной люминесценции благодаря сохранению однофазности и химической стабильности в условиях одностадийного твердофазного синтеза. Так, при допировании европием возникает область интенсивного поглощения 250–450 нм, и в результате перехода заряда от группы $\text{Mo}^{6+}/\text{O}^{2-}$ к Eu^{3+} активируется оранжево-красное излучение, которое используется в теплых белых светодиодах LED [1]. Эмиссионный спектр Eu^{3+} зависит от кристаллических решеток молибдатов [1], среди которых значительный интерес представляют перовскитные структуры $\text{A}(\text{B}'_{0.67}\text{B}''_{0.33})\text{O}_3$ и $\text{A}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$ [2]. В системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ образуются кристаллические фазы на основе $\text{BaY}_{0.67}\text{Mo}_{0.33}\text{O}_3$ ($\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$) и $\text{BaY}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ (Ba_2YMoO_6) со структурой кубического перовскита $Fm\bar{3}m$. Обе фазы участвуют в создании примесной люминесценции [3, 4]. Однако если $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$ кристаллизуется на воздухе при 1200–1300 °С [5], то для получения Ba_2YMoO_6 при тех же температурах необходима восстановительная атмосфера (95% Ar + 5% H_2) [6]. Хотя это не избавляет от образования примесного молибдата BaMoO_4 [4], что не препятствует применению материала в качестве сегнетоэлектрической [7] или магнитоупорядоченной керамики [8], но нарушает воспроизводимость оптических характеристик Ba_2YMoO_6 . Одним из

вариантов решения проблемы является частичное замещение Mo на Cu, в результате которого предотвращается образование BaMoO_4 [9].

В настоящей работе, основываясь на опыте работы с родственной системой $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3\text{--CuO--WO}_3$ [10, 11] и сообщении об образовании перовскитов $\text{Ba}_2(\text{Y,Cu,Mu})_2\text{O}_6$ [9], в рамках псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ методом рентгеновской дифракции определена протяженность твердого раствора $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ с кубической структурой. Состав $[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ не является фазой, а принадлежит трехфазной области $\text{BaO--BaCuO}_2\text{--Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ синтезировали методом сжигания геля [14, 15], в качестве исходных реагентов применяли оксид бария BaO (ч., $\omega(\text{BaO}) = 97.2\%$), карбонат иттрия трехводный $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., $\omega(\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 99.9\%$), оксид меди CuO (ос. ч., $\omega(\text{CuO}) = 99.997\%$), оксид молибдена MoO_3 (ч. д. а., $\omega(\text{MoO}_3) = 99.0\%$) и восстановитель (органическое топливо) — поливиниловый спирт (16/1, CAS: 9002-89-5). Оксиды металлов и карбонат иттрия, взятые в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте (HNO_3 : $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (об.)), раствор упаривали, переносили в керамическую

чашку и добавляли порошкообразный поливиниловый спирт. При дальнейшем упаривании раствора наблюдали образование геля. После кратковременного возгорания гель превращался в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°C в течение 3 ч и охлаждали в инерционно-термическом режиме, не вынимая из печи. Температура и время отжига были выбраны на основе предварительных экспериментов, исходя из возможности потери MoO_3 при более высоких температурах и более продолжительном времени отжига. Средний размер поликристаллов находился на уровне 50–100 нм, что на порядок меньше частиц Ba_2YMoO_6 , образующихся при твердофазном синтезе [4]. Исследованные составы отмечены в концентрационном треугольнике системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaMoO_4 – BaCuO_2 на рис. 1.

Содержание Ba, Y, Cu и Mo в синтезированных образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан МАКС-GVM (Россия).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_α) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 70° с шагом

сканирования 0.0133° . Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Экситонные и эмиссионные спектры образца $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ регистрировали с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55 при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 237$ нм и эмиссии $\lambda_{\text{em}} = 436$ нм в диапазоне 200–800 нм с разрешением 0.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ при $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33$ и 0.5.

Образец номинального состава Ba_2YMoO_6 представляет собой смесь кубических фаз $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6 (Fm\bar{3}m)$ и $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9 (Fm\bar{3}m)$, а также $\text{BaMoO}_4 (I4_1/a)$, $\text{Y}_2\text{O}_3 (Ia\bar{3})$ (рис. 2, линия 1). При замещении 10% Mo на Cu ($\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$) образуется твердый раствор $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta} (Fm\bar{3}m)$, а содержание BaMoO_4 и Y_2O_3 снижается (рис. 2, линия 2). При увеличении содержания Cu до $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ помимо твердого раствора со структурой $Fm\bar{3}m$ образуется кубическая фаза, изоструктурная

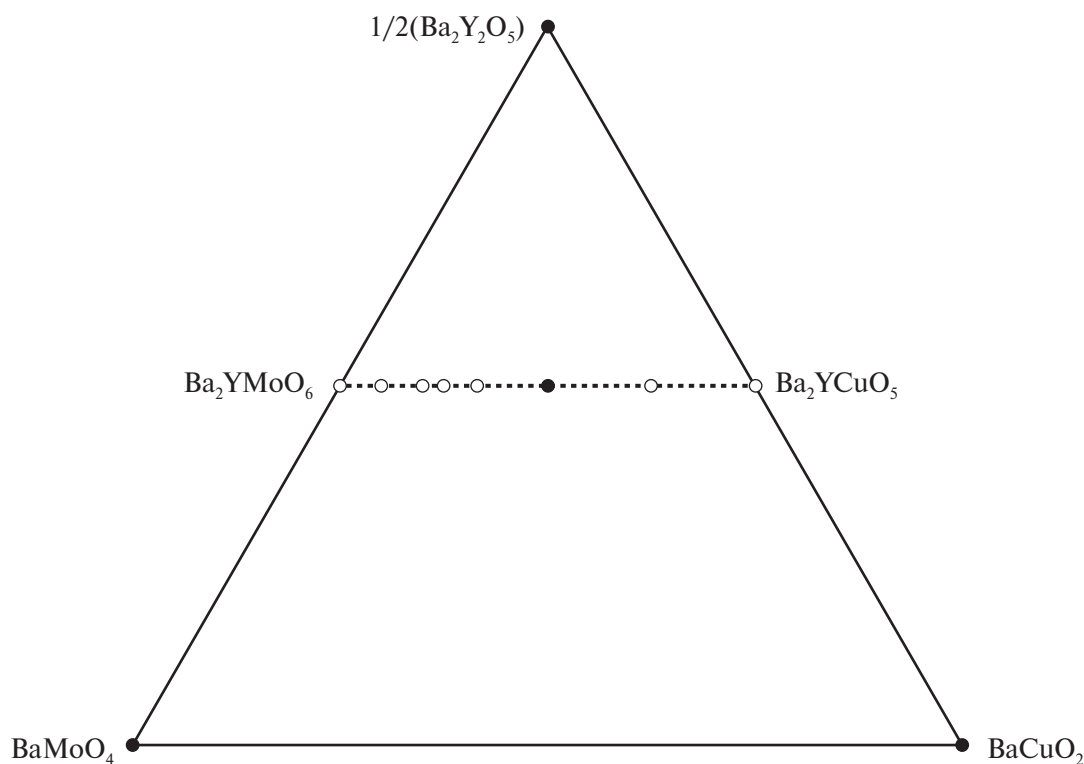


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном треугольнике системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaMoO_4 – BaCuO_2

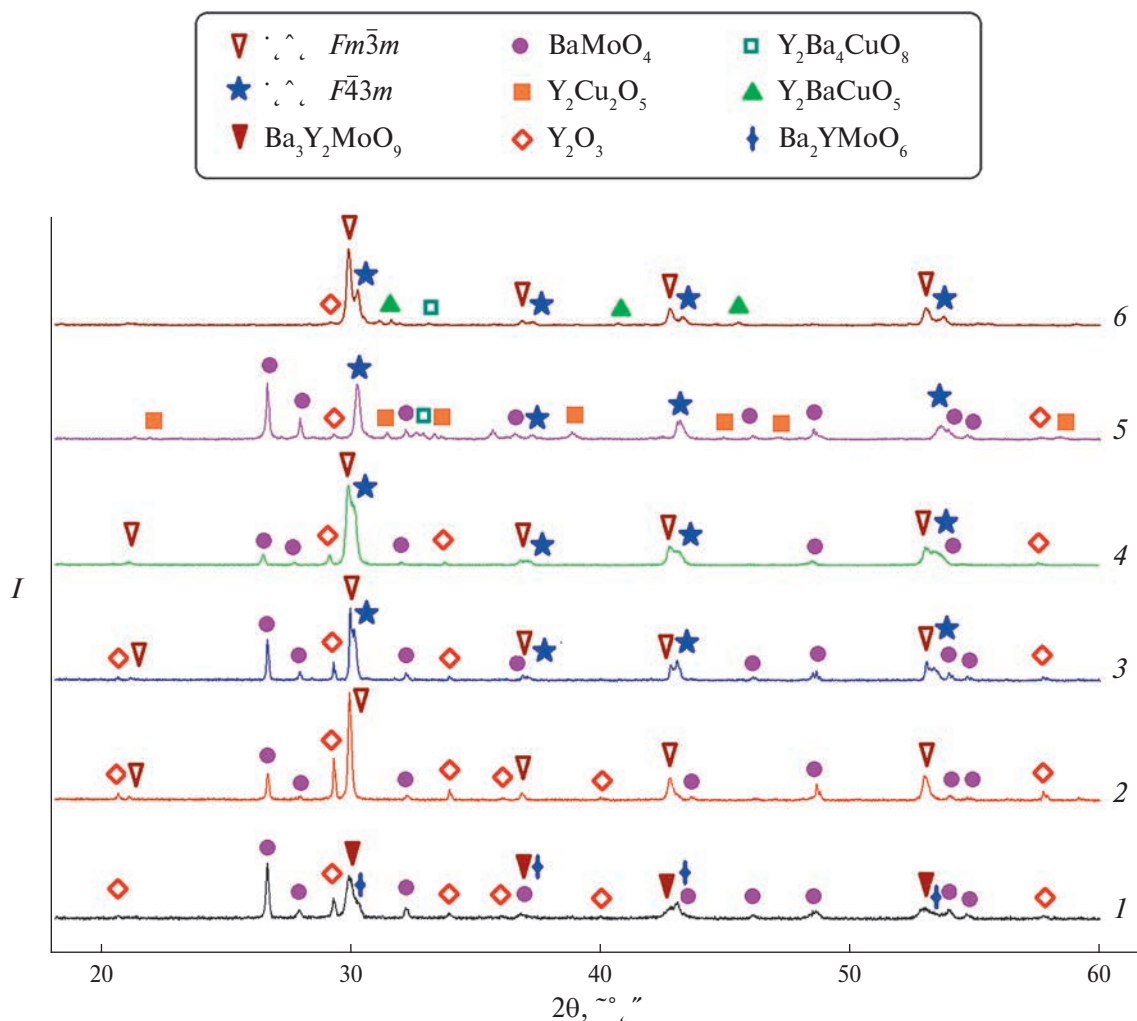


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.25 (4), 0.33 (5), 0.5 (6).

$\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$ ($F\bar{4}3m$) [16], при этом примеси BaMoO_4 и Y_2O_3 сохраняются на уровне 6% (рис. 2, линия 3). В случае $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ фазовый состав принципиально не меняется (рис. 2, линия 4). Замещение трети Мо на Cu ($\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}\text{O}_{6-\delta}$) приводит к кристаллизации одной кубической фазы $F\bar{4}3m$ совместно с BaMoO_4 , Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_8$ ($Ammm$) и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($Pna2_1$) (рис. 2, линия 5). При эквимольном содержании Мо и Cu ($\text{Ba}_2\text{YCu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$) в образце преобладают кубические фазы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$, а также присутствуют примеси Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_8$, но молибдат бария не наблюдается (рис. 2, линия 6). При дальнейшем замещении Мо на Cu ($x = 0.75$ и 1) кубические фазы не образуются, а присутствуют Y_2BaCuO_5 ($Pbnm$), $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ($R\bar{3}m$), BaCuO_2 ($Im\bar{3}m$) и следы $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6+x}$ ($Pm\bar{3}m$).

Почти для всех составов перовскит $Fm\bar{3}m$ находится в равновесии с фазой $F\bar{4}3m$, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$. С увеличением содержания меди в образцах $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ снижается содержание BaMoO_4 и увеличивается содержание обеих кубических фаз, при этом монотонно уменьшаются параметры их элементарных ячеек (рис. 3). Поскольку твердые растворы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$ занимают концентрационные объемы в тетраэдре составов системы $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$, а молибдат бария не принадлежит ноду $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6-[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$, при введении Cu изменение процентного содержания BaMoO_4 и его кристаллографических параметров происходит немонотонно.

Для состава Ba_2YMoO_6 ($x = 0$) кристаллографические параметры оказались заниженными. Согласно литературным данным [2, 8, 17, 18],

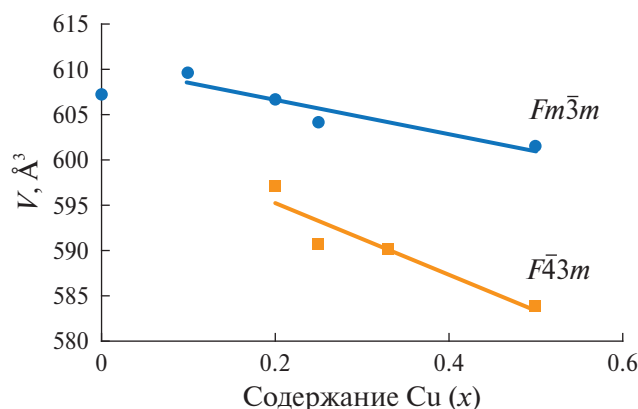


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки фаз $Fm\bar{3}m$ и $F4\bar{3}m$ от содержания меди (x) в образцах $Ba_2YMo_{1-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

в перовските $Ba_2Y_{1-x}Mo_xO_6$ возможно взаимное замещение молибдена на иттрий с сохранением кристаллической структуры. Область гомогенности фазы $Fm\bar{3}m$ простирается от состава Ba_2YMoO_6 ($V_{эл.яч} = 590.8 \text{ \AA}^3$) [8, 17] до $Ba_2Y_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ ($V_{эл.яч} = 614.5 \text{ \AA}^3$) [2, 18]. На основе рассчитанных кристаллографических параметров было определено соотношение катионов в перовските $Fm\bar{3}m$ для состава Ba_2YMoO_6 . Это соотношение соответствует формуле $Ba_2Y_{1.23}Mo_{0.77}O_6$. Для других составов такую оценку провести невозможно ввиду неоднородности полученных образцов.

Таблица 1. Результаты химического анализа образца $Ba_2YMo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$

Элемент	Концентрация металлов (массовая доля, %)	
	теоретическая	экспериментальная
Ba	61.9	61.4
Y	20.1	20.4
Cu	7.2	7.3
Mo	10.8	10.9

Результаты исследования концентрации катионов в образце номинального состава $Ba_2YMo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$ свидетельствуют о соответствии соотношения Ba, Y, Cu и Mo в конечном продукте исходному заданному составу (табл. 1).

Экситонные и эмиссионные спектры образца $Ba_2YCu_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ приведены на рис. 4. Полоса поглощения при 237 нм ($\lambda_{em} = 436 \text{ нм}$) на экситонном спектре (рис. 4, кривая 1) подтверждает перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$. Полосы люминесценции ($\lambda_{exc} = 237 \text{ нм}$) в интервале 350–550 нм (рис. 4, кривая 2) определяются переходами $^1T_1, ^1T_2, ^3T_1, ^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ для аниона $[MoO_4]^{2-}$ [19–22] и диффузией кислорода в структурных плоскостях CuO_2 основных фаз ($Fm\bar{3}m$ и $F4\bar{3}m$) и примесной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($Pmmm$): $\lambda = 435, 530 \text{ нм}$ [23], $\lambda = 460$ и 486 нм [24]. Положение люминесцентных полос даже в случае двойного

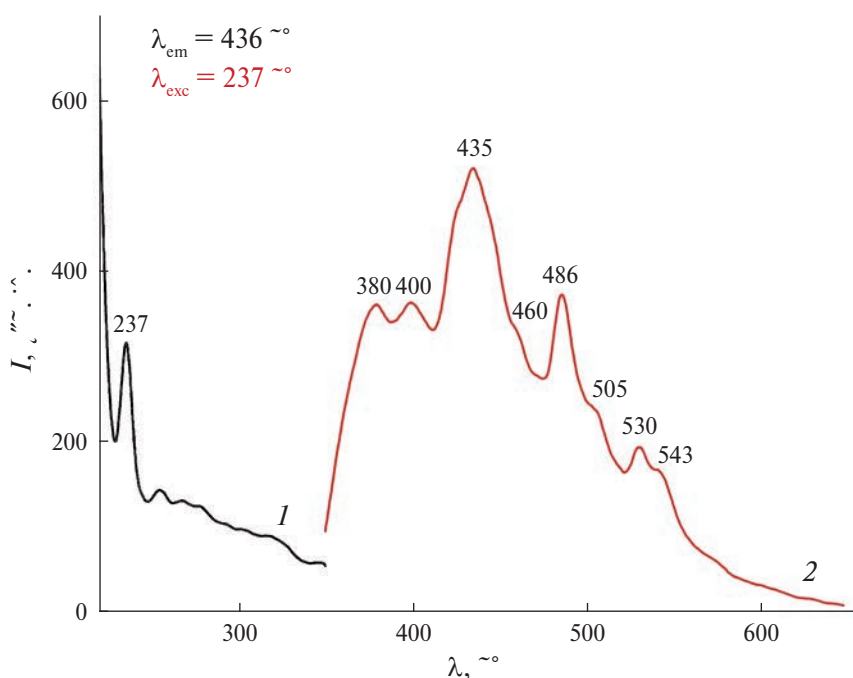


Рис. 4. Экситонные (1) и эмиссионные (2) спектры образца $Ba_2YCu_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$

оксида BaMoO_4 зависит от размеров и условий получения поликристаллов [25–27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые синтезированы образцы псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YSuO}_5]$. При частичном замещении Mo на Su удалось стабилизировать на воздухе твердый раствор на основе перовскита Ba_2YMoO_6 ($Fm\bar{3}m$) в присутствии кубической фазы, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YSu}_2\text{WO}_9$ ($F43m$). Для образца $\text{Ba}_2\text{YSu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ проанализированы полосы люминесценции в области 350–550 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baur F., Jüstel T. // Opt. Mater. X. 2019. V. 1. P. 100015. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100015>
2. Fuentes A.F., Hernández-Ibarra O., Mendoza-Suarez G. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. № 2. P. 319. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00105-1)
3. Krishnan R., Swart H.C. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109519. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109519>
4. Krishnan R., Kroon R.E., Swart H.C. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 145. P. 111554. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111554>
5. Ter Vrust J.W., Wanmaker W.L., Verriet J.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 2. P. 762. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80459-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80459-7)
6. Qu Z., Zou Y., Zhang S. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 17. P. 17E137. <http://doi.org/doi:10.1063/1.4798342>
7. Li Q., Ren J., Cui J. et al. // Physica B. 2014. V. 451. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.06.024>
8. Cussen E.J., Lynham D.R., Rogers J. // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 12. P. 2855. <https://doi.org/10.1021/cm0602388>
9. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Докл. РАН. 2024. Т. 515. С. 30. <https://doi.org/10.31857/S2686953524020032>
10. Кольцова Т.Н. // Инженерная физика. 2003. № 1. С. 9.
11. Кольцова Т.Н. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 751. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17659323>
12. Gavrichev K.S., Khoroshilov A.V., Nipan G.D. et al. // J. Therm. Anal. 1997. V. 48. № 5. P. 1039. <https://doi.org/10.1007/bf01979152>
13. Brosha E.L., Garzon F.H., Raistrick I.D. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 7. P. 1745. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08884.x>
14. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 581. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
15. Смирнова М.Н., Нипан Г.Д., Копьева М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600159>
16. Kitahama K., Hori Y., Kawai K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. L809. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L809>
17. Aharen T., Greedan J.E., Bridges C.A. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 81. № 22. P. 224409. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.81.224409>
18. Maczka M., Hanuza J., Fuentes A.F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 13. P. 2297. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/16/13/010>
19. Yoon J.-W., Ryu J.H., Shim K.B. // Mater. Sci. Eng. 2006. V. 127. № 2–3. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.015>
20. Wang Z., Liang H., Gong M. et al. // Opt. Mater. 2007. V. 29. № 7. P. 896. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.12.010>
21. Li L., Zhang J., Zi W. et al. // Solid State Sci. 2014. V. 29. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003>
22. Qiao X., Tsuboi T. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 4. P. 1440. <https://doi.org/10.1111/jace.14679>
23. Сухарева Т.В., Еременко В.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 10. С. 1739. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21317623>

24. *Diaz-Guerra C., Piqueras J., Garcia J.A. et al.* // J. Lumin. 1997. V. 71. № 4. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00096-3)
25. *Cavalcante L.S., Szczancoski J.C., Tranquilin R.L. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. № 11. P. 2674.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.107>
26. *Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S.* // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 6. P. 955.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.006>
27. *Wu X., Du J., Li H. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 11. P. 3288.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.010>

SOLID SOLUTION IN THE PSEUDOBINARY SYSTEM

$\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$

**M. N. Smirnova^{a,*}, M. A. Kopeva^a, G. D. Nipan^a,
G. E. Nikiforova^a, E. V. Tekshina^a, A. A. Arkhipenko^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

Samples of the pseudobinary system $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ were synthesized using the gel combustion method. The obtained samples were studied by X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. By replacing Mo with Cu, it was possible to stabilize the cubic phases $Fm\bar{3}m$ and $F\bar{4}3m$ of the $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ solid solution ($0 \leq x \leq 0.5$) in air.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states

О ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(I) С ГЛУТАТИОНОМ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2024 г. И. В. Миронов^{а,*}, В. Ю. Харламова^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 11.04.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

Исследованы процессы с участием глутатионатных комплексов золота(I) в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$ и $I = 0.2\text{ M}$ (NaCl) в интервале pH 7.20–6.06 ($C_{\text{Au}} = (5-10) \times 10^{-4}\text{ M}$). С помощью масс-спектрометрии показано, что при $C_{\text{GS}} > C_{\text{Au}}$ помимо мономерной $\text{Au}(\text{GS})_2^*$ могут существовать полимерные формы $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$, а также $\text{Au}_n(\text{GS})_{n+1}^*$, где $n \leq 4$, символ * означает сумму форм разной степени протонирования. Согласно УФ-спектроскопии, в интервале $0.5 < C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} < 3$ для описания всех спектров в пределах ошибки эксперимента в виде линейной комбинации достаточно спектров четырех форм, включая $\text{Au}(\text{GS})_2^*$. При снижении pH доля $\text{Au}(\text{GS})_2^*$ снижается. Константа равновесия $0.25 \text{ Au}_4(\text{GSH})_4^{4+} + \text{GSH}_2^- = \text{Au}(\text{GSH})_2^{3-} + \text{H}^+$ равна $\lg K = -4.4 \pm 0.1$ ($I = 0.2\text{ M}$, NaCl).

Ключевые слова: соединения золота(I), тиолы, полиядерные комплексы

DOI: 10.31857/S0044457X24100117, **EDN:** JIBKNW

ВВЕДЕНИЕ

Высокоустойчивые комплексы золота(I) с тиолсодержащими лигандами находят широкое применение. Так, они давно используются в медицине в терапии ревматоидного артрита [1–3]. Из них в наибольшей степени изучен тиомалатный комплекс (миокризин), который в водном растворе имеет циклическую тетрамерную структуру. Кроме того, полимерные тиолатные комплексы золота(I) широко применяются для функционализации наночастиц золота, получения слоистых структур и люминесцентных материалов [4–11]. Хотя в большинстве случаев их получают в растворе, данных об их строении и тем более устойчивости мало. В данной работе рассмотрены полимерные (полиядерные) комплексы золота(I) с глутатионом (GSH_2) в водном растворе и некоторые процессы с их участием. Выбор лиганда обусловлен как его биологическим значением, так и тем, что по сравнению с другими тиолами он гораздо чаще используется для получения люминесцентных материалов. Некоторые аспекты комплексообразования золота(I) с глутатионом изучены в работе [12]: протонирование, ступенчатое замещение лиганда в комплексе $\text{Au}(\text{GS})_2^{5-}$ на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и определение

его стандартного потенциала. Без детализации отмечено образование полимерных форм в растворе и получение твердой фазы комплекса $(-\text{Au}(\text{GSH}_2)-)_n$. Цель настоящей работы – более детальное исследование системы полимерных комплексов в растворе, а именно: определение вида форм, степени полимеризации, других свойств этих малоизученных соединений, а также изучение возможности определения констант равновесий их образования с учетом того, что общие надежные подходы к изучению полимерных комплексов в растворе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор HAuCl_4 готовили согласно [13]. Кроме того, в работе использовали хлористый натрий (ос. ч.), соляную кислоту, безводный сульфит натрия (ч. д. а.), *L*-глутатион восстановленный (АО “Вектон”, Россия, >98%); раствор NaOH (без CO_2), стандарт-титр для pH-метрии (pH 6.86), бидистиллированную воду. Комплекс золота(III) с этилендиамином $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ получали по методике [14].

Все эксперименты проводили при 25°C (водный термостат U2) и $I = 0.2\text{ M}$ (NaCl). Растворы Na_2SO_3 (0.2 M) и глутатиона (0.02 M) готовили не-

посредственно перед экспериментом из безводных реактивов. Для снижения влияния процесса окисления SO_3^{2-} и GSH_3 растворенным кислородом ($C_{\text{O}_2 \text{ max}} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ М при 25°C) использовали прокипяченную воду, ограничение времени эксперимента (< 1 ч), отказ от очень низких концентраций компонентов, небольшой (до 10%) избыток сульфита. Пропускание через раствор Ag в этой системе нежелательно, поскольку это часто приводит к неконтролируемому диспропорционированию: $3\text{AuCl}_2^- = 2\text{Au}^0 + \text{AuCl}_4^- + 2\text{Cl}^-$ с выделением $\text{Au}(0)$.

Рабочие растворы для УФ-спектрофотометрических экспериментов готовили восстановлением AuCl_4^- до AuCl_2^- ($C_{\text{Au}} = (1-5) \times 10^{-3}$ М) рассчитанным количеством сульфита натрия ($\text{AuCl}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{AuCl}_2^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$) в присутствии NaCl (0.2 М) и добавки NaOH ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Au}} = 3.00$) в течение 20–30 мин. Для ускорения процесса возможен небольшой подогрев раствора ($< 30^\circ\text{C}$). Полноту восстановления контролировали по УФ-спектру: пробу раствора подкисляли HCl и проверяли поглощение при 314 нм. Полученный раствор имеет pH 5–6 и является метастабильным к диспропорционированию, однако в присутствии NaCl появление $\text{Au}(0)$ обычно не наблюдается в течение нескольких часов. После окончания восстановления к точному объему полученного раствора добавляли фосфатный буфер, раствор GSH_3 и затем записывали УФ-спектр. Равновесие в системе комплексов золота(I) устанавливается быстро: спектры растворов, снятые сразу после приготовления и затем через 10 и 20 мин, совпадают.

Основные исследования проводили при pH 7.20, 6.66, 6.36 и 6.06, создаваемых при помощи фосфатных буферов ($C_{\text{буф}} = 0.1$ М), которые готовили из стандарт-титра для pH-метрии (pH 6.86) добавлением щелочи или кислоты (HCl). Несколько измерений было выполнено при pH 2.00 и 10.5, создаваемых HCl или щелочью.

Измерения pH проводили при помощи стеклянного комбинированного электрода ЭСК 10301/7 на приборе Radelkis OP-208. Электрод калибровали по растворам сильной кислоты HCl в 0.2 М NaCl, и, следовательно, измеряемые величины имели смысл $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

УФ-спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин

волн 250–400 нм, $l = 0.05-1$ см, раствор сравнения – вода.

Растворы для масс-спектрометрии готовили без буфера и NaCl. К раствору комплекса золота(III) ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ или AuCl_4^- , $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М) добавляли глутатион GSH_3 (до $C_{\text{GS}} = 2.0 \times 10^{-3}$ или 5.0×10^{-3} М), частично нейтрализованный щелочью ($C_{\text{NaOH}}/C_{\text{GSH}_3} = 2$). Масс-спектры снимали через ~ 1 ч после приготовления растворов на приборе Agilent 6130 в ЦКП ИНХ СО РАН.

Для определения числа поглощающих форм находили число линейно независимых УФ-спектров, необходимых для описания всего массива (обычно 20 спектров при каждом значении pH для всего интервала соотношений $C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} \sim 0.5-3$); $\lambda = 270-400$ нм, $\Delta\lambda = 1$ нм. По сравнению с обычным методом Уоллеса и Каца [15], мы предпочли способ, использующий линейную регрессию: поиск минимального набора спектров $\{A_i(\lambda)\}$ из всего массива спектров, пригодного для описания остальных спектров в виде $A_j(\lambda) = \sum a_i A_i(\lambda)$ со стандартным отклонением аппроксимации (s_A), близким к погрешности определения A . Приемлемым описанием считалось, если $s_A < 0.01$.

Расчет констант проводили при помощи нелинейного метода наименьших квадратов. Детали описаны в работе [13]. Разложение УФ-спектров на отдельные гауссианы проводили согласно [16]: вначале при помощи синтезатора спектров, добавляя гауссианы и изменяя их характеристики, визуальное представление формы выбранного спектра, а затем проводится уточнение параметров полос (A_{0i} , ν_{0i} , $\delta_{1/2i}$) с помощью нелинейного МНК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для золота(I) (а также серебра(I) и меди(I)) в растворе и в твердом виде наиболее характерны два вида комплексов с тиолсодержащими лигандами (RS^-): полимерные $(-\text{AuS}(\text{R})-)_n$, в которых мостиковыми атомами выступают атомы серы, и обычные мономерные бис-тиолаты $\text{RS}-\text{Au}-\text{SR}$. Координационный узел $\text{S}-\text{Au}-\text{S}$ является почти линейным, кроме нечастых случаев, когда к атому золота(I) координированы три лиганда, например два тиолата и фосфин [17].

В растворах полимерные комплексы обычно доминируют при невысоких соотношениях $C_{\text{RSH}}/C_{\text{Au}}$, а также в области низких pH. Следует отметить, что значение полимерного строения

тиолатных комплексов для медицинского применения сильно преувеличено. При попадании в физиологические условия, где в большом избытке по отношению к золоту присутствуют другие тиолаты (цистеинсодержащие пептиды и белки), из-за быстрого обмена лигандов полимерные комплексы золота(I) быстро переходят в мономерные *бис*-тиолатные формы с лигандами, взятыми из окружающего раствора [18]. В работах по функционализации наночастиц тиолатами золота(I) и получению люминесцирующих материалов, наоборот, важны именно полимерные комплексы, поскольку с ними связана способность к люминесценции [7, 8, 10, 11, 19]. В части этих работ сделаны попытки охарактеризовать образующиеся комплексы в растворе, в первую очередь их размер. Однако используемые процессы получения конечного материала трудно описать точным набором реакций и продуктов, поскольку процедура включает не только восстановление HAuCl_4 до золота(I) тиолом (что уже приводит ко многим продуктам [20]), но и дальнейшую обработку полученной смеси большим избытком NaBH_4 для получения нанокластеров.

Строение полимерных тиолатов золота(I) в твердом виде разнообразно. Так, в [17] представлены данные DFT-расчетов в сравнении с литературными данными для циклических структур $\text{цикло-}(-\text{M}-\text{S}(\text{R})-)_n$. При этом в структурах с $n = 4$ [21, 22], например $[(t\text{-BuO})_3\text{SiSAu}]_4$, наличие объемных лигандов не мешает образованию почти правильного квадрата: углы AuSAu близки к 90° , SAuS — к 180° ; расстояния $\text{Au}-\text{S}$ равны $2.28\text{--}2.29 \text{ \AA}$. Есть примеры с $n = 5$ и 6 ($\text{SR} = \text{ButPhS}^-$ и $2,4,6(i\text{-Prop})\text{PhS}^-$) и смешанных $5 + 6$ (SR — тетраацетилтиоглюкоза) [23–25]. Помимо циклических возможны другие варианты. В работах [11, 26] показано, что комплекс $[\text{Au}(\text{SPh})]_n$ в твердом виде образует бесконечные полимерные двойные спирали с тетрагональным сечением. В работе [19] сообщают о структуре $[\text{Au}(p\text{-SPhCO}_2\text{H})]_n$ в виде полимерных зигзагообразных цепей с необычными углами SAuS и расстояниями $\text{Au}-\text{S}$ ($2.27\text{--}2.37 \text{ \AA}$).

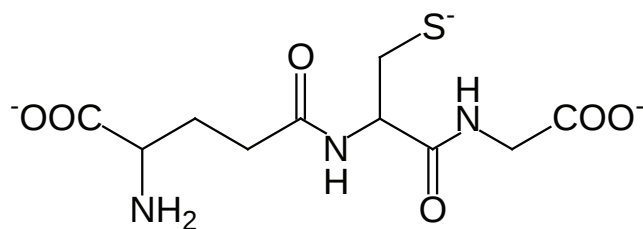
Для биологически активных тиолатов известны данные только для комплекса с тиомалатом $(\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_{0.5n})[\text{AuTM}]_n$, где $\text{TM} = -\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{S}^-)-\text{CO}_2^-$ [27]. Как и в случае $[\text{Au}(\text{SPh})]_n$, структура состоит из полимерных $-\text{S}(\text{R})-\text{Au}-\text{S}(\text{R})-\text{Au}-$ спиралей, имеющих

близкое к тетрагональному сечение. Для тиомалата есть данные о структуре и мономерного комплекса $[(\text{NH}_4)_5\text{Au}(\text{TM})_2]$ [28]. Несмотря на совершенно разный характер связи $\text{Au}-\text{S}$ в полимере и мономере (мостиковый атом S или обычная монодентатная координация), различие длин связей очень невелико и не превышает $0.02\text{--}0.03 \text{ \AA}$, а возможно и меньше.

При растворении структура комплекса может меняться. Так, отмеченное выше соединение тетраацетилтиоглюкозы с $n = 5 + 6$, по данным ЯМР и МС, переходит в $(\text{AuRS})_4$ (растворители C_6H_6 , CH_2Cl_2 и CH_3CN). В целом о строении полимерных комплексов в растворе известно мало, и имеющиеся данные противоречивы. Показательным примером являются многочисленные исследования структуры тиомалатного комплекса. Комплекс $\text{Na}_{2n}(\text{AuTM})_n$ хорошо растворяется в воде и не проявляет себя в реакциях замещения лигандов. Уже из этого факта следует, что, скорее всего, в растворе он образует полимерный циклический анион $(-\text{AuTM}-)_n^{-2n}$. Долгое время существовало устойчивое представление, что комплекс в растворе является гексагональным, $(-\text{AuTM}-)_6^{12-}$, причем данные различных спектроскопий не противоречили этой гипотезе. Другие авторы [27, 29, 30], указывая на близость кривых радиального распределения для полимерного тиомалатного комплекса в твердом виде и в растворе, предполагали одинаковое (спиральное) строение комплексов в этих состояниях. И лишь в работах [31, 32], большей частью с помощью масс-спектрометрии, было показано, что основной формой этого комплекса в растворе является тетрамерная. Учитывая также примеры в работах [21, 24], можно предположить, что для многих тиолатных комплексов в растворе, имеющих состав $\text{RS}/\text{Au} = 1/1$, в том числе с объемными лигандами, тетрамерное строение является наиболее устойчивым. С другой стороны, при изменении соотношения $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}}$ присутствие в растворе лишь одной (даже устойчивой) формы маловероятно. Так, переход от $(-\text{AuRS}-)_n$ к мономеру $\text{Au}(\text{RS})_2$ с ростом $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}}$ должен проходить через раскрытие цикла и появление в растворе промежуточных форм $(\text{Au}_i(\text{RS})_{i+1})_n$, $n \geq i > 1$, которые могут быть только линейными полимерами (олигомерами). При добавлении недостатка тиола к раствору AuCl_2^- [12] возможно образование линейных форм $\text{Au}_i(\text{RS})_{i-1}\text{Cl}_2$ с концевым расположением хлоридных лигандов Cl^- .

Изученность циклического комплекса с тиомалатом $(-\text{AuTM}-)_4^{-8}$ [3, 13, 31–34] вызвана его реальным длительным медицинским применением. Однако более перспективными для медицинских исследований являются комплексы с глутатионом — одним из основных компонентов цитоплазмы.

В данной работе для нейтральной молекулы глутатиона мы используем обозначение GSH_3 вместо общепринятого GSH . Депротонированный остаток глутатиона (GS^{3-})



содержит 4 группы, способные присоединять ионы H^+ : две $-\text{CO}_2^-$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{S}^-$:



В водном растворе при 25°C и $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) $\lg K_{\text{H}i} = 9.58$ ($i = 1$), 8.76 ($i = 2$), 3.58 ($i = 3$), 2.58 ($i = 4$) [12]. Величины $K_{\text{H}1}$ и $K_{\text{H}2}$ относятся к протонированию $-\text{S}^-$ и $-\text{NH}_2$ -групп, $K_{\text{H}3}$ и $K_{\text{H}4}$ — карбоксильных групп. В координации к золоту(I) участвует только $-\text{S}^-$ -группа, остальные ($-\text{NH}_2$ и две $-\text{CO}_2^-$) остаются свободными и могут присоединять ионы H^+ . Из величин констант следует, что карбоксильные группы $-\text{CO}_2^-$ протонируются только в кислой области. В нейтральной области у свободного глутатиона протонированы амино- и тиольная ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{SH}$) группы, у комплексов — только аминогруппа, поскольку тиольная занята в координации. Константа протонирования группы $-\text{NH}_2$ в комплексах на 0.7 лог. ед. выше, чем у свободного глутатиона, что связано с высокими отрицательными зарядами комплексов. В дальнейшем для глутатиона и комплексов обозначения GS^* и $\text{Au}_n(\text{GS})_n^*$ (без указания заряда) будут относиться к сумме форм разной степени протонирования, например $[\text{GS}^*] = [\text{GS}^{3-}] + [\text{GSH}^{2-}] + [\text{GSH}_2^-] + \dots$

В кислой среде ($\text{pH } 2\text{--}5$) при $C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} > 0.9$ взаимодействие AuCl_2^- с GSH_3 приводит к образованию белого осадка $(-\text{Au}(\text{GSH}_2)-)_n$ [12], который растворяется при добавлении щелочи. При $C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} = 1$ и $\text{pH} > 5.5$ в растворе присут-

ствует основная форма $\text{Au}_n(\text{GS})_n^{-n}$ с протонированными $-\text{NH}_2$ - и депротонированными $-\text{CO}_2^-$ -группами.

Масс-спектрометрические измерения. Как отмечено выше, основную роль в установлении строения $(-\text{AuTM}-)_n^{-2n}$ (миокризина) в растворе сыграли масс-спектрометрические исследования. Однако если тиомалатный комплекс с $\text{TM}/\text{Au} = 1/1$ хорошо растворим в воде и может быть исследован практически в чистом виде без каких-либо добавок, для аналогичного комплекса с GS^* есть ограничения. Во-первых, он мало-растворим в кислой области. Во-вторых, при его получении из AuCl_2^- раствор должен содержать NaCl во избежание быстрого диспропорционирования AuCl_2^- до $\text{Au}(0)$ и Au(III) . Однако присутствие NaCl в относительно высокой концентрации резко усложняет применение масс-спектрометрии из-за влияния заряженных кластеров $(\text{NaCl})_n \cdot \text{Cl}^-$ и $(\text{NaCl})_n \cdot \text{Na}^+$. Поэтому комплексы золота(I) с GS^* получали в растворе восстановлением AuCl_4^- или Au(en)_2^{3+} самим глутатионом при $X = C_{\text{GS}^*}/C_{\text{Au}} = 2$ и 5 с добавкой щелочи, чтобы сохранить $\text{pH} \sim 7$. Такие растворы содержат целый набор форм [20, 35]: комплексные полимеры $\text{Au}_n(\text{GS})_n^*$, мономер $\text{Au}(\text{GS})_2^*$, комплекс золота(III) $\text{Au}(\text{GS})_4^*$, окисленные формы тиола GSSG^* , GSO_2^* , GSO_3^* . Это усложняло масс-спектры, тем более что каждой форме соответствовало несколько пиков, обусловленных распределением различных количеств ионов H^+ и Na^+ по карбоксильным и аминогруппам GS^* . Серьезным осложнением была также значительная и не всегда понятная фрагментация глутатиона [36]. Например, во всех спектрах, как с GS^* , так и с TM^* , присутствовала линия с $m/z = 301$, которую мы приписали аддукту $\text{Au}(\text{HS})_2^- \cdot \text{Au}(\text{SCH}_3)^- \cdot 2(\text{Na}^+, \text{H}^+)$. Масс-спектры содержали большое число пиков, особенно в частях отрицательных ионов, относящихся к растворам с исходным соотношением $X = 2$, вследствие чего для них в расчет принимались только пики с интенсивностью выше 30%. Наиболее интенсивные наборы линий относятся к дисульфиду GSSG , другие продукты окисления глутатиона (GSO_3^- и GSO_2^-) тоже присутствуют. Для стартового комплекса Au(en)_2^{3+} при $X = 5$ как для положительных, так и для отрицательных ионов присутствуют наборы линий небольшой интенсивности, относящиеся к полимерным формам $\text{Na}_i\text{H}_j\text{Au}_n(\text{GS})_{n+1}^{(i+j-2n-3)}$ ($n = 2\text{--}4$), $\text{Na}_i\text{H}_j\text{Au}_4(\text{GS})_4^{(i+j-8)}$ и комплексу золота(III) $\text{Na}_i\text{H}_j\text{Au}(\text{GS})_4^{(i+j-9)}$. При $X = 2$ (AuCl_4^- , Au(en)_2^{3+}) в области отрицатель-

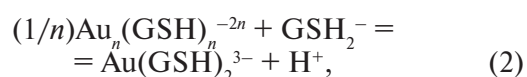
ных ионов присутствуют пики этих же комплексов несколько большей интенсивности. В то же время среди положительных присутствуют только пики окисленных форм тиола. Идентифицированные пики масс-спектров приведены в табл. S1 (см. Приложение).

Таким образом, несмотря на отмеченные выше трудности, в области $C_{GS} > C_{Au}$ масс-спектры подтверждают возможность наличия в растворе практически всех предполагаемых полимерных форм: $Au_4(GS)_4^*$ и $Au_n(GS)_{n+1}^*$, где $n = 2-4$.

УФ-спектры. На рис. 1а показаны спектры растворов с переменным соотношением $X = C_{GS}/C_{Au}$ для pH 7.20. Уже из их общего вида следует, что форма спектров заметно различается для $X > 1$ и $X < 1$. Это же подтверждает зависимость $\epsilon^* = A/IC_{Au}$ от X (рис. 1б), которая резко (практически с изломом) меняет направление изменения при $X \sim 1.0-1.1$. Похожие изломы наблюдаются и для других длин волн. При других значениях pH (6.66, 6.36, 6.06) зависимости имеют аналогичный вид: излом находится в том же месте, максимальные значения $\epsilon^* = 1750 \pm 20 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ практически совпадают. Также совпадают зависимости ϵ^* от X при $X < 1$ для всех pH. В области $2 > X > 1$ зависимости практически линейны, но с ростом кислотности становятся более пологими.

Все эти особенности имеют объяснение. Наличие излома A при спектрофотометрическом титровании обычно означает количественное образование формы с определенным соотношением компонентов (например, 1/1). При значительном вкладе других форм или небольших константах образования излом отсутствует и наблюдается плавный переход. Различие формы спектров при $X < 1$ и $X > 1$ вызвано очень разным составом комплексов: при недостатке GS^{3-} преобладают формы $Cl-Au-GS-\dots-Au-Cl^*$, при избытке — $GS-Au-GS-\dots-Au-GS^*$ и некоторое количество $Au(GS)_2^*$. В переходной области существует форма состава 1/1 $Au_n(GS)_n^*$, для которой, по данным МС, $n = 4$. Одинаковая зависимость ϵ^* от X при $X < 1$ для растворов с разным pH (7.20–6.06) свидетельствует об очень высокой устойчивости соответствующих полимерных форм. При $\lambda = 330 \text{ нм}$ (рис. 1) поглощают только полимерные формы, а $Au(GS)_2^*$ и GS^* не поглощают. Снижение величины ϵ^* с ростом X при $X > 1$ обусловлено постепенным переходом

полимерных комплексов в форму $Au(GS)_2^*$. Однако касательные к зависимостям A/C_{Au} от X даже при pH 7.20 пересекают ось X при значениях $X > 2.0$, что указывает на присутствие в системе свободного GS^* . В рассматриваемой области pH карбоксильные группы лиганда депротонированы, и основными формами комплексов являются $Au_n(GSH)_m^{n-2m}$ ($m = n + 1$ или n) и $Au(GSH)_2^{3-}$ с протонированными аминогруппами, а свободного лиганда — GSH_2^- с протонированными амино- и тиольной группами. Уменьшение наклона зависимости A/C_{Au} от X при снижении pH свидетельствует о снижении доли $Au(GSH)_2^{3-}$ при $C_{GS} = \text{const}$ вследствие сдвига равновесий, например



влево. В более кислой области эти сдвиги еще больше, и *бис*-тиолатная форма $Au(RS)_2^*$ там практически не проявляется. В то же время устойчивость полимерных форм настолько высока, что на их образование снижение pH практически не влияет.

В области недостатка GS^* ($X < 1$) касательная к зависимости ϵ^* от X пересекает ось X вблизи $X = 0$, т.е. из-за очень высокой устойчивости форм в этой области, свободного GS^* здесь практически нет.

Как следует из данных на рис. 1, при $X > 1$ форма спектров изменяется мало. Не изменяется она и при снижении pH: на рис. 2 показаны УФ-спектры растворов с разными значениями pH, но одинаковым поглощением при $\lambda = 330 \text{ нм}$. Наблюдается их полное совпадение, кроме области низких длин волн, где заметно поглощает $Au(GS)_2^*$. Это совпадение могло бы указывать на то, что при изменении pH относительное содержание различных полимерных форм не изменяется. Однако в общем случае это невозможно, поскольку их концентрации связаны равновесиями, например $0.25 Au_4(GS)_4^* + Au(GS)_2^* = Au_2(GS)_3^*$. Как показано выше, концентрация $Au(GS)_2^*$ с уменьшением pH значительно снижается, что должно приводить к изменению концентраций и полимерных форм. Таким образом, либо в рассматриваемой области доминирует одна полимерная форма, а остальные присутствуют в малых количествах, либо все полимерные формы имеют близкие спектры (на один атом Au(I)) и мало

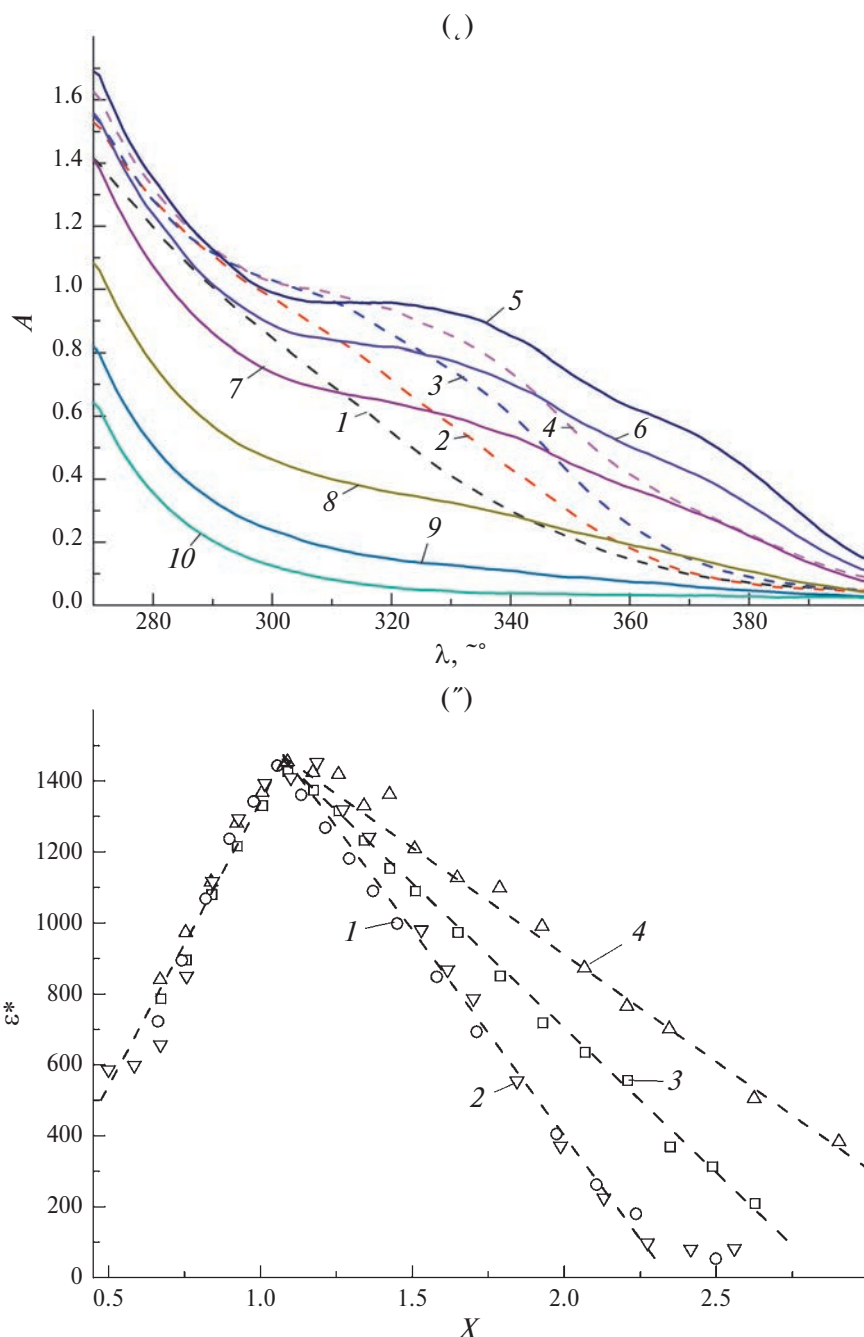


Рис. 1. а) УФ-спектры растворов для pH 7.20. $C_{Au} = (7.0-5.4) \times 10^{-4}$, $C_{GS} = (3.5-13.9) \times 10^{-4}$ М. $X = 0.5$ (1), 0.75 (2), 0.84 (3), 0.93 (4), 1.19 (5), 1.36 (6), 1.53 (7), 1.84 (8), 2.13 (9), 2.56 (10). б) зависимости ϵ^* ($= A/IC_{Au}$) от X ($= C_{GS}/C_{Au}$) для pH: 7.20 (1), 6.66 (2), 6.36 (3), 6.06 (4)

различимы в спектрофотометрическом исследовании.

Такой же результат следует из разложения спектров на гауссовы полосы [16]. Хотя при наличии многих форм такое разложение имеет чисто формальный характер, в данном случае оказалось, что спектры всех рас-

творов с $X > 0.85$ состоят из практически одинаковых полос ($\nu_{10} = (30.2 \pm 0.2) \times 10^3$, $\nu_{20} = (26.8 \pm 0.2) \times 10^3$, $\nu_{30} = (40.5 \pm 0.5) \times 10^3$ см $^{-1}$), интенсивности которых изменяются пропорционально. Только в области $X < 0.85$ характеристики полос резко изменяются ($\nu_{10} = (29.5 \pm 0.5) \times 10^3$, $\nu_{20} = (32.3 \pm 0.5) \times 10^3$ см $^{-1}$), что связано с резким изменением состава комплексов (см. выше).

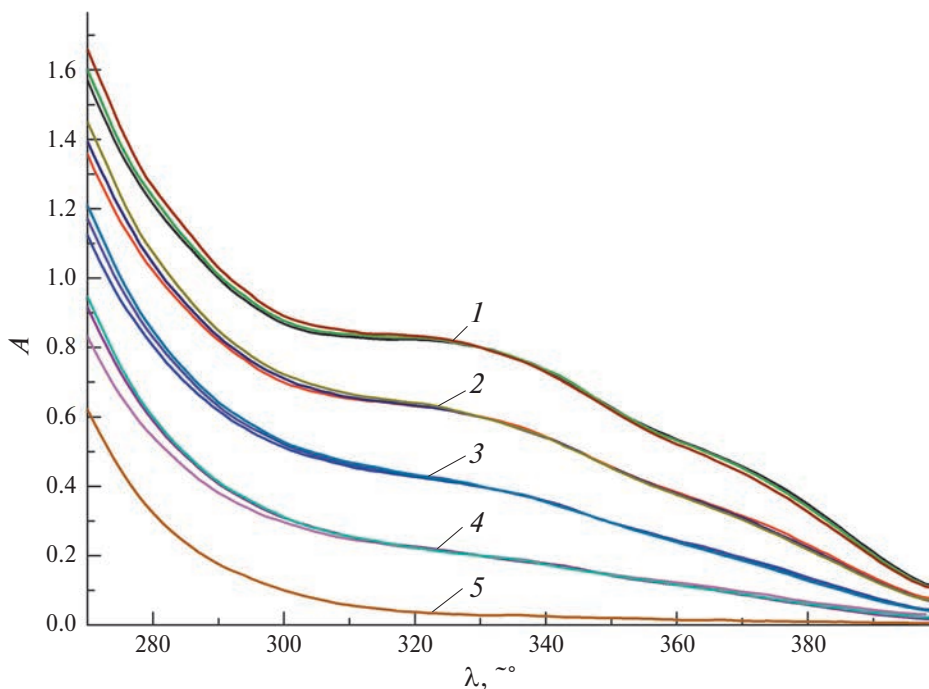


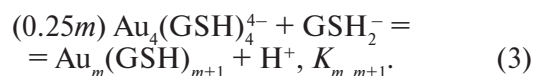
Рис. 2. Спектры растворов, имеющих разный pH (6.66, 6.36, 6.06), но одинаковое поглощение A_{330} при $\lambda = 330$ нм. $A_{330} = 0.800$ (1), 0.600 (2), 0.400 (3), 0.200 (4). 5 – спектр $\text{Au}(\text{GS})_2^*$ ($C_{\text{Au}} = 5.0 \times 10^{-4}$ М); $l = 1$ см. При $\lambda < 310$ нм различие нарастает из-за разного количества $\text{Au}(\text{GS})_2^*$

Тем не менее, несмотря на сходство спектров, более точное рассмотрение показало, что при используемых в эксперименте соотношениях $X = C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} > 0.5$ и pH 7.20–6.06 для представления в пределах ошибок ($s_A < 0.01$) всех спектров в диапазоне $\lambda = 270\text{--}400$ нм требуется линейная комбинация не 3-х, а 4-х независимых (базисных) спектров, включая спектр $A(\lambda)_1$ раствора с минимальным X (~ 0.5) и спектр $A(\lambda)_2$ мономерного $\text{Au}(\text{GS})_2^*$. При этом спектр $A(\lambda)_1$ требуется только в области $X < 0.9$. Примеры описаний спектров показаны на рис. 3.

Обычный вывод из подобной обработки заключается в том, что найденное число линейно независимых спектров равно числу поглощающих свет форм. При этом подразумевается уникальность их спектров. Однако в данном случае, принимая во внимание результаты МС (см. выше) о наличии многих форм, мы вынуждены заключить, что УФ-спектры различных форм (по нашему мнению, линейных полимеров $\text{Au}_n(\text{GS})_{n+1}^*$) близки в расчете на один атом Au, и их вклад в поглощение A при разложениях эффективно передается одним из четырех спектров.

Для полного количественного описания системы требуется набор констант устойчивости для каждого комплекса. Формально для их определения требуется присутствие в материальном ба-

лансе системы как самих комплексных форм, так и GS^* , что выполняется при $X > 1$. Однако вследствие большого количества форм и малой различимости спектров для некоторых из них определение такого полного набора констант невозможно. Тем не менее некоторые расчеты были выполнены. Рассматриваемые равновесия имели вид:



Равновесие с $m = 1$ было основным и присутствовало во всех вариантах. К нему добавляли равновесия образования других форм с $m_{\text{доб}} = 2, 3, 4$. Обработку проводили для известных $C_{\text{Au}}, C_{\text{GS}}, A_{330}$ при помощи нелинейного МНК [13] ($S^2 = \sum (A_{\text{эксп}} - A_{\text{расч}})^2 \rightarrow \min$), приняв на основании данных рис. 1, что для полимеров $\epsilon_{330} = 1450 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ на один атом Au. Спектр $\text{Au}(\text{GSH})_2^{3-}$ был получен отдельно при большом избытке GS^* . Результаты приведены в табл. 1.

В последней колонке приведены величины остаточных сумм квадратов $S^2_{\min}$. Статистически значимым (по критерию Фишера для $P_{\text{доб}} = 0.95$) в данном случае является различие $S^2_{\min}$ приблизительно в два раза. Следовательно, первая модель, содержащая только формы $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$ и $\text{Au}(\text{GS})_2^*$, дает значительно

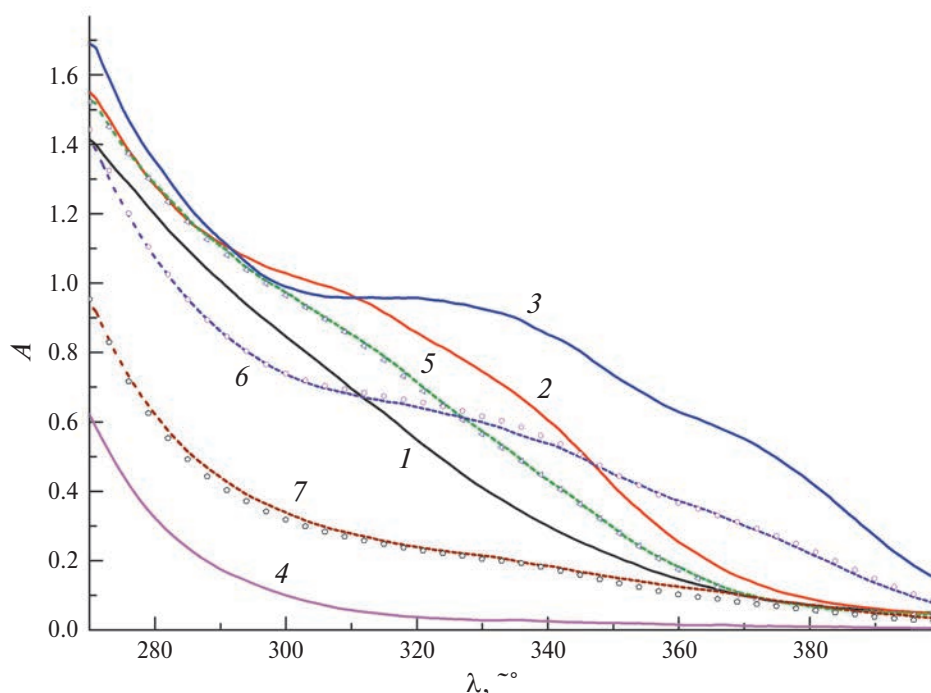


Рис. 3. Примеры разложений спектров, pH 7.20. Базисные спектры ($C_{\text{Au}} (10^{-4} \text{ M})$, X): 7.0, 0.50 (1); 6.7, 0.84 (2); 6.4, 1.19 (3); 4 – спектр $\text{Au}(\text{GS})_2^*$ ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$). Разлагаемые спектры (значки – расчет): 6.75, 0.75 (5); 6.11, 1.53 (6); 5.79, 2.0 (7). $X = C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}}$. $l = 1 \text{ см}$

худшее описание эксперимента по сравнению с моделями, включающими дополнительные формы, и должна быть отброшена. Однако вид добавляемого равновесия (3) (введение формы $\text{Au}_2(\text{GS})_3^*$, $\text{Au}_3(\text{GS})_4^*$ или $\text{Au}_4(\text{GS})_5^*$) практически не имел значения – добавление любого из них резко улучшало описание, но не давало значимого различия S_{min}^2 между ними. Этот результат согласуется с выводом, сделанным выше о неразличимости форм. Тем не менее, величины $\lg K_{12}$ устойчивы во всех вариантах (кроме первого), среднее равно $\lg K_{12} = -4.4 \pm 0.1$. Пере-

ходя к равновесию депротонированных форм, $0.25 (\text{Au}_4\text{GS}_4)^{8-} + \text{GS}^{3-} = \text{Au}(\text{GS})_2^{5-}$, K_{GS} , и учитывая, что для комплексов и свободного глутатиона $\lg K_{\text{H}} = 9.5$ и $\lg K_{\text{IH}}K_{2\text{H}} = 18.34$ [12], получим $\lg K_{\text{GS}} = 4.4$, что вполне сравнимо с аналогичной величиной $\lg K_{\text{TM}} = 4.9$ для тиомалатных комплексов, определенной потенциометрически [13].

Практически важным является вопрос о том, какая часть золота(I) находится в форме полимеров ($\alpha_{\text{p}} = C_{\text{Au p}}/C_{\text{Au}}$), а какая в мономерной форме ($[\text{Au}(\text{GS})_2^*]/C_{\text{Au}}$) при данных C_{Au} , C_{GS} и pH. Результат получается близким для расчетов с любым набором констант из табл. 1, включая первый. Так, для одного из экспериментов ($C_{\text{Au}} = 6.1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{GS}} = 9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ и pH 7.4) получается $\alpha_{\text{p}} = 0.60 \pm 0.04$. В то же время расчет $C_{\text{Au p}}$ из спектра (например, $A_{330}/\epsilon_{\text{p}}$, где $\epsilon_{\text{p}} = 1450 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) дает близкую величину $\alpha_{\text{p}} = 0.57$.

Из величины $\lg K_{12} = -4.4$ следует, что при pH 7.4 в условиях биологических экспериментов, когда в цитоплазме $C_{\text{GS}} \sim 10^{-3} \text{ M}$ и $C_{\text{Au}} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, основная форма золота(I) – это $\text{Au}(\text{GS})_2^*$, а концентрация $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$ лежит на уровне 10^{-18} M .

В области $C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} < 1$ из-за высокой устойчивости комплексов концентрация свободного

Таблица 1. Результаты расчетов констант равновесий (3)

pH	$m_{\text{доб}}$	$-\lg(K_{12})$	$-\lg(K_{m,m+1})$	S_{min}^2
7.20	—	5.7	—	7×10^{-2}
	2	4.3	3.3	1.6×10^{-2}
	3	4.5	1.8	8×10^{-3}
	2 + 3	4.5	$4.2 + 1.9$	7.5×10^{-3}
	4	4.3	-1.3	5.9×10^{-3}
6.66	2	4.3	3.3	9×10^{-3}
	3	4.5	2.2	1.6×10^{-2}
6.36	2	4.3	3.1	1.1×10^{-2}
	3	4.5	1.9	1.1×10^{-2}
6.06	2	4.3	2.8	1.7×10^{-2}
	3	4.5	1.6	1.1×10^{-2}

GS* крайне низкая. Судя по тому, что в большей части этой области все спектры являются линейной комбинацией всего двух линейно независимых спектров, там в основном присутствуют две поглощающие формы. Вероятно, что это $\text{Au}_2\text{GSCl}_2^*$ и $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В водном растворе вид полимерных комплексов золота(I) с GS* определяется концентрациями C_{Au} и C_{GS} . Кислотность в основном влияет на количество мономерного бис-тиолата $\text{Au}(\text{GS})_2^*$. При $C_{\text{GS}} < C_{\text{Au}}$ возможно образование линейных полимеров типа $\text{Au}_n(\text{GS})_{n-1}\text{Cl}_2^*$ с концевым расположением хлорид-ионов, а при $C_{\text{GS}} > C_{\text{Au}}$ — линейных полимеров с избыточным числом тиолатных лигандов $\text{Au}_n(\text{GS})_{n+1}^*$. По данным масс-спектрометрии, максимальная величина $n = 4$. В переходной области существует основной полимер состава $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$. На основании результатов использованных методов мы не можем точно утверждать, является ли этот комплекс линейным или циклическим. В случае линейного строения он должен иметь концевой ион Cl^- , т.е. иметь вид $\text{Au}_4(\text{GS})_4\text{Cl}^*$, хотя в условиях значительного постоянного избытка NaCl присутствие хлоридного лиганда в составе комплекса не выявляется. Тем не менее циклическое тетрамерное строение более вероятно, на что указывают те же аргументы, что использовались для доказательства циклического строения тиомалатного комплекса. Близки и константы образования $\text{Au}_4\text{TM}_4^{8-}$ и $\text{Au}_4(\text{GS})_4^{8-}$. Однако есть и отличия. Так, УФ-спектр Au_4TM_4^* заметно изменяется при снижении pH [13], в то время как для $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$ изменения не отмечены. Вероятно, это связано с более близким к атому S и координационному узлу расположением протонируемых групп $-\text{CO}_2^-$ в TM^* . Другое очевидное отличие связано с отсутствием $-\text{NH}_2$ -группы в TM^* по сравнению с GS^* , что приводит к различию в протонировании комплексов и в общих зарядах. В области $C_{\text{RS}} < C_{\text{Au}}$ для $\text{RS} = \text{TM}$ форма и положение УФ-спектра не изменяются, а его интенсивность снижается пропорционально C_{TM} , что указывает на присутствие в системе только Au_4TM_4^* и AuCl_2^- . Для $\text{RS} = \text{GS}^*$ анализ формы спектров (рис. 1) и отсутствие осадка в кислой области при $X < 0.9$ свидетельствуют об образовании дополнительной к $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$ формы, которая в самом простом случае может иметь состав $\text{Cl}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{Cl}^*$.

При $X > 1$ близость УФ-спектров полимерных форм на один атом золота(I) позволяет в первом приближении определять его общую концентрацию

в составе полимерных форм, используя обобщенный коэффициент экстинкции ε_p , $C_{\text{Au p}} = A/\varepsilon_p$. Это может быть полезно при количественном анализе результатов исследований, особенно когда полимерные тиолаты получают восстановлением комплексов золота(III). Кроме того, результаты данной работы могут быть полезны для оптимизации и объяснения процессов получения функциональных люминесцентных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24100117>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaw III C.F. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2589. <https://doi.org/10.1021/cr980431o>
2. Singh N., Sharma R., Bharti R. // Mater. Today: Proc. 2023. V. 81. P. 876. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.270>
3. Darabi F., Marzo T., Massai L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 149. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.03.013>
4. Vaidya S., Hawila S., Zeyu F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2024. V. 16. P. 22512. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01958>
5. Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 664. <https://doi.org/10.31857/S0453881120040097>
6. Zhang Q., Wang J., Meng Z. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2258. <https://doi.org/10.3390/nano11092258>
7. Brinas R.P., Hu M., Qian L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 975. <https://doi.org/10.1021/ja076333e>
8. Luo Z., Yuan X., Yu Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 16662. <https://doi.org/10.1021/ja306199p>
9. Veselska O., Vaidya S., Das C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2022. V. 61. P. e202117261. <https://doi.org/10.1002/anie.202117261>
10. Ao H., Feng H., Li K. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2018. V. 272. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.151>

11. Vaidya S., Veselska O., Zhadan A. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 6815.
<https://doi.org/10.1039/D0SC02258F>
12. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583.
<https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0>
13. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0735-y>
14. Block B.P., Bailar J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4722.
<https://doi.org/10.1021/ja01154a071>
15. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 198 с.
16. Mironov I.V., Tselodub L.D. // J. Appl. Spectrosc. 1997. V. 64. P. 470.
<https://doi.org/10.1007/BF02683888>
17. Howell J.A.S. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2993.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.05.014>
18. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu., Makotchenko E.V. // Biometals. 2024. V. 37. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s10534-023-00545-2>
19. Veselska O., Okhrimenko L., Guillou N. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9843.
<https://doi.org/10.1039/c7tc03605a>
20. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. P. 120500.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120500>
21. Wojnowski W., Becker B., Saßmannshausen J. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. V. 620. P. 1417.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19946200816>
22. Bonasia P.J., Gindelberger D.E., Arnold J. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 5126.
<https://doi.org/10.1021/ic00075a031>
23. Wiseman M.R., Marsh P.A., Bishop P.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 12598.
<https://doi.org/10.1021/ja0011156>
24. Chui S.S.-Y., Chen R., Che C.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1621.
<https://doi.org/10.1002/anie.200503431>
25. Schröter I., Strähle J. // Chem. Ber. 1991. V. 124. P. 2161.
<https://doi.org/10.1002/cber.19911241003>
26. Lavenn C., Okhrimenko L., Guillou N. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 4115.
<https://doi.org/10.1039/c5tc00119f>
27. Bau R. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9380.
<https://doi.org/10.1021/ja9819763>
28. LeBlanc D.J., Smith R.W., Wang Z. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 3263.
<https://doi.org/10.1039/A700827I>
29. Elder R.C., Jones W.B., Zhao Z. et al. // Met. Based Drugs. 1994. V. 1. P. 363.
<https://doi.org/10.1155/MBD.1994.363>
30. Mazid M.A., Razi M.T., Sadler P.J. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980. P. 1261.
<https://doi.org/10.1039/C39800001261>
31. Howard-Lock H.E., LeBlanc D.J., Lock C.J.L. et al. // Chem. Commun. 1996. P. 1391.
<https://doi.org/10.1039/CC960001391>
32. Howard-Lock H.E. // Met. Based Drugs. 1999. V. 6. P. 201.
<https://doi.org/10.1155/MBD.1999.201>
33. Isab A.A., Sadler P.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981. P. 1657.
<https://doi.org/10.1039/DT9810001657>
34. Isab A.A., Ahmad S. // Spectroscopy. 2006. V. 20. P. 109.
<https://doi.org/10.1155/2006/314052>
35. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // ChemistrySelect. 2023. V. 8. P. e202301337.
<https://doi.org/10.1002/slct.202301337>
36. Feng S., Zheng X., Wang D. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8222.
<https://doi.org/10.1021/jp501015k>

ON POLYMER COMPLEXES OF GOLD(I) WITH GLUTATHIONE IN AQUEOUS SOLUTION

I. V. Mironov^{a,*}, V. Yu. Kharlamova^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

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

Processes involving gold(I) glutathionate complexes in aqueous solution at $t = 25^\circ\text{C}$ and $I = 0.2\text{ M}$ (NaCl) in the pH range 7.20–6.06 ($C_{\text{Au}} = (5-10 \times 10^{-4}\text{ M})$) were studied. Using mass spectrometry, it was shown that at $C_{\text{GS}} > C_{\text{Au}}$, in addition to monomeric $\text{Au}(\text{GS})_2^*$, there can exist polymeric forms $\text{Au}_4(\text{GS})_4^*$, as well as $\text{Au}_n(\text{GS})_n^*$, where $n \leq 4$, the symbol * means the sum of forms of different degrees of protonation. From UV spectroscopy it follows that in the entire region of $0.5 < C_{\text{GS}}/C_{\text{Au}} < 3$, spectra of four forms, including $\text{Au}(\text{GS})_2^*$, are sufficient to describe all spectra within experimental errors in the form of a linear combination. As pH decreases, the proportion of $\text{Au}(\text{GS})_2^*$ decreases. The equilibrium constant $0.25 \text{ Au}_4(\text{GSH})_4^{4-} + \text{GSH}_2^- = \text{Au}(\text{GSH})_2^{3-} + \text{H}^+$ is equal to $\lg K = -4.4 \pm 0.1$ ($I = 0.2\text{ M}$, NaCl).

Keywords: gold(I) compounds, thiols, polynuclear complexes

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С МЕТИОНИНОМ

© 2024 г. В. Ю. Харламова^{а,*}, И. В. Миронов^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 08.06.2024 г.

После доработки 14.06.2024 г.

Принята к публикации 27.06.2024 г.

Изучено взаимодействие комплексов золота(III) AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$, $\text{Au}(\text{en})_2^{3+}$ и $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)_2^{2+}$ с метионином (HMet) в водном растворе (pH 2.0 и 7.4; $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl), $C_{\text{Au}} = (5-10) \times 10^{-5} \text{ моль/л}$, $C_{\text{HMet}} < (6-50) \times 10^{-5} \text{ моль/л}$) при 25°C. Метионин восстанавливает золото(III) до золота(I), однако процессы протекают гораздо медленнее (в сотни раз), чем под действием тиолов. По мере увеличения дентатности лигандов в комплексе золота(III) скорость реакций с HMet сильно падает.

Ключевые слова: соединения золота(III), редокс-процессы, метионин, глутатион

DOI: 10.31857/S0044457X24100125, EDN: JVBHLE

ВВЕДЕНИЕ

Золото является фармацевтически важным металлом. В течение последних десятилетий комплексы золота широко изучались как противоарtritные и противоопухолевые средства [1–6]. Поскольку комплексы золота(III) являются изоэлектронными с комплексами платины(II), они были проверены на противоопухолевую активность *in vitro* и продемонстрировали значительные цитотоксические эффекты. Возможное применение комплексов золота(III) для лечения рака вызвало интерес к взаимодействию золота(III) с различными биологически важными лигандами, такими как аминокислоты и пептиды [7]. В наших предыдущих работах [8, 9] было показано, что взаимодействие комплексов золота(III) с биологически активными тиолами приводит к быстрому восстановлению золота(III) до золота(I) с образованием высокоустойчивых тиолатных комплексов. Однако помимо тиолов в организме присутствуют и другие компоненты, способные восстанавливать золото(III). В первую очередь это относится к метионину и его производным.

Метионин (HMet) представляет собой аминокислоту, содержащую тиоэфирную группу. Он входит в состав большинства белков и ферментов в организме человека и является вероятной мишенью для ионов металлов *in vivo*. Поэтому

изучение взаимодействия HMet с комплексами золота актуально с точки зрения бионеорганической химии.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия между комплексами золота(III) и метионином. Выбор комплексов обусловлен их использованием в биологических исследованиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

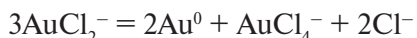
Исходный раствор HAuCl_4 готовили растворением металлического золота (99.9%) в царской водке с последующим многократным упариванием с соляной кислотой, а затем с водой. Кроме того, в работе использовали соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер с pH 6.86 (фиксанал); *L*-метионин (HMet, ПанЭко, Россия, >98%); *L*-глутатион восстановленный (GSH, АО “Вектон”, Россия, >98%); этилендиамин (en), 2,2'-бипиридил (bipy, Reanal, Венгрия, ч. д. а.); раствор NaOH (без CO_2), бидистиллированную воду. Концентрацию HAuCl_4 устанавливали по УФ-поглощению раствора ($\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 314 нм, среда — 0.1 M HCl).

Растворы метионина и глутатиона готовили непосредственно перед экспериментами из сухих реактивов. Исходный фосфатный буфер (pH 6.86) доводили до pH 7.4 добавлением щелочи; pH 2.0 создавали при помощи HCl.

Комплекс с бипиридилом $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ получали в растворе согласно [10]. Комплекс $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ в растворе получали из $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ замещением 2Cl^- на 2OH^- после выдерживания в среде фосфатного буфера с pH 7.4 не менее 1 ч. Комплекс золота(III) с этилендиамином $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ получали аналогично [11]. Комплекс золота(III) $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ (N,N'-бис-(2-аминоэтил)-2,4-пентандииминатозолота(III) бис-перхлорат) получали согласно [12].

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ "Спектр") в диапазоне длин волн 220–400 нм, $l = 1$ см.

К раствору, содержащему комплекс золота(III), 0.2 М NaCl, а также буфер (0.01 М) или HCl (0.01 М), добавляли рассчитанный объем метионина, быстро перемешивали и начинали сканирование спектров через определенные промежутки времени. Мертвое время составляло 5–10 с. В большинстве случаев $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, соотношение $C_{\text{RS}}/C_{\text{Au}} = 0.6$ –5.0. Для предотвращения быстрого спонтанного диспропорционирования:



помимо добавки NaCl (0.2 М) мы не использовали $C_{\text{Au}} > 10^{-3}$ моль/л, pH < 2. В этих условиях появление следов золота(0) не наблюдалось в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтральный L-метионин (HMet) существует в водном растворе в виде цвиттер-иона $^- \text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$ с протонированной аминогруппой и депротонированной $-\text{COO}^-$ -группой. Константа протонирования аминогруппы ($\text{Met}^- + \text{H}^+ = \text{HMet}^0$) равна $\lg K_{\text{H}} = 9.00$ ($I = 0.2$ М (NaCl)) [13]. Константа протонирования $-\text{COO}^-$ -группы мала и может иметь значение только в сильноокислой области. Для равновесий замещения Cl^- на Met^- в комплексе золота(I)



величины констант равны: $\lg \beta_1 = 3.8$, $\lg \beta_2 = 5.4$ [13], т.е. комплексы золота(I) с Met^- гораздо менее устойчивы по сравнению с тиолатными комплексами [14]. Способ координации метионина

к золоту(I) (через amino- или тиоэфирную группу $-\text{S}-$) достоверно неизвестен. В работе [15] на основании данных ЯМР авторы полагают, что метионин координирован к золоту(I) через атом серы. Однако из данных работы [13] следует, что более вероятна координация через атом азота аминокруппы.

Имеющиеся в литературе данные [15–19] по взаимодействию комплексов золота(III) с метионином и его дипептидами относятся к AuCl_4^- и $\text{Au}(\text{en})\text{Cl}_2^+$. В работах [16–18] показано, что редокс-процесс включает две стадии: быстрое замещение одного хлорида на один остаток метионина и дальнейшее внутрисферное окисление метионина с одновременным восстановлением золота(III) до золота(I). Скорость восстановления имеет общий второй порядок, т.е. наблюдается полная аналогия с процессами взаимодействия AuCl_4^- с органическими сульфидами [20, 21]. Кинетика процессов сильно зависит от вида комплексов. Так, для $\text{Au}(\text{en})\text{Cl}_2^+$ скорость в 200 раз ниже, чем для AuCl_4^- в таких же условиях (pH 2) [18]. Во всех указанных работах отмечено диспропорционирование золота(I), ведущее к выделению Au^0 , что обусловлено низкой устойчивостью образующегося в результате восстановления комплекса золота(I) с метионином. С цианидным комплексом золота(III) $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ метионин вообще не взаимодействует [22].

Метионин обычно окисляется до сульфоксида $^- \text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-(\text{CH}_2)_2-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_3$ [18, 19, 23]. Взаимное превращение остатков HMet и его сульфоксида (MetO) в белках играет значительную роль в различных биологических процессах: защите от окислительного стресса, регуляции активности, деградации белков и развитии ряда заболеваний [24].

Взаимодействие AuCl_4^- с HMet. На рис. 1 показано изменение спектра AuCl_4^- во времени при добавлении метионина (pH 2) для двух соотношений $C_{\text{Met}}/C_{\text{Au}}$.

Изменение УФ-спектра на начальном этапе по сравнению со спектром AuCl_4^- вызвано быстрым замещением Cl^- на HMet. При росте соотношения $C_{\text{HMet}}/C_{\text{Au}}$ оно становится более резким. Изменения спектра во времени при $C_{\text{HMet}}/C_{\text{Au}} = 0.6$ качественно совпадают с данными работ [15, 17]. Несмотря на довольно быстрое в данном случае протекание редокс-процесса, в аналогичных условиях реакции с тиолатами [8] заканчиваются намного быстрее (за секунды).

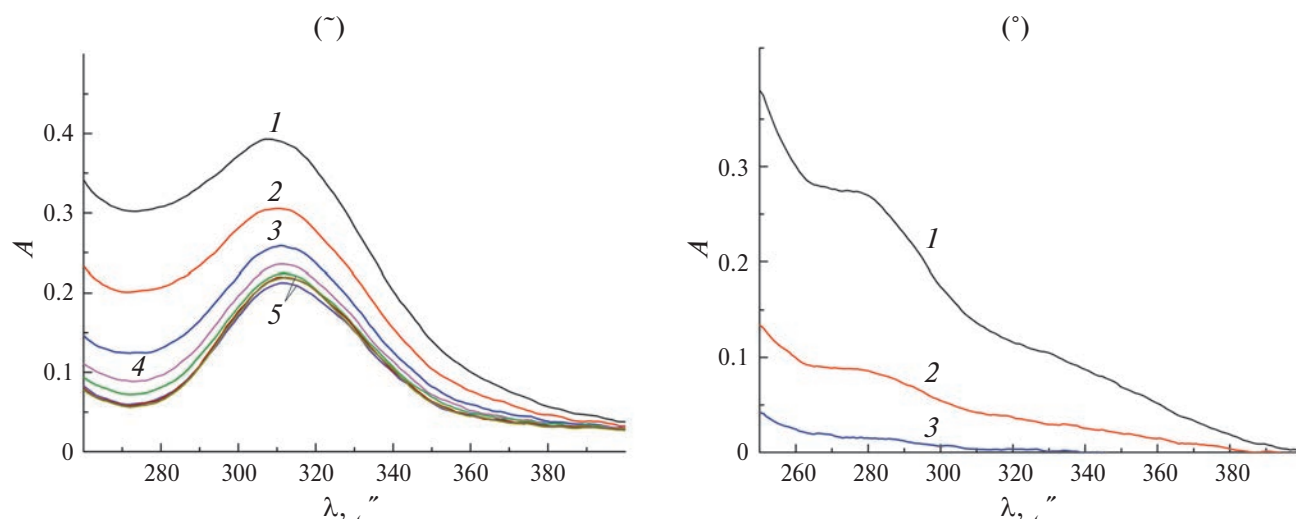


Рис. 1. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии AuCl_4^- с метионином ($C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH 2, $l = 1$ см): а – $C_{\text{HMet}} = 6.0 \times 10^{-5}$ моль/л, время после смешения $\tau = 6$ с (1), 30 с (2), 1 мин (3), 1 мин 30 с (4), 2–30 мин (5); б – $C_{\text{HMet}} = 5.0 \times 10^{-4}$ моль/л, время после смешения $\tau = 8$ с (1), 30 с (2), 1 мин (3)

Отметим, что при $C_{\text{HMet}}/C_{\text{Au}} = 0.6$ уже через 2.5–3 мин процесс практически прекращается. УФ-спектр раствора точно соответствует спектру AuCl_4^- в количестве 40 % от исходной концентрации C_{Au} ($A = 0.22$ при $\lambda = 314$ нм, $\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), т.е. несмотря на высокий редокс-потенциал золота(III) ($\text{AuCl}_4^- + 2\bar{e} =$

$\text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$, $E^0 = 0.93$ В), метионин отдает только два электрона и окисляется до сульфоксида.

Взаимодействие $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ с HMet. На рис. 2 показано изменение УФ-спектра раствора $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ под действием HMet (0.6/1)

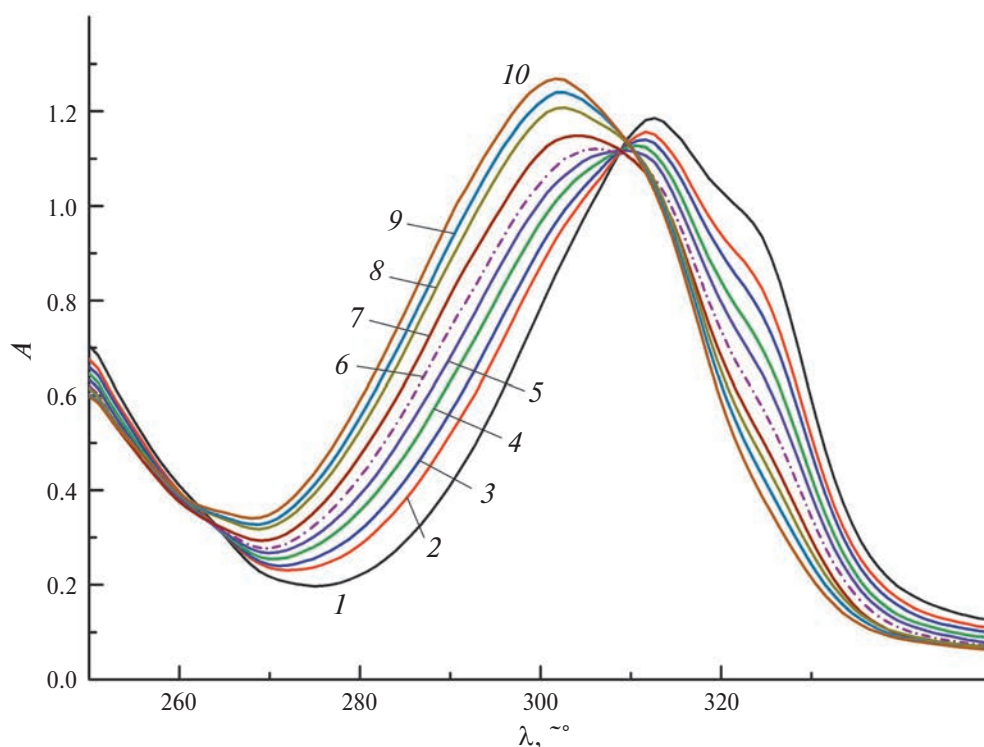


Рис. 2. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$ с HMet. $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{HMet}} = 6.0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\tau = 5$ с (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 60 (5), 76 (6), 109 (7), 143 (8), 174 (9), 230 мин (10); pH 2.0, $l = 1$ см

при $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л. Происходит постепенное смещение максимума спектра комплекса в сторону свободного лиганда (Hbipy^+), что свидетельствует о его высвобождении и, следовательно, восстановлении золота(III) до золота(I). Образование комплексов золота(I) с bipy нехарактерно.

В целом процесс намного более медленный, чем в случае AuCl_4^- : величина $\tau_{1/2}$ составляет ~ 80 мин, в то время как для AuCl_4^- она меньше 1 мин. Этот результат совпадает с наблюдением, сделанным в работе [18]: введение в молекулу комплекса бидентатного лиганда резко снижает скорость редокс-процесса несмотря на то, что возможность замещения ионов Cl^- на метионин сохраняется.

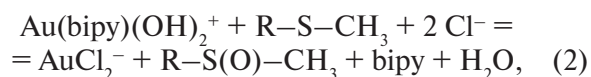
В таких же условиях восстановление комплекса Au(bipy)Cl_2^+ под действием глутатиона протекает быстрее, чем за 15 с [10].

Взаимодействие Au(bipy)(OH)_2^+ с HMet. В физиологических условиях (pH 7.4, $C_{\text{NaCl}} = 0.16$ моль/л) основной формой бипиридильного комплекса золота(III) является Au(bipy)(OH)_2^+ [10].

На рис. 3 показано изменение УФ-спектра раствора Au(bipy)(OH)_2^+ под действием HMet (0.6/1) при $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л. Наблю-

дается постепенное уменьшение полосы поглощения комплекса в области 310–320 нм. Одновременно происходит увеличение A в области 280 нм. Это свидетельствует о восстановлении золота(III) до золота(I) и высвобождении бипиридила из состава комплекса.

Уравнение процесса можно представить в виде:



где $\text{R} = ^-\text{OOC-CH(NH}_3^+)\text{-(CH}_2)_2\text{-}$. Значительных различий в скорости по сравнению с хлоридным комплексом Au(bipy)Cl_2^+ при pH 2.0 нами не выявлено.

Взаимодействие Au(en)_2^* с HMet. Из-за способности к депротонированию [11] комплекс Au(en)_2^{3+} при pH 7.4 в присутствии 0.2 М NaCl существует в виде смеси $\text{Au(en)}_2^{3+} + \text{Au(en-H)}^{2+}$. Эту систему будем обозначать как Au(en)_2^* .

На рис. 4 показаны спектры Au(en)_2^* при добавлении метионина (pH 7.4, фосфатный буфер). Несмотря на высокое соотношение $C_{\text{Met}}/C_{\text{Au}}$, равное 5, УФ-спектр раствора во времени совершенно не изменяется, т.е. процесс если и идет, то крайне медленно. После добавле-

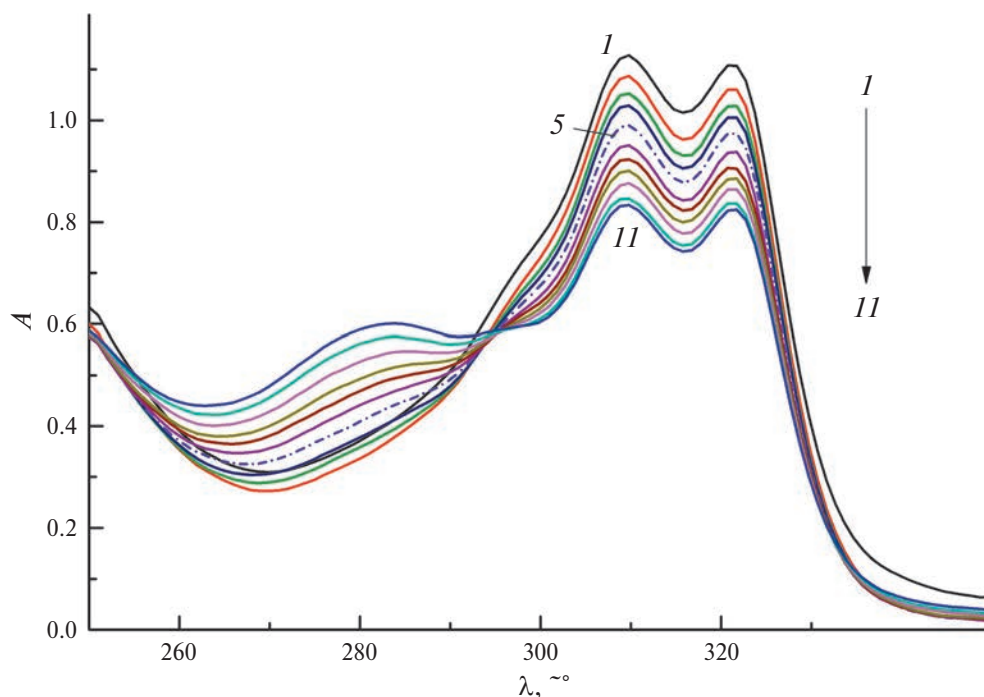


Рис. 3. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии Au(bipy)(OH)_2^+ с HMet. $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{HMet}} = 6.0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\tau = 5$ с (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6), 40 (7), 50 (8), 60 (9), 70 (10), 80 мин (11); pH 7.4, $l = 1$ см

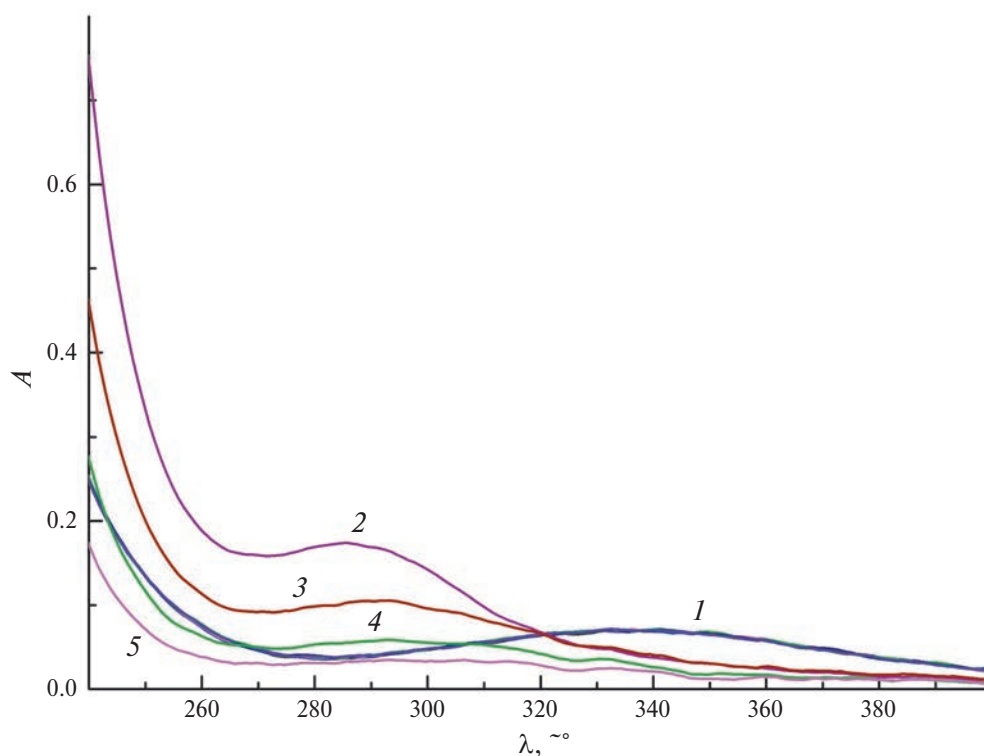


Рис. 4. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии Au(en)_2^* с HMet. $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{HMet}} = 5.0 \times 10^{-4}$ моль/л; $\tau = 7$ с – 20 мин (1); pH 7.4, $l = 1$ см. Добавление к раствору HCl до $C_{\text{HCl}} = 1.6$ моль/л, $\tau = 8$ с (2), 5 (3), 10 (4), 15 мин (5)

ния к раствору HCl до $C_{\text{HCl}} = 1.6$ моль/л происходит быстрое замещение $\text{Au(en)}_2^* + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Au(en)Cl}_2^+ + \text{enH}_2^{2+}$. Образующийся комплекс Au(en)Cl_2^+ реагирует с метионином быстрее, что согласуется с данными [18, 19]. Таким образом, метионин, в отличие от тиолатов [8], вероятно, не способен заместить бидентатный лиганд en в Au(en)_2^{3+} .

Взаимодействие $\text{Au(C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$ с HMet и GSH.

Эксперименты по изучению взаимодействия метионина с комплексом золота(III) $\text{Au(C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$

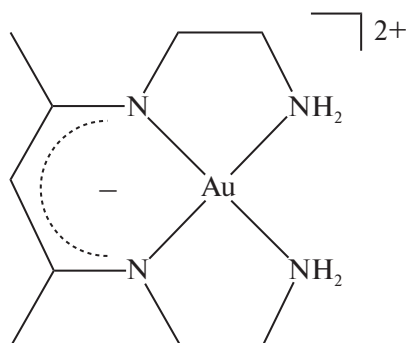


Рис. 5. Строение комплекса $\text{Au(C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$

(рис. 5) с тетрадентатным лигандом показали, что даже при соотношении $C_{\text{HMet}}/C_{\text{Au}} = 10$ (pH 7.4) в течение 1 ч никаких признаков реакции не наблюдалось. Однако при взаимодействии с глутатионом (GSH) процесс идет достаточно быстро: в условиях, указанных на рис. 6, за 45 мин 66% золота(III) восстанавливается до золота(I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя метионин действительно взаимодействует с некоторыми комплексами золота(III), процессы протекают гораздо медленнее, чем под действием тиолов. Хорошо известно, что редокс-процессы с участием комплексов протекают в две ступени: замещение лиганда на нуклеофил и далее внутрисферный редокс-процесс. По данным [23], константы скорости замещения лигандов в нескольких комплексах золота(III) на остаток метионина или же на тиол различаются не очень сильно. Про механизмы внутрисферных редокс-процессов известно мало, но если обращаться к взаимодействию с обычными окислителями, то механизм окисления тиолов и тиоэфиров сильно различается. Для тиолов (при их избытке) это чаще всего об-

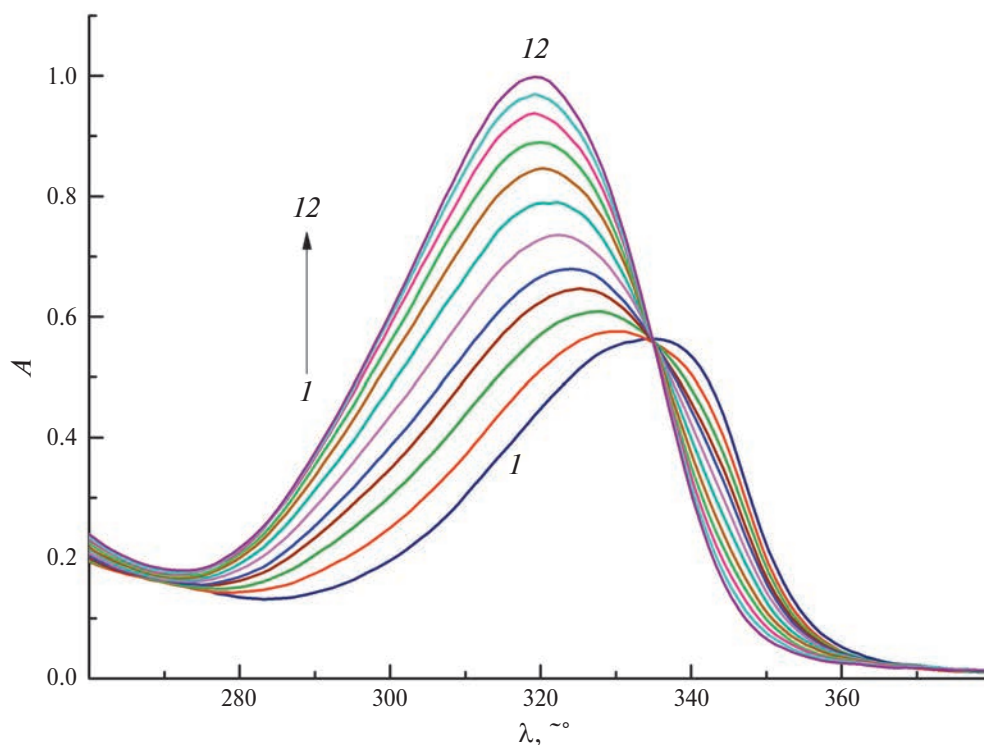


Рис. 6. Изменение во времени УФ-спектра раствора при взаимодействии $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$ с GSH. $C_{\text{Au}} = 5.2 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{GSH}} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 8$ с (1), 5 (2), 15 (3), 25 (4), 35 (5), 45 (6), 55 (7), 70 (8), 90 (9), 115 (10), 140 (11), 230 мин (12); pH 7.4, $l = 1$ см

разование дисульфидов, для тиоэфиров процесс сводится к переносу кислорода. Таким образом, возможная причина уменьшения скорости реакций комплексов золота(III) с метионином по сравнению с взаимодействием с тиолами состоит в очень разных механизмах редокс-процессов. Кроме того, золото(I) не образует высокоустойчивых комплексов с метионином. Таким образом, при соизмеримых концентрациях метионина и тиолов в физиологических условиях, основной путь превращения комплексов золота(III) будет состоять в восстановлении золота(III) тиолом и образовании высокоустойчивых тиолатных комплексов золота(I). Влияние взаимодействия с метионином будет гораздо меньше.

По мере увеличения дентатности лигандов в комплексе золота(III) скорость реакций с метионином сильно падает. Например, при переходе от AuCl_4^- к Au(en)Cl_2^+ скорость падает в сотни раз, хотя доступные для замещения ионы хлора сохраняются. Комплексы золота(III) Au(en)_2^* и $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4)^{2+}$, в которых лиганды координированы только через атомы азота, с метионином вовсе не реагируют. Хотя, как показали допол-

нительные эксперименты, оба комплекса взаимодействуют с GSH.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casini A., Kelter G., Gabbiani C. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. P. 1139.
<https://doi.org/10.1007/s00775-009-0558-9>
2. Brown D.H., Smith W.E. // Chem. Soc. Rev. 1980. V. 9. P. 217.
<https://doi.org/10.1039/CS9800900217>
3. Fricker S.P. // Gold Bull. 1996. V. 29. P. 53.
<https://doi.org/10.1007/BF03215464>
4. Gorini G., Magherini F., Fiaschi T. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. P. 871.
<https://doi.org/10.3390/biomedicines9080871>

5. Tong K.-C., Hu D., Wan P.-K. et al. // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 587207.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587207>
6. Gabbiani C., Casini A., Messori L. // *Gold Bull.* 2007. V. 40. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/BF03215296>
7. Glišić B.Đ., Rychlewska U., Djuran M.I. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 6887.
<https://doi.org/10.1039/C2DT30169E>
8. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // *ChemistrySelect.* 2023. V. 8. P. e202301337.
<https://doi.org/10.1002/slct.202301337>
9. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 10. С. 1495.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600639>
10. Миронов И.В., Харламова В.Ю., Ху Ц. // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 3. С. 342.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601651>
11. Block B.P., Bailar J.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 4722.
<https://doi.org/10.1021/ja01154a071>
12. Brawner S.A., Lin I.J.B., Kim J.-H., Everett Jr. G.W. // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 1304.
<https://doi.org/10.1021/ic50183a040>
13. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 12. С. 1672.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17120182>
14. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 7. С. 1014.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17070157>
15. Vujačić A.V., Savić J.Z., Sovilj S.P. et al. // *Polyhedron.* 2009. V. 28. P. 593.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.11.045>
16. Glišić B.Đ., Rajković S., Stanić Z.D., Djuran M.I. // *Gold Bull.* 2011. V. 44. P. 91.
<https://doi.org/10.1007/s13404-011-0014-9>
17. Bordignon E., Cattalini L., Natile G., Scatturin A. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973. P. 878.
<https://doi.org/10.1039/C39730000878>
18. Glišić B.Đ., Djuran M.I., Stanić Z.D., Rajković S. // *Gold Bull.* 2014. V. 47. P. 33.
<https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7>
19. Al-Maythality B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A., Ahmad S. // *Spectroscopy.* 2010. V. 24. P. 567.
<https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0478>
20. Ericson A., Elding L.I., Elmroth S.K.C. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997. P. 1159.
<https://doi.org/10.1039/A608001D>
21. Annibale G., Canovese L., Cattalini L., Natile G. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980. P. 1017.
<https://doi.org/10.1039/DT9800001017>
22. Al-Maythality B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A. // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. P. 3244.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.06.001>
23. Đurović M.D., Bugarčić Ž.D., Heinemann F.W., Eldik R. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 3911.
<https://doi.org/10.1039/C3DT53140F>
24. Stadtman E.R., Moskovitz J., Levine R.L. // *Antioxid. Redox Signal.* 2003. V. 5. P. 577.
<https://doi.org/10.1089/152308603770310239>

ON THE INTERACTION OF GOLD(III) COMPLEXES WITH METHIONINE

V. Yu. Kharlamova^{a,*}, I. V. Mironov^a

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia*

^{*}*e-mail: kharlamova@niic.nsc.ru*

The interaction of gold(III) complexes AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{bipy})\text{Cl}_2^+$, $\text{Au}(\text{en})_2^{3+}$ and $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_4)_2^{2+}$ with methionine (HMet) in an aqueous solution (pH 2.0 и 7.4; $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl), $C_{\text{Au}} = (5-10) \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{HMet}} < (6-50) \times 10^{-5} \text{ M}$) at 25°C was studied. Methionine reduces gold(III) to gold(I), but the processes proceed much more slowly (hundreds of times) than under the action of thiols. As the density of ligands in the gold(III) complex increases, the rate of reactions with HMet decreases significantly.

Keywords: gold(III) compounds, redox processes, methionine, glutathione

ЦИРКОНОСИЛИКАТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕЗИЯ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

© 2024 г. Т. А. Верещагина^{a, b}, Е. А. Кутихина^a, О. В. Буйко^b, А. А. Белов^c,
О. О. Шичалин^{c, d, *,}, А. Г. Аншиц^a

^aИнститут химии и химической технологии ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

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

^cДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

^dСахалинский государственный университет, ул. Ленина, 290, Южно-Сахалинск, 693000 Россия

*e-mail: shichalin_oo@dyfu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Полые алюмосиликатные микросферы (ценосферы) стабилизированного состава (стеклофаза – 95.4 мас. %; $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ – 3.1), выделенные из летучих зол от сжигания угля, использованы для получения композитных сорбентов, содержащих сорбционно-активный компонент на основе цирконосиликатов каркасной структуры. Продукты синтеза исследованы методами РФА, РЭМ–ЭДС и низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Cs^+ . Цирконосиликатный материал демонстрирует высокий коэффициент распределения в процессе сорбции Cs^+ из водных растворов ($\sim 10^3$ – 10^4 мл/г) и стабильность сорбционной емкости в результате декатионирования. Исследована возможность применения технологии ЭИПС-синтеза для создания высокоплотной минералоподобной керамики на основе цирконосиликатного сорбента для иммобилизации цезия. Для спеченных при различных температурах керамик (800–1000°C) проведена dilatометрия, а также выполнен анализ структуры и пористости.

Ключевые слова: ценосферы, цирконосиликаты, сорбенты, искровое плазменное спекание, минералоподобная керамика

DOI: 10.31857/S0044457X24100136, EDN: JHSIOG

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению цеолитоподобных микропористых цирконосиликатов с гетерополиэдрическим каркасом связан с их возможным использованием в качестве ионообменных материалов, селективных адсорбентов и молекулярных сит [1, 2]. Высокая способность цирконосиликатов к ионному обмену в отношении ионов щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов ($K_D > 10^5$ для Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+}), в том числе в условиях высокого солевого фона (1 М NaNO_3), обусловлена присутствием в их структуре высокоподвижных катионов щелочных металлов (Na^+ , K^+) [3]. В настоящее время детально изучены структура и сорбционные свойства большинства природных цирконосиликатов, разрабатываются методы синтеза их синтетических аналогов [4].

Среди каркасных цирконосиликатов заслуживает внимания соединение состава $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гексагон., пр. гр. $R\bar{3}c$), которое является крайним членом ряда твердых растворов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 3$) структурного типа NASICON (гексагон., пр. гр. $R\bar{3}c$) [5, 6] (рис. 1) и характеризуется катионообменной активностью за счет высокой подвижности катионов Na^+ , локализованных в каналах каркасной структуры [7, 8]. Гексагональная фаза $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ обычно ассоциирована с фазой $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ (монокл., пр. гр. $C2/c$), которая является нестабильной и за счет этого претерпевает превращение в гексагональную модификацию.

Катионообменные свойства соединений со структурой NASICON детально исследованы в отношении Li^+ и K^+ [7], однако в литературе отсутствуют сведения об их ионообменной способности в отношении других катионов. В част-

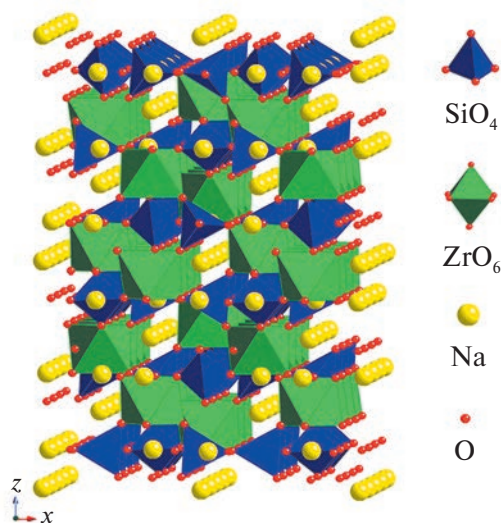


Рис. 1. Гетерополиэдрическая каркасная структура фазы $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ семейства NASICON

ности, большой практический интерес представляют сорбенты Cs^+ , некоторые изотопы которого являются одними из наиболее опасных элементов для объектов окружающей среды и входят в состав жидких высокотоксичных отходов [9]. Сорбционные технологии удаления Cs из жидких отходов с использованием силикатных сорбентов позволяют перевести водорастворимые формы цезия в экологически безопасные минералоподобные фазы-матрицы путем сорбции целевого катиона с последующей термобарической консолидацией Cs-формы сорбента [10].

Среди методов эффективной консолидации порошковых материалов активно развиваются методы электрофизического спекания, в частности метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), который хорошо подходит для уплотнения порошковых материалов различной природы [11–13]. В этом методе спекание происходит за счет воздействия на порошковые материалы электрического поля при постоянно приложенном одноосном давлении. Значительным преимуществом данной технологии является короткое время спекания, а также значительно более низкая температура получения керамики по сравнению с традиционными методами. Точечное управление параметрами процесса, такими как скорость нагрева и прикладываемое давление, позволяет контролировать рост зерна, что значительно сказывается на механических свойствах получаемых керамик. Возможность получения методом ЭИПС минералоподобных керамических матриц для иммо-

билизации цезия на основе цеолитов продемонстрирована в работах [14–16].

Цеолитоподобные цирконосиликаты могут быть получены в условиях мягкого гидротермального синтеза ($t \leq 200^\circ\text{C}$) с использованием чистых химических реагентов [3]. Наряду с этим в качестве источника кремния/алюминия для синтеза цеолитных материалов используют также доступные природные и техногенные силикатные материалы (глины, летучую золу и др.), что позволяет снизить стоимость конечного продукта [17]. В работе [18] получены моноцеолитные материалы исходя из узких фракций полых алюмосиликатных микросфер, или ценосфер, выделенных из летучих зол от сжигания угля. В то же время авторами [19] установлено, что алюминий стеклофазы ценосфер препятствует формированию каркасных цирконосиликатов в системе, содержащей ценосферы, направляя реакцию по маршруту образования каркасных алюмосиликатов. В связи с этим представляет интерес поиск условий гидротермального синтеза каркасных цирконосиликатов с использованием ценосфер в качестве источника кремния.

Целью настоящей работы являлось получение и изучение сорбционных свойств в отношении Cs^+ материалов, содержащих каркасные цирконосиликаты, в том числе фазы структурного типа NASICON, с использованием в качестве источника кремния узкой фракции ценосфер, а также исследование возможности применения метода ЭИПС для создания высокоплотной керамики на основе Cs-формы сорбента в качестве минералоподобной матрицы для иммобилизации цезия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и реагенты. Для синтеза цирконосиликатов применяли гидроокись натрия (ч. д. а., ГОСТ 4328-77), хлорокись циркония(IV) восьмиводную (ч., ТУ 6-09-3677-74), цезий азотнокислый (х. ч., ТУ 6-09-437-83). Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

В качестве источника кремния использовали узкую фракцию ценосфер ($-0.18 + 0.16$ мм), выделенную из концентрата ценосфер летучих зол, полученных от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Томь-Усинской ГРЭС, с помощью методов гидродинамического разделения, гранулометри-

ческой классификации и магнитной сепарации, описанных в работах [20, 21].

Для данной фракции были определены химический и фазовый состав, насыпная плотность, распределение по размерам, средний диаметр глобул, кажущаяся толщина оболочки. Макроэлементный и фазовый состав исходной фракции ценосфер приведен в табл. 1. На рис. 2 представлены микрофотографии узкой фракции ценосфер.

Синтез цирконосиликатов. Синтез цирконосиликатов проводили в три стадии. Первая стадия включала синтез цеолитов (NaX) путем гидротермальной обработки реакционной смеси $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ в автоклаве Beluga (Premex AG, Швейцария) при 180°C в течение 120 ч (отношение ж/т = 7/1) согласно [18]. Следующая стадия — деалюминирование NaX кипячением продукта первой стадии в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты с получением продукта (H,Na)X. На третьей стадии в гидротермальных условиях ($t = 180^\circ\text{C}$, $\tau = 120$ ч) осуществляли синтез цирконосиликата исходя из реакционной смеси $\text{ZrOCl}_2-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}-(\text{H,Na})\text{X}$ без добавления дополнительного источника кремния согласно [19] (образец Zr-Si/NASICON).

Синтез керамики. Синтез керамических матриц проводили путем консолидирования по-

рошка цирконосиликата, насыщенного цезием, в токе искровой плазмы на установке SPS-515S (Dr. Sinter-LABTM, Япония, Киото) по следующей схеме: 3 г исходного мелкодисперсного порошка цирконосиликата подпрессовывали (20.7 МПа) в графитовой пресс-форме ($d = 15$ мм), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (6 Па) и затем спекали. В результате экспериментов, проведенных при температурах спекания 800, 900, 1000°C , постоянной нагрузке 24.5 МПа, скорости нагрева 100 град/мин и времени выдержки 5 мин, была получена серия из нескольких образцов.

Методы исследования. Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхности осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430N и программным обеспечением QUANTAX 70.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Россия). Количественный фазовый состав определяли путем обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [22] и метода

Таблица 1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных ценосфер

Образец	ρ , г/см ³	$D_{\text{ср}}$, мкм	Кажущаяся толщина оболочки, мкм	Макроэлементный состав			$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$	Фазовый состав			
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3		кварц	муллит	кальцит	стекло-фаза
1	0.38	170	6.9	67.6	21.0	3.2	3.1	3.4	0.8	0.5	95.4

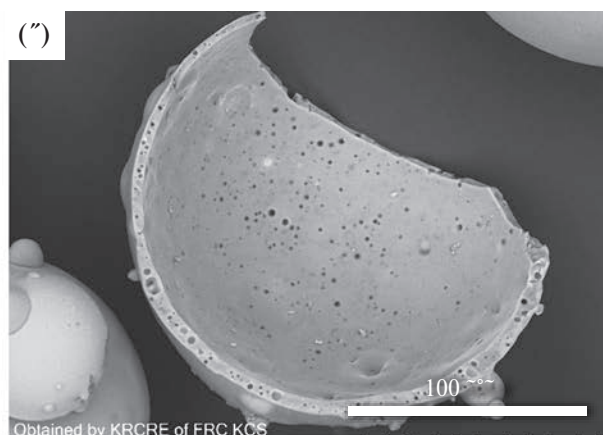
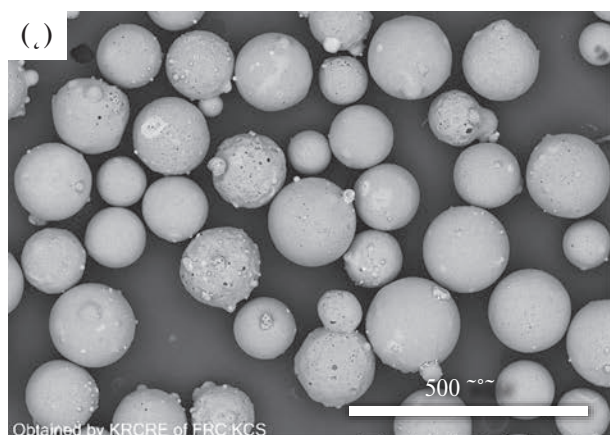


Рис. 2. РЭМ снимки узкой фракции ценосфер

минимизации производной разности [23], позволяющего проводить полнопрофильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона.

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе пористости и удельной поверхности ASAP-2020 (Micromeritics, США) методом низкотемпературной адсорбции азота (чистота 99.999%; марка 5.0) при 77 К в интервале $P/P_0 = 0.01-0.99$. Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [24] с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор, регламентированным международным стандартом [25]. Анализ микропористости, а именно определение объема и удельной поверхности микропор, выполняли с помощью сравнительного t -метода с использованием уравнения Харкинса–Юра [26, 27] для расчета толщины статического слоя адсорбата.

Химический состав исходных фракций ценосфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, а также потери при прокаливании, определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019, устанавливающего методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Сорбцию катионов проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором CsNO_3 заданной концентрации в интервале от 0.004 до 3.76 ммоль/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов цезия методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр iCap 6500 Duo, Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Равновесную сорбционную емкость (A_p , ммоль/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах согласно уравнению (1):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация Cs^+ в растворе, ммоль/л; C_p — равновесная концентрация Cs^+ в растворе, ммоль/л; V — объем исходного раствора, л; m — масса навески сорбента, г.

Изотермы сорбции были получены путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением Ленгмюра [24]:

$$A = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (2)$$

где A — количество адсорбированного Cs^+ на 1 г сорбента при равновесии, ммоль/г; a_m — адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/г; K_L — константа уравнения Ленгмюра, л/ммоль; C_p — равновесная концентрация Cs^+ в растворе, ммоль/л.

На основании полученных данных рассчитывали коэффициент распределения (K_D , мл/г) для линейной части изотермы при $C_p < 0.0075$ ммоль/л:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m}. \quad (3)$$

Максимальная сорбционная емкость ($A_{\max}$, ммоль/л) цирконосиликатов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации Cs^+ в растворе 3.76 ммоль/л и времени сорбции 24 ч.

Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6.0%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены РЭМ-снимки продуктов цеолитизации и цеолитизации-деалюминирования исходных ценосфер, а также участки поверхности модифицированных ценосфер по данным ЭДС, из которых видно, что после деалюминирования количество алюминия уменьшается в 2.5 раза, а количество натрия — в 8.5 раз.

По данным РФА, образец, полученный на основе деалюминированного цеолита (рис. 4), представляет собой смесь фаз цирконосиликатов натрия, основными из которых являются $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гексагон., пр. гр. $R\bar{3}c$, ICDD 04-010-3836) и $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ (монокл., пр. гр. $C2/c$, ICDD 00-037-0405), принадлежащих к семейству NASICON. В небольшом количестве при-

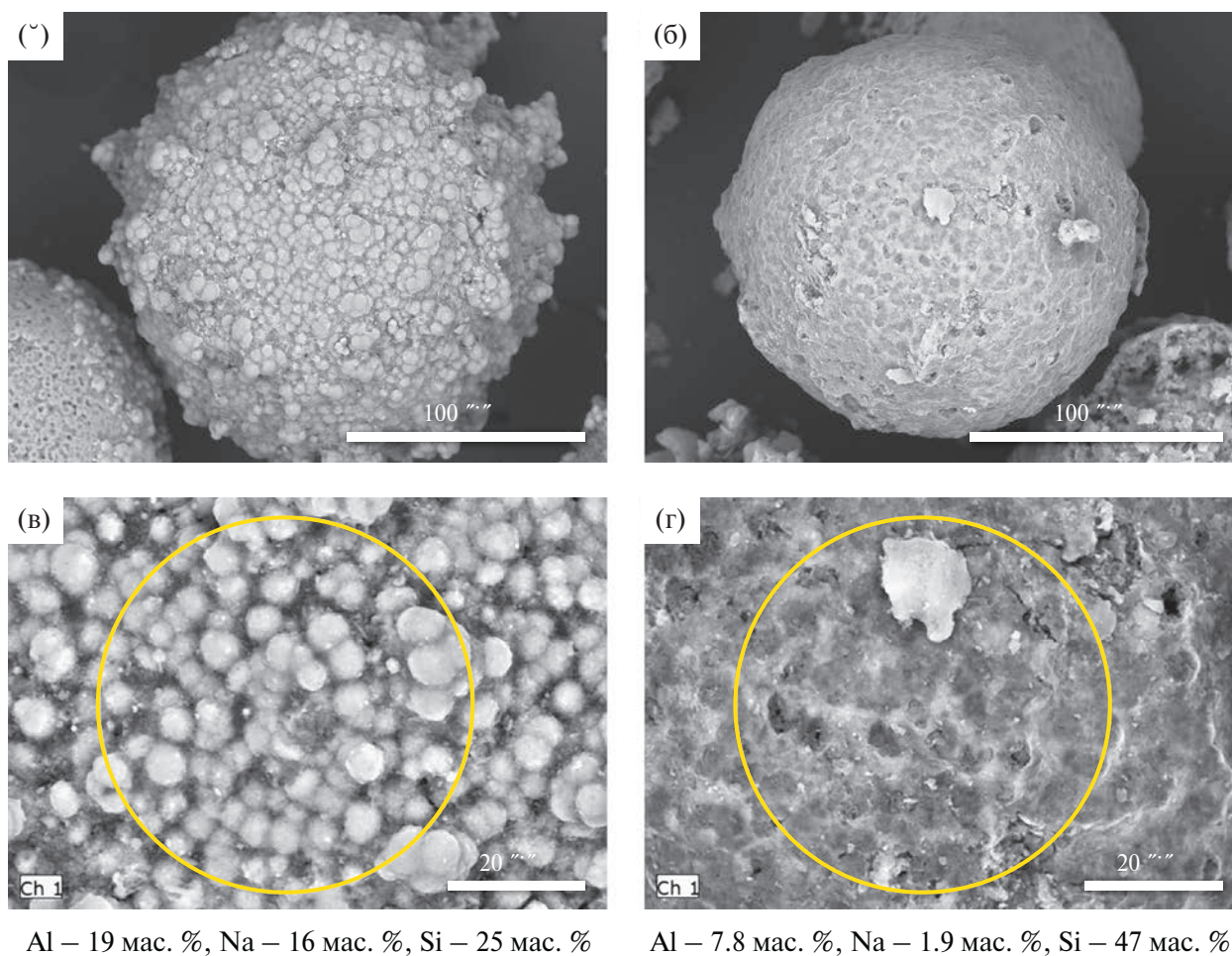


Рис. 3. РЭМ-снимки продуктов цеолитизации (а) и цеолитизации-деалюминирования (б) исходных ценосфер; участки поверхности модифицированных ценосфер по данным ЭДС (в, г)

сутствует фаза паракелдышита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (триклин., пр. гр. *P1*, ICDD 00-039-0209), образец Zr-Si/NASICON.

На рис. 4 представлены дифрактограммы и РЭМ-снимки продуктов гидротермального синтеза.

По данным РЭМ, продукт синтеза представляет собой гранулированный материал размером 5–20 мкм с однородной микроструктурой (рис. 4а–4в).

По данным низкотемпературной адсорбции азота (рис. 5, табл. 2), полученный материал можно охарактеризовать как микро/мезо/макропористый с удельной площадью поверхности $110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Возможность использования продуктов синтеза в качестве сорбента Cs^+ оценивали путем определения их сорбционной емкости в равновесных условиях контактирования с водными

растворами CsNO_3 при переменных концентрациях катионов цезия. Для оценки влияния катионного состава сорбентов на сорбционную емкость образец дополнительно декатионировали обработкой в 0.05 М HNO_3 (образец H^+ -Zr-Si/NASICON).

В табл. 3 приведены значения сорбционной емкости в отношении Cs^+ , полученные экспериментально и рассчитанные из уравнения Ленгмюра, и коэффициента распределения, а на рис. 6 представлены изотермы сорбции Cs^+ соответственно.

Как следует из представленных в табл. 3 и на рис. 6 данных, для синтезированного образца наблюдается достаточно высокий коэффициент распределения ($\sim 10^3 \text{ мл/г}$). Обработка кислотой приводит к возрастанию почти в два раза предельной сорбционной емкости материала на основе каркасных цирконосиликатов и на порядок коэффициента распределения.

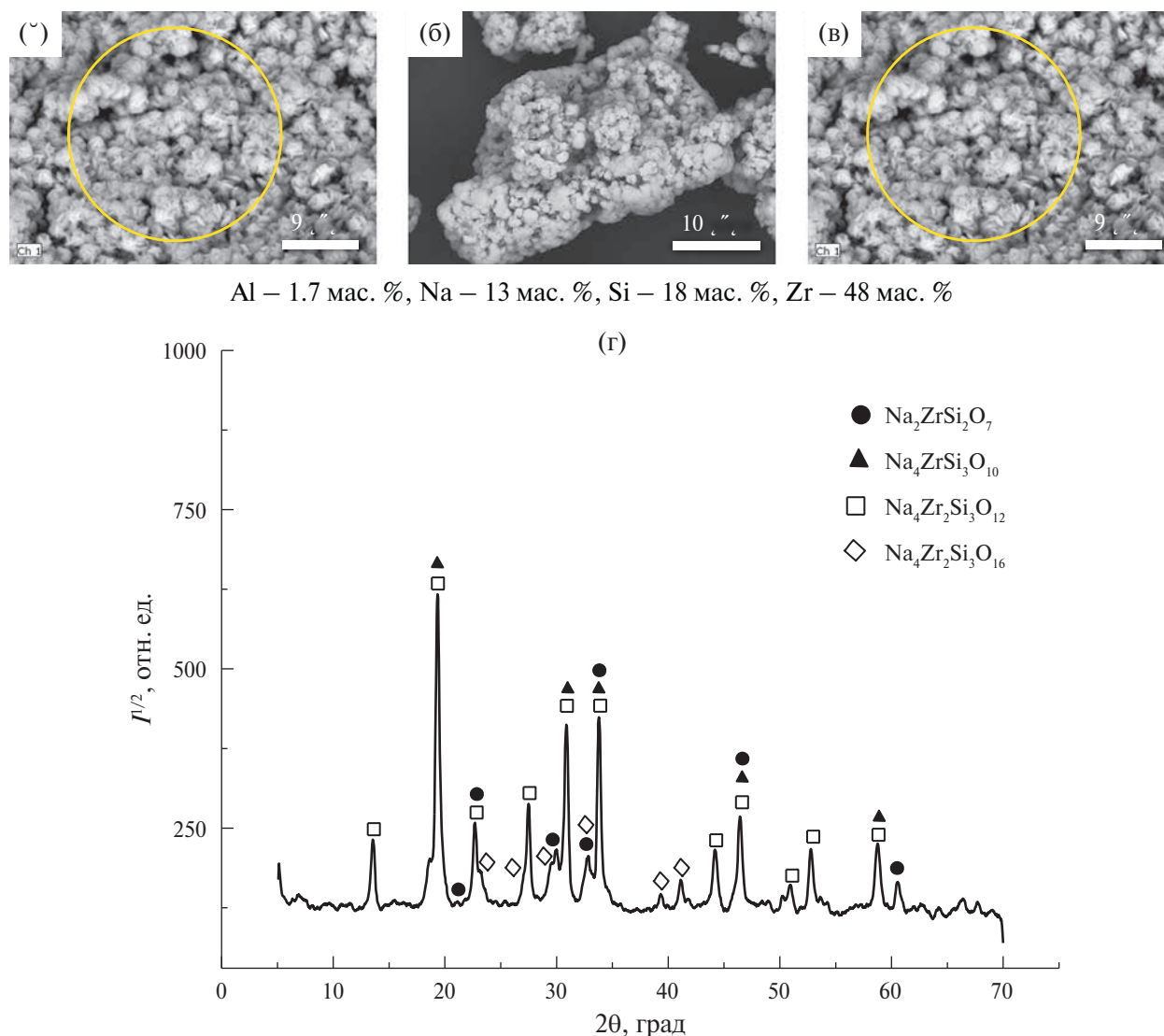


Рис. 4. РЭМ-снимки (а, б) и дифрактограмма (г) продуктов гидротермального синтеза в системе $\text{ZrOCl}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O--(H,Na)X}$; участок поверхности гранул продуктов по данным ЭДС (в)

Таблица 2. Условия обработки и основные текстурные характеристики, полученных образцов

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$S^{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	Вклад микропор		Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
			$S, \text{м}^2/\text{г}$	объем $\times 10^{-3}, \text{см}^3/\text{г}$	
Zr-Si/NASICON	—	110	15	5.0	0.2
Cs-Zr-Si/NASICON	800	21.2	—	0.4	0.073
Cs-Zr-Si/NASICON	900	1.8	0.15	0.05	0.007
Cs-Zr-Si/NASICON	1000	0.6	0.09	0.05	0.002

Для дальнейшего перевода сорбента, насыщенного катионами цезия, в керамическую форму был использован ЭИПС-синтез.

На рис. 7 представлены образцы керамических материалов на основе цирконосиликата,

полученных ЭИПС-синтезом при температуре от 800 до 1000 $^\circ\text{C}$ с шагом 100 $^\circ\text{C}$. Из рис. 7 видно, что с ростом температуры изменяется цвет и объем матрицы. Образец, полученный при 1000 $^\circ\text{C}$, в два раза меньше, чем образец, полученный при 800 $^\circ\text{C}$.

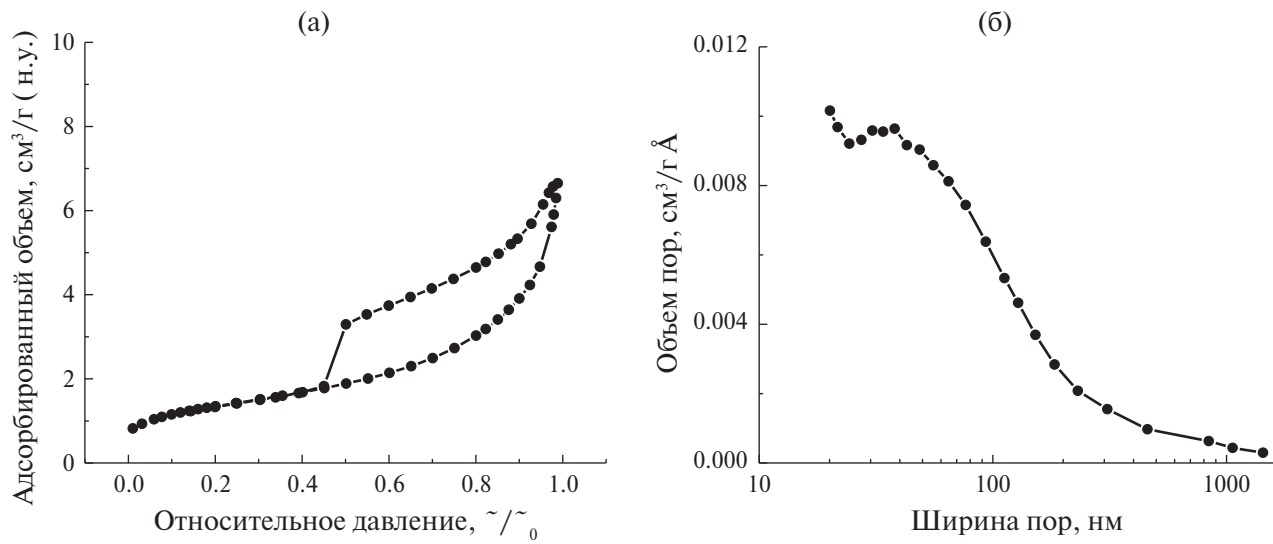


Рис. 5. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образца Zr-Si/NASICON (а) и распределение пор по ширине, рассчитанное по адсорбционной ветви (б), в координатах $dV/dw-\lg w$

Таблица 3. Сорбционная емкость ($A_\infty, A_{\max}$) в отношении Cs^+ и коэффициент распределения (K_D) для цирконо-силикатных сорбентов

Образец	$A_\infty, ^* \text{ ммоль/г}$	$A_{\max}, ^{**} \text{ ммоль/г}$	$K_D, \text{ мл/г}$
Zr-Si/NASICON	0.23	0.23	2.70×10^3
H^+ -Zr-Si/NASICON	0.42	0.30	2.30×10^4

* A_∞ — предельная величина сорбции, рассчитанная из уравнения Ленгмюра.

** $A_{\max}$ — максимальная величина сорбции при $C_0 = 3.00 \text{ ммоль/л}$.

На рис. 8 представлены dilatометрические зависимости, полученные для спеченных керамик при различных температурах.

Для представленных керамик характерны два этапа интенсивного уплотнения. Первый этап в диапазоне температур $600\text{--}750^\circ\text{C}$ представляет начальную пластическую диффузию, возникающую в результате начального разогрева и приложенного постоянного давления. Второй этап в диапазоне $750\text{--}900^\circ\text{C}$ представляет зернограницную диффузию. Дальнейшее повышение температуры приводит к деструкции пор в объе-

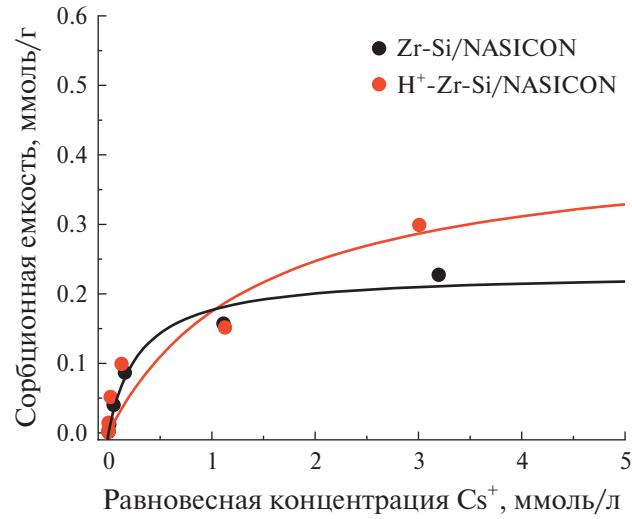


Рис. 6. Изотермы сорбции Cs^+ для продуктов синтеза на основе фаз NASICONA (точки — эксперимент, линии — модель Ленгмюра)

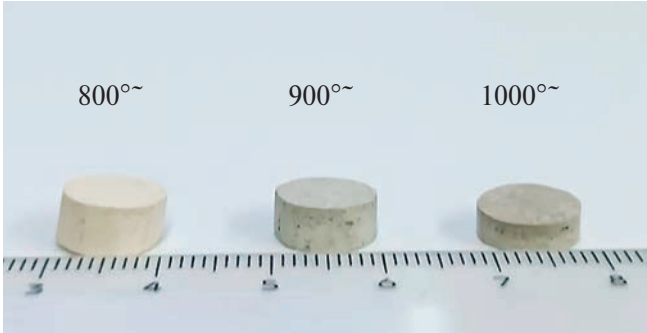


Рис. 7. Образцы керамических материалов на основе цирконосиликата, полученных ИПС-синтезом при температуре от 800 до 1000°C

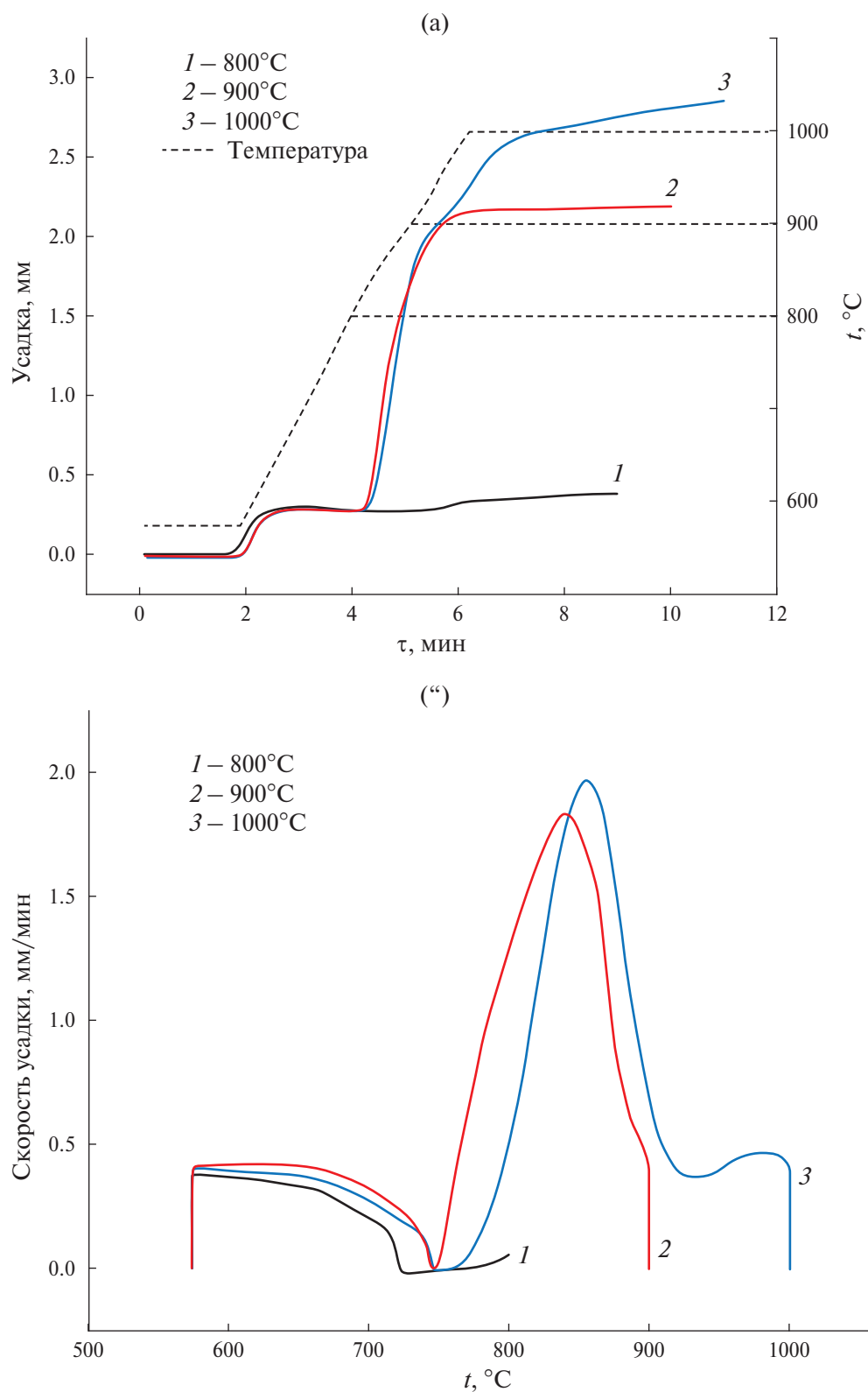


Рис. 8. Дилатометрические зависимости керамик, полученных при различных температурах методом ЭИПС

ме керамики, что сопровождается дальнейшей усадкой материала. Как видно из рис. 8, достижение максимальной температуры 1000°C не выводит дилатометрическую кривую на плато. Такое поведение говорит о незавершенности процесса объемной диффузии.

Влияние температуры на морфологию поверхности и структуру объемных керамик, полученных в токе искровой плазмы, наглядно представлено на РЭМ-снимках (рис. 9), из которых видно, что в области невысоких температур (800–900°C) происходит спекание порошка

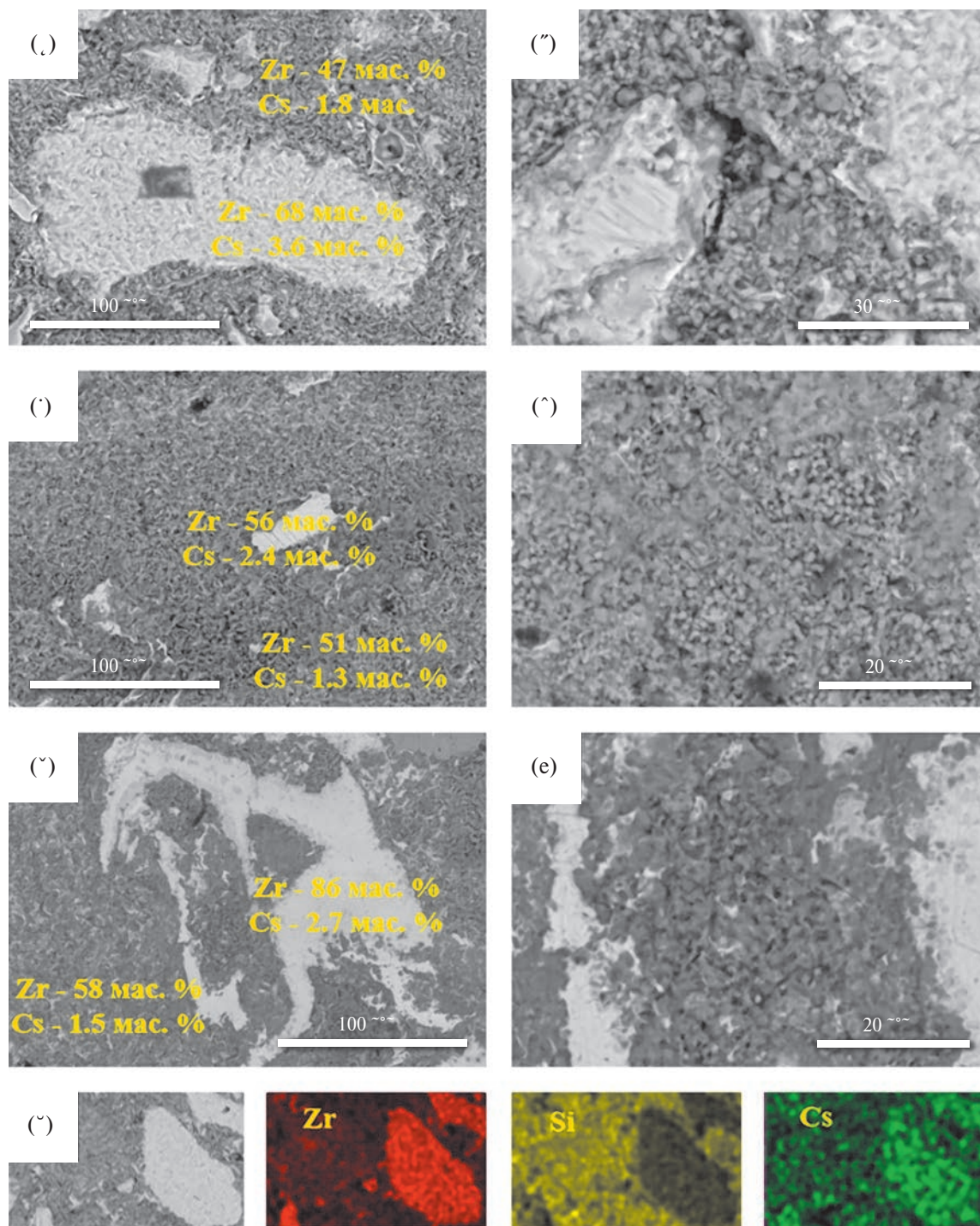


Рис. 9. РЭМ снимки образцов керамики, полученных методом ЭИПС при 800°C (а, б), 900°C (в, г) и 1000°C (д, е); карты распределения Zr, Si и Cs в керамике, полученной при 800°C (ж)

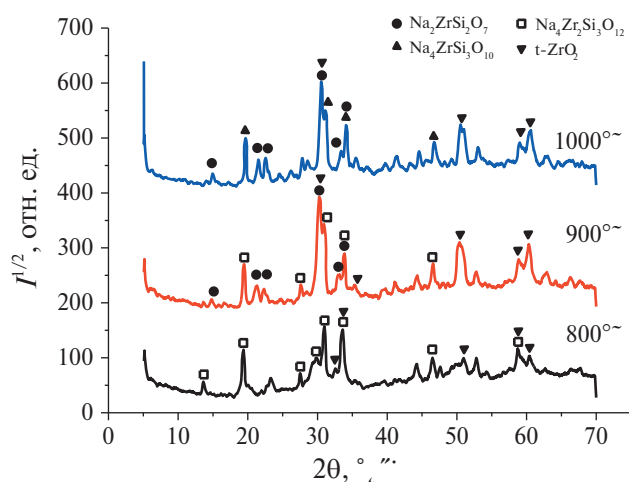


Рис. 10. Дифрактограммы керамики, полученной при различных температурах

цирконосиликата по границам контактов частиц, при этом сохраняется их форма и размер (рис. 8а–8 г). Высокотемпературная обработка порошка (1000°C) приводит к разрушению пористой структуры из-за их деструкции и сплавления. Образуется плотный компаунд монолитной структуры (рис. 8д–8е). Вместе с тем на снимках наблюдается неоднородная микроструктура керамик за счет выделения областей, обогащенных цирконием, что указывает на полифазный состав продуктов спекания. Цезий распределен по всей поверхности керамики, при этом его содержание на участках, обогащенных цирконием, почти в два раза превышает концентрацию цезия в областях с меньшим содержанием цирко-

ния (рис. 9а, 9б, 9д, 9ж). Это может указывать на то, что за сорбцию цезия отвечают прежде всего цирконийсодержащие фазы.

На рис. 10 представлены дифрактограммы керамики, полученной при различных температурах. По данным РФА, образцы, полученные при 800–900°C, представляют собой смесь фаз цирконосиликатов натрия, основными из которых являются гексагональный цирконосиликат $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, ICDD 04-010-3836) и триклинный паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P\bar{1}$, ICDD 00-39-209), а также тетрагональный ($P42/nmc$, ICDD 01-79-1771) и орторомбический (пр. гр. $Pnam$, ICDD 04-013-3123) диоксид циркония ZrO_2 . В образце, полученном при 1000°C, помимо вышеуказанных фаз присутствует также фаза $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ (монокл., пр. гр. $C2/c$, ICDD 37-405).

Образцы керамики, полученные при различных температурах спекания, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 11). Образец, полученный при 800°C, представляет собой микро/мезопористый материал со средним диаметром пор ~ 18 Å и удельной площадью поверхности 21 м²/г. Для этого образца наблюдается ярко выраженная петля гистерезиса. Для образцов, полученных при температуре 900–1000°C, гистерезис отсутствует. По мере увеличения температуры прокаливания значительно уменьшается удельная поверхность образцов и общий объем пор, при этом объем микропор уменьшается в 8 раз (табл. 2).

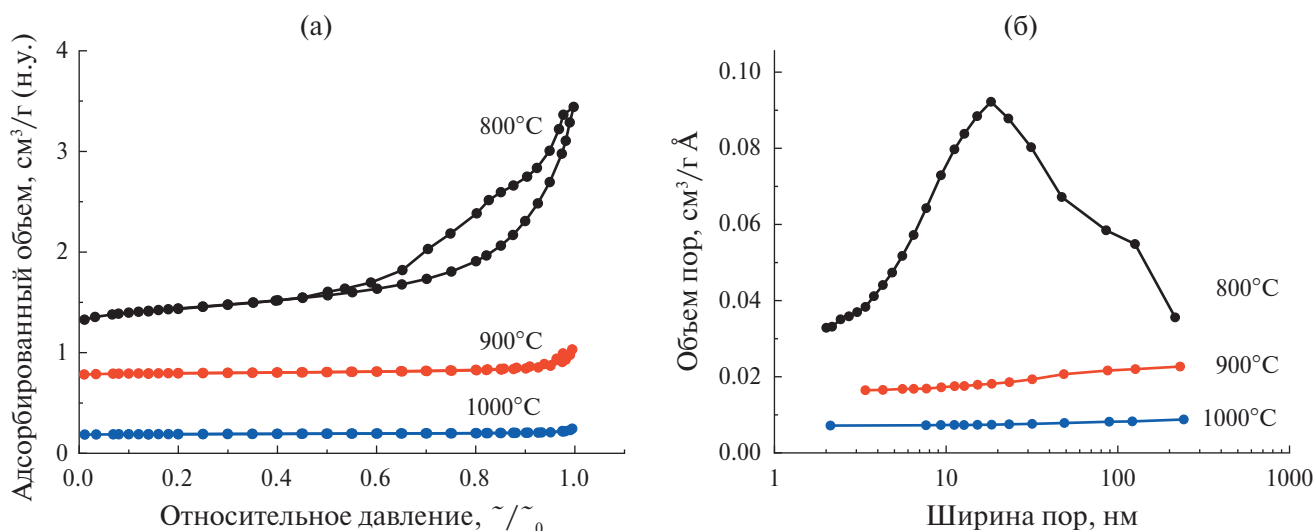


Рис. 11. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образцов, полученные при различных температурах спекания (а) и распределение пор по ширине, рассчитанное по адсорбционной ветви (б), в координатах $dV/dw - \lg w$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены микро/мезо/макропористые каркасные цирконосиликаты ($S_{уд} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$) на основе композиции фаз $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гексагон., пр. гр. $R\bar{3}c$) и $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ (монокл., пр. гр. $C2/c$), относящихся к семейству фаз структурного типа NASICON, с использованием в качестве источника кремния узкой фракции ценосфер с $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}} = 3.1$. Цирконосиликатный материал демонстрирует высокий коэффициент распределения в процессе сорбции Cs^+ из водных растворов ($\sim 0^3\text{--}10^4 \text{ мл/г}$) и стабильность сорбционной емкости в результате декатионирования.

Использование ЭИПС-синтеза обеспечило получение высокоплотной цирконосиликатной керамики, содержащей цезий, в отсутствие дополнительных стадий предподготовки сырья и при относительно низкой, по сравнению с традиционными методами, температуре спекания ($\sim 1000^\circ\text{C}$) и минимальном времени цикла изготовления ($< 5 \text{ мин}$) в условиях механической нагрузки до 24.5 МПа. Керамика характеризуется неоднородной микроструктурой за счет полифазного состава на основе $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ и ZrO_2 , а также содержанием цезия в диапазоне 1.3–2.6 мас. %, ассоциированным с содержанием циркония.

Важным свойством изолирующей матрицы является ее гидролитическая (химическая) устойчивость в условиях долговременного захоронения отвержденных отходов, что является первоочередной задачей дальнейших исследований в этой области.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН “Развитие научных основ формирования функциональных материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных систем и микросфер энергетических зол” (проект № FWES-2021-0013) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FZNS-2023-0003 (“Синтез и физико-химические исследования керамики”) для Дальневосточного федерального университета).

Исследование проводили с использованием оборудования Красноярского научного центра СО РАН для проведения РЭМ-ЭДС, РФА и ААС-анализов и Сибирского федерального университета для проведения СТА и ИСП-МС-анализов. В работе исполь-

зовали оборудование объединенного Центра коллективного пользования, междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов ДВФУ, лаборатории магнетизма и лаборатории пленочных технологий ДВФУ (Владивосток, Россия).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Г.Н. Бондаренко из Института химической технологии СО РАН за проведение и интерпретацию результатов рентгенофазового анализа, Е.В. Мазуровой за проведение съемки на сканирующем электронном микроскопе и выполнение ЭДС-анализа, Л.А. Соловьеву за количественное определение фазового состава ценосфер, И.П. Иванову за измерение пористости и удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
2. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.4>
3. Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 8. P. 1854. <https://doi.org/10.1021/cm9701419>
4. Plyushin G.D., Blatov V.A. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. № 2. P. 198. <https://doi.org/10.1107/S0108768101021619>
5. Грищенко Д.Н., Курявый В.Г., Подгорбунский А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 17. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601043>
6. Hou W., Guo X., Shen X. et al. // Nano Energy. 2018. V. 52. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.036>
7. Mauvy F., Siebert E. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. № 6–7. P. 917. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00344-6)
8. Стенина И.А., Таранченко Е.О., Ильин А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1683. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601360>
9. Полуэктов П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 4. С. 29.
10. Marocco A., Liguori B., Dell'Agli G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 11. P. 1965. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.028>

11. Kanda Y. // Constr. Build. Mater. 2022. V. 349. P. 128726.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128726>
12. Arun A., Kumar K., Chowdhury A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 5. P. 2069.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.003>
13. Fernández-González D., Suárez M., Piñuela-Noval J. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 6. P. 9432.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.108>
14. Panasenkov A.E., Shichalin O.O., Yarusova S.B. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2022. V. 54. № 9. P. 3250.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2022.04.005>
15. Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185.
<https://doi.org/10.1134/s1066362219020097>
16. Shichalin O.O., Papynov E.K., Nepomnyushchaya V.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 6. P. 3004.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.007>
17. Längauer D., Čablík V., Hredzák S. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 5. P. 1267.
<https://doi.org/10.3390/ma14051267>
18. Кутихина Т.А., Мазурова Е.В., Буйко О.В. и др. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 2. С. 191.
19. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Buyko O.V. et al. // Chim. Techno Acta. 2022. V. 9. № 4. P. 20229418.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.18>
20. Anshits N.N., Mikhailova O.A., Anshits A.G. et al. // Fuel. 2010. V. 88. № 9. P. 1849.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.049>
21. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A. et al. // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 9. P. 5440.
<https://doi.org/10.1021/ef400754c>
22. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
23. Solovyov L.A. // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. № 5. P. 743.
<https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
24. Greg S.J., Singh K.S.W. Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982.
25. ИСО 9277:2010-09 (Е). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (BET-метод). М.: Стандартиформ, 2016.
26. Harkins W.D., Jura G. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 8. P. 1366.
<https://doi.org/10.1021/ja01236a048>
27. Webb P., Orr C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

ZIRCONOSILICATE SORBENT BASED ON COAL FLY ASH CENOSPHERES FOR CESIUM IMMOBILIZATION IN A CERAMIC FORM

T. A. Vereshchagina^{a, b}, E. A. Kutikhina^a, O. V. Buyko^b,
A. A. Belov^c, O. O. Shichalin^{c, d, *}, A. G. Anshits^a

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRS "Krasnoyarsk Science Center" SB RAS,
Krasnoyarsk, 660036 Russia

^bSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^cFar Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russia

^dSakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000 Russia

*e-mail: shichalin_oo@dvfu.ru

Hollow aluminosilicate microspheres (cenospheres) of stabilized composition (glass phase – 95.4 wt. %; $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{glass}} - 3.1$) isolated from fly ashes from coal combustion were used to prepare composite sorbents containing a sorption-active component based on zirconosilicates of framework structure. The synthesis products were characterized by XRD, SEM-EDS and low-temperature nitrogen adsorption methods, and their sorption properties towards Cs^+ were studied. Zirconosilicate material demonstrates the high distribution coefficient in the process of Cs^+ sorption from aqueous solutions ($\sim 10^3 - 10^4$ ml/g) and stability of sorption capacity as a result of decationation. The possibility of application of SPS-synthesis technology to create high-density mineral-like ceramics for cesium immobilization based on the zirconosilicate sorbent has been investigated. The results of dilatometry, structure and porosity analyses were obtained for ceramics sintered at different temperatures (800–1000°C).

Keywords: cenospheres, zirconosilicates, sorbents, spark plasma sintering, mineral-like ceramics

ПОЛУЧЕНИЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a,*}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a, С. А. Дмитриева^{a,b},
Т. Л. Симоненко^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 28.04.2024 г.

Разработан гибридный метод получения композиционного материала Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 , сочетающий в себе осаждение в присутствии диспергированных аккордеоноподобных агрегатов максена и последующую гидротермальную обработку. В результате многослойный максен декорирован наночастицами диоксида олова размером $\sim 2-4$ нм, а межслоевое расстояние многослойного максена Ti_2CT_x увеличилось с 11.6 до 13.5 Å. Установлена высокая чувствительность рецепторного слоя полученного композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$, нанесенного с применением микроплоттерной печати, при комнатной температуре и в условиях относительной влажности 23% по отношению к 100 ppm этанола, аммиака и диоксида азота. Определенные высокие отклики нанокompозита на изменение влажности позволяют рассматривать его в качестве перспективного рецепторного материала для датчика влажности.

Ключевые слова: максен, композит, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать

DOI: 10.31857/S0044457X24100149, **EDN:** JHSIIM

ВВЕДЕНИЕ

Возникающие с развитием промышленности экологические проблемы вызывают насущную потребность разработки недорогих, мобильных и потребляющих относительно низкое количество энергии газоаналитических устройств [1–7]. Большими преимуществами обладают хеморезистивные газовые сенсоры, эффективность применения которых определяется прежде всего свойствами рецепторных материалов, в подавляющем большинстве полупроводниковых оксидов металлов [8–15]. При всех положительных свойствах сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов они имеют и серьезные общие недостатки, в частности низкую селективность, значительную чувствительность величины отклика к влажности атмосферы и достаточно высокие температуры детектирования, что приводит к повышенному энергопотреблению и исключает применение гибких полимерных подложек. Для решения указанных проблем предлагается использовать мультисенсорные системы совместно с современными математи-

ческими методами обработки сигнала [16–23], что позволяет различать отклики даже для химически близких аналитов, например различных спиртов. В связи с этим чрезвычайно важной задачей является расширение библиотеки перспективных сенсорных материалов, обладающих максимально отличающейся чувствительностью к различным газообразным соединениям и способных осуществлять детектирование при относительно невысоких температурах, оптимально — при комнатной температуре.

В настоящее время высокий практический интерес вызывают планарные наноматериалы [24–27], для которых свойственны низкие температуры детектирования, особенно максены [28–30]. Последние имеют несколько значимых преимуществ: низкую рабочую температуру, легкую деформируемость покрытий (это важно для датчиков на гибких подложках), высокое соотношение сигнал/шум [31], позволяющее снизить предел детектирования до интервала единиц и долей ppm [32–34]. Однако для них отмечается и ряд недостатков, среди которых необходимо

выделить низкие величины отклика (единицы и доли процентов), плохие кинетические характеристики, дрейф базовой линии [31, 35–37]. С целью улучшения сенсорных свойств предлагается использовать композиционные материалы, в которых максены модифицированы полупроводниковыми оксидами металлов.

Показано, что классический рецепторный материал хеморезистивных газовых сенсоров — диоксид олова — в сочетании с максенами, в первую очередь с $Ti_3C_2T_x$, проявляет достаточную эффективность в повышении величины отклика на различные аналиты: как на токсичные неорганические газы [38–46], так и на летучие органические соединения [47–53]. Причем в зависимости от метода получения композита максен– SnO_2 и температуры детектирования возможно значительное изменение селективности материала. Так, в работах [38–42] установлена высокая селективность и чувствительность нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ к оксидам азота, которые существенно, в некоторых случаях в несколько раз, превышали данные параметры для индивидуальных компонентов, а температура детектирования варьировалась от комнатной до $150^\circ C$. В статьях [43–45], несмотря на большую разницу в методах синтеза композиционных материалов $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ (молекулярное насаивание [43], гидротермальная обработка [44], магнетронное напыление [45]), показана их высокая чувствительность к аммиаку уже при комнатной температуре. В работе [46] для нанокомпозита, также содержащего максен $Ti_3C_2T_x$ с выращенными в гидротермальных условиях частицами SnO_2 на его поверхности, выявлена очень высокая чувствительность к сероводороду (предел обнаружения составил ~ 6 ppb) при температуре детектирования $80^\circ C$. Допирование диоксида олова максеном $Ti_3C_2T_x$ позволяет увеличить отклик рецепторного материала на этанол (что типично и для индивидуальных максенов) при рабочих температурах $200-230^\circ C$ [47, 48]. Формирование более сложного по составу композита $SnO-SnO_2-Ti_3C_2T_x$ [49] за счет образования гетеропереходов и высокой металлической проводимости максена позволяет при комнатной температуре повысить отклик на 100 ppm ацетона в 11 и 4 раза по сравнению с индивидуальными $Ti_3C_2T_x$ и $SnO-SnO_2$, соответственно. В статье [50] показана перспективность нанокомпозита $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ для детектирования при комнатной температуре формальдегида,

а в исследованиях [51] и [52] — для определения аминов — триэтиламина и этаноламина соответственно. Данные о селективном определении более сложного аналита перфторизобутиронитрила как одного из компонентов экологически чистого оборудования с газовой изоляцией сообщается в работе [53].

Таким образом, композиционные материалы, включающие диоксид олова и максен (на примере $Ti_3C_2T_x$), показали свою перспективность в качестве рецепторных материалов для химических газовых сенсоров. Однако среди большого объема публикаций нами найдена всего лишь одна статья о получении нанокомпозита, содержащего SnO_2 и такой титансодержащий максен, как Ti_2CT_x , к тому же его апробировали лишь в качестве возможного материала для анода литий-ионных батарей [54], а хемосенсорные свойства не исследовали.

В связи с этим цель настоящей работы — получение и исследование сенсорных свойств нанокомпозита, содержащего многослойный максен Ti_2CT_x и наночастицы классического сенсорного материала SnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана ($>99\%$, ООО “СНАБТЕХ-МЕТ”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита ($>99.99\%$, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), для селективного травления атомов алюминия в составе МАХ-фазы Ti_2AlC — фторид натрия NaF (ос. ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной метод синтеза исходной МАХ-фазы Ti_2AlC детально описан в работах [55–59]. Использовали модификацию синтеза в защитном расплаве солей [60–64] при соотношении компонентов $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. В полученную смесь порошков добавляли предварительно осушенный порошок бромид калия KBr в массовом соотношении $m(Ti+Al+C):m(KBr) = 1:1$, выполняли помол в среде этанола с применением размольного стакана и шаров из ZrO_2 . После консолидации при комнатной температуре цилиндрических образцов осуществляли синтез при температуре $1000^\circ C$, длительность выдержки составляла 5 ч. Для получения многослойного максена Ti_2CT_x использовали 1.2 М раствор фторида натрия в 6 М соляной

кислоте [56, 58, 59, 65]. Деламинацию максена после его выделения и очистки не проводили.

Композиционный порошок состава Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 получали по следующей методике. Порошок Ti_2CT_x массой 10 мг диспергировали в 1 мл этилового спирта путем обработки соответствующей суспензии в ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Далее к полученной системе добавляли необходимый объем раствора хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте, после чего значение pH доводили до 9 путем введения 5%-ного водного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Полученную таким образом реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при $120^\circ C$ в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 2.5 град/мин). После естественного охлаждения автоклава твердую фазу отделяли от маточного раствора с помощью центрифугирования, дважды промывали этиловым спиртом и далее диспергировали в 1 мл 1-бутанола (ч. д. а., ООО ТД “Химмед”) в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную таким образом дисперсную систему применяли в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия состава Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 на поверхности специализированных датчиков.

Сушку нанесенных покрытий выполняли при температуре $80^\circ C$ в вакууме, далее образец хранили на воздухе при обычной влажности.

Рентгенограммы порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Исследование особенностей микроструктуры образцов композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB–SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Измерения сенсорных свойств полученного нанокompозита проводили на специализированной прецизионной установке [66–68]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100, 200 и 1000 мл/мин. Полученный рецепторный слой $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензол (C_6H_6), ацетон (C_3H_6O), этанол (C_2H_5OH), 1000 ppm H_2 , метан (CH_4) и 10% кислород (O_2) при фиксированной относительной влажности (RH) $23 \pm 1\%$; изучали также чувствительность на изменение влажности в атмосфере. В качестве источников анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Для измерения сигнала при различной относительной влажности использовали специальную установку с барботером (при фиксированной температуре $21 \pm 1^\circ C$), RH газовой смеси контролировали цифровым проточным гигрометром Эксис. Все хемосенсорные измерения проводили при комнатной температуре ($21 \pm 1^\circ C$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_1 = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (1)$$

где R_{BL} – базовая линия, сопротивление при напуске синтетического воздуха или азота (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_g – сопротивление при заданной концентрации газообразного аналита в синтетическом воздухе.

Отклик при изменении влажности рассчитывали по следующей формуле:

$$S_2 = \frac{|R_{BL} - R_{RH}|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (2)$$

где R_{BL} – сопротивление на воздухе при фиксированной влажности, R_{RH} – сопротивление на воздухе при фиксированной влажности (от 24 до 76%, изменение (Δ) влажности составило от 2 до 54% соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученного нанокompозита
 Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

На рис. 1 представлены рентгенограммы синтезированного многослойного максена Ti_2CT_x и полученного на его основе нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 в сравнении с исходным порошком МАХ-фазы Ti_2AlC . Видно, что в максене Ti_2CT_x присутствуют минимальные примеси кубического карбида титана [69] и исходного Ti_2AlC [70], которые в небольшом количестве наблюдаются и в композиционном материале $Ti_2CT_x-SnO_2$. Установлено, что в результате селективного удаления слоев алюминия из структуры МАХ-фазы происходит увеличение межслоевого расстояния с 6.7 (для Ti_2AlC) до 11.6 Å (для Ti_2CT_x). При этом для порошка Ti_2CT_x в интервале малых углов 2θ имеется дополнительный рефлекс низкой интенсивности с максимумом при 6.6° , который соответствует фракции максенов с межслоевым расстоянием 13.4 Å. Получение композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$, включающее гидротермальную обработку, при-

водит к еще большему смещению положения рефлекса (002) до 6.5° , что соответствует межслоевому расстоянию 13.5 Å. На рентгенограмме композита также можно отметить наличие сильно уширенных рефлексов, положение максимумов которых соответствует формированию фазы SnO_2 со структурой касситерита [71, 72].

Просвечивающая электронная микроскопия полученного нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 (рис. 2) свидетельствует о том, что гидротермальная обработка в присутствии диспергированного многослойного максена приводит к образованию глобулярных наночастиц SnO_2 размером 2–4 нм, которые как образуют слабосвязанные собственные агрегаты, так и плотно покрывают поверхность многослойных максенов Ti_2CT_x . При этом наблюдается внедрение наночастиц SnO_2 между слоями аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x , что также способствует формированию более развитой поверхности нанокompозита по сравнению с исходным многослойным максеном.

Растровая электронная микроскопия поверхности рецепторного покрытия Ti_2CT_x-10 мол. %

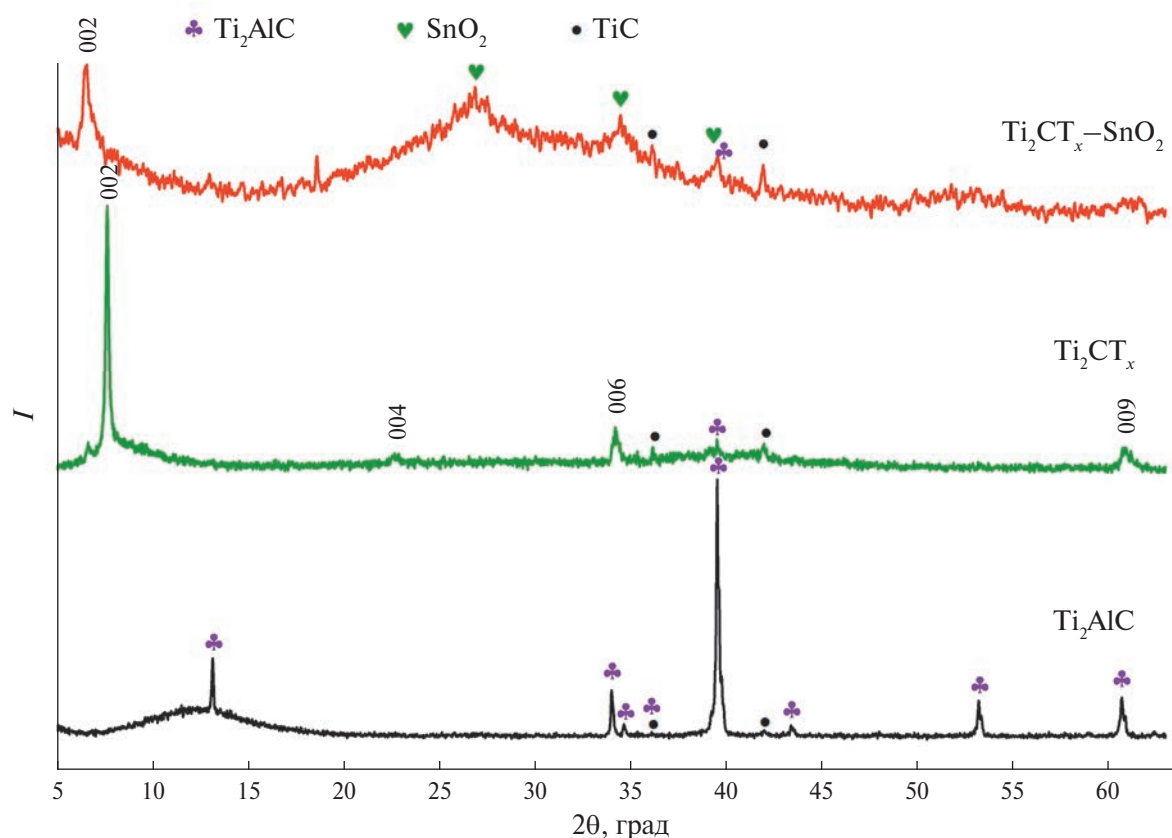


Рис. 1. Рентгенограммы порошков исходной МАХ-фазы Ti_2AlC , синтезированного многослойного максена Ti_2CT_x и рецепторного слоя нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

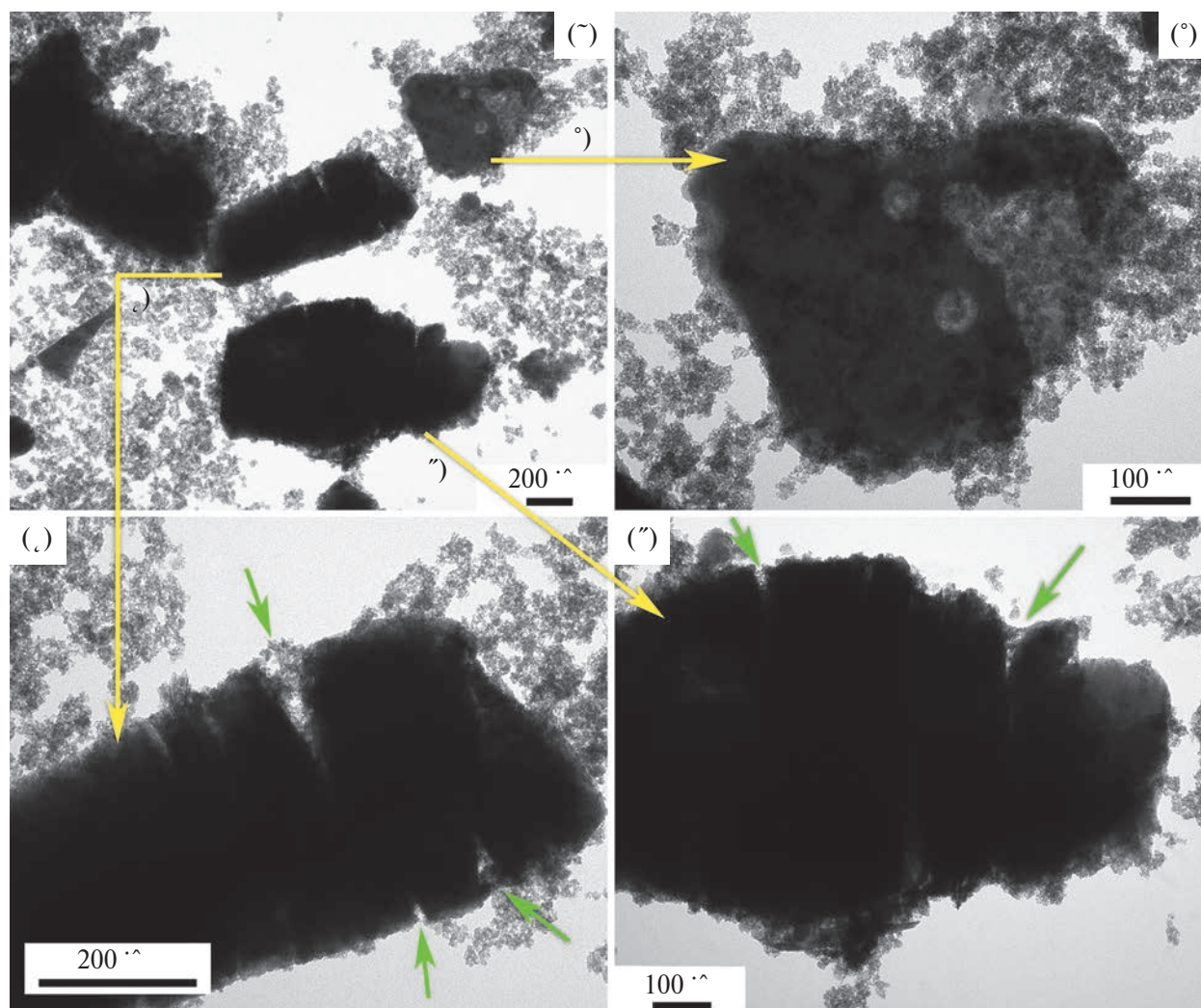


Рис. 2. Микроструктура композиционного порошка $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 по данным ПЭМ. Зелеными стрелками обозначено внедрение наночастиц SnO_2 между слоями аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x

SnO_2 , нанесенного методом микроплоттерной печати на поверхность сенсорной подложки, показала (рис. 3), что в результате формируется рыхлый слой на основе агрегатов многослойного максена размерами от 300 нм до 5 мкм, покрытых, вероятно, агрегатами наночастиц SnO_2 размерами 15–40 нм. Контакт между массивными частицами максена обеспечивается прежде всего за счет осажженных частиц индивидуального диоксида олова в результате сушки функциональных чернил $\text{Ti}_2\text{CT}_x-\text{SnO}_2$.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2

Для полученного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 в атмосфере сухого воздуха ($\text{RH} = 0\%$) при комнатной температуре наблюдалось сопротивление > 1 ГОм, что не позволило провести изме-

рения. При увеличении влажности наблюдалось значительное снижение сопротивления базовой линии. Так, в атмосфере воздуха при относительной влажности $23 \pm 1\%$ сопротивление составляло ~ 55 МОм, поэтому дальнейшие измерения газочувствительных свойств проводили при $\text{RH} = 23 \pm 1\%$.

На первом этапе хеморезистивных измерений для полученного композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2 и 23% ΔRH). На рис. 4 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы. При напуске того или иного анализта наблюдалось увеличение (O_2 , C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) или уменьшение (CO , NH_3 , NO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, H_2 , CH_4 , O_2 и ΔRH)

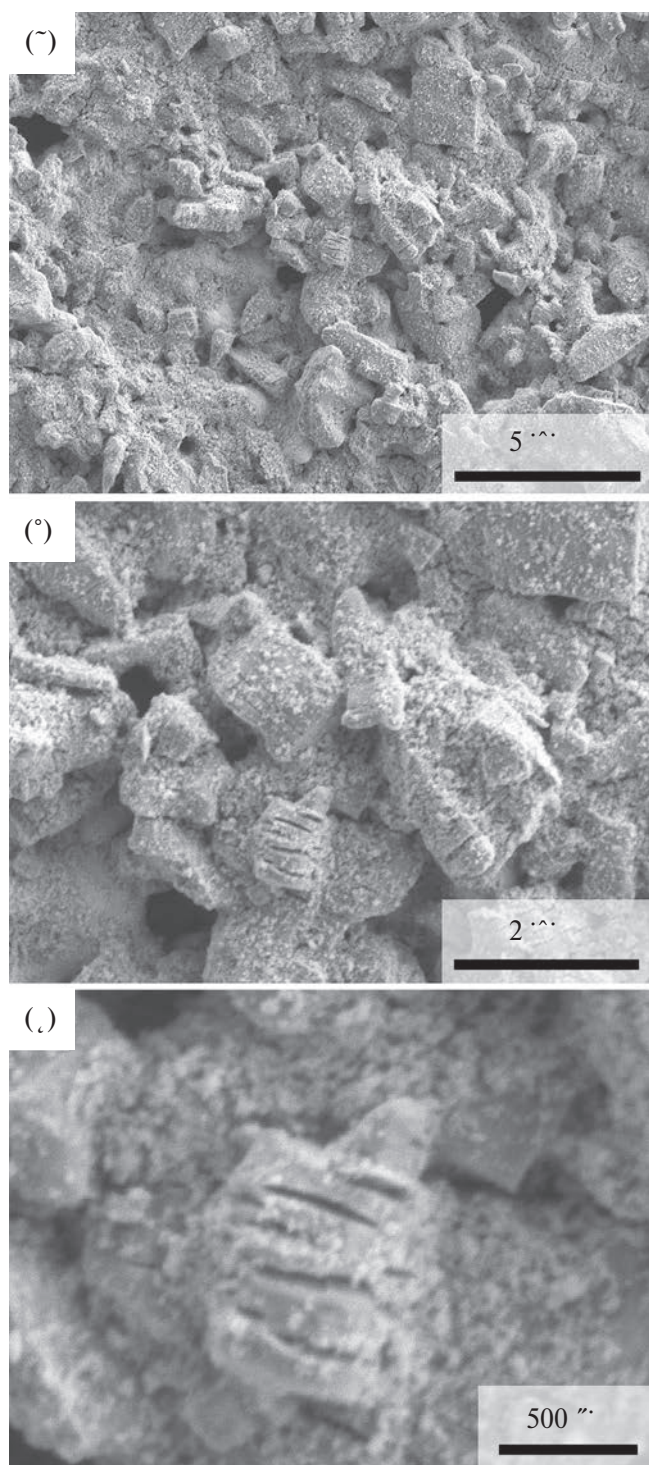


Рис. 3. Микроструктура рецепторного слоя Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 по данным РЭМ

электрического сопротивления, что обусловлено различными механизмами детектирования. На диаграмме селективности (рис. 4) это изменение отображено с помощью знаков “+” и “–”. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, а знак “–” – уменьшению. Как видно из рисунка, с увеличением сопротивле-

ния достигается отклик на O_2 , C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а с уменьшением – на все остальные газы. Вероятно, снижение сопротивления при напуске газов-восстановителей и увеличение при напуске газов-окислителей связано с преобладанием механизма детектирования на основе полупроводникового по n -типу диоксида олова SnO_2 . Рост сопротивления при детектировании типичных восстановительных газов C_6H_6 и этанола можно объяснить более высокой чувствительностью к ним многослойного максена Ti_2CT_x , что ранее нами не наблюдалось [56, 65] (эксперименты в этих работах были выполнены при более высокой относительной влажности атмосферы $\text{RH} = 50\text{--}55\%$), и влиянием образовавшегося p – n -гетероперехода на границе раздела фаз. Уменьшение же сопротивления при детектировании NO_2 – типичного газа-окислителя – отмечалось нами ранее и для индивидуального Ti_2CT_x , и для композиционного материала Ti_2CT_x – TiO_2 , полученного в результате частичного контролируемого окисления максена [65]. Корректного объяснения механизма детектирования нами в литературе не найдено, вероятно, он является более сложным и требует отдельного изучения.

Резюмируя, можно сделать вывод, что из всех проанализированных газов наибольший отклик (+62, –75, –36 и –88%) для полученного нанокompозита Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 зафиксирован на 100 ppm этанола, NH_3 , NO_2 и 23% ΔRH

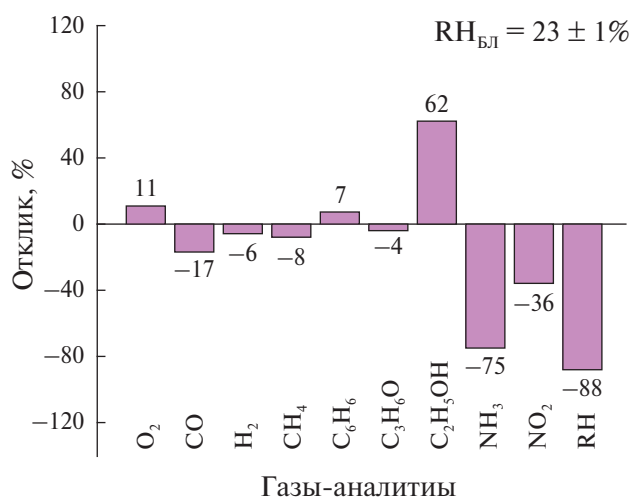


Рис. 4. Диаграмма селективности композиционного покрытия Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 , составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2 и 23% ΔRH). Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, а знак “–” – уменьшению. Все измерения выполнены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

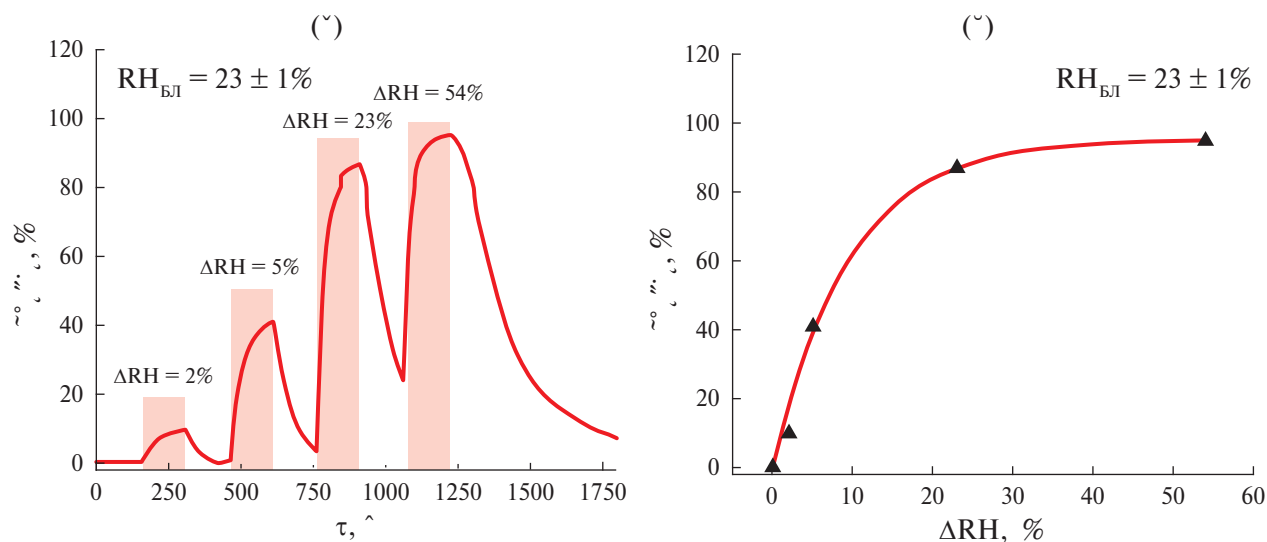


Рис. 5. Отклики композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 на $\Delta\text{RH} = 2-54\%$ (а); зависимость отклика от ΔRH в газовой атмосфере (б). Все измерения проведены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

соответственно, что очень часто отмечается для рецепторных материалов на основе максенов [36, 37, 40, 48, 58, 73–75] из-за характерных высоких энергий связывания. При этом высокая чувствительность к диоксиду азота отмечалась именно для наноккомпозитов, в которых максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ был модифицирован полупроводниковыми оксидами металлов. Наибольшая же чувствительность к влажности (при комнатной температуре и повышенной RH) отмечена в литературе для другого индивидуального $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [76] и его композита с диоксидом олова SnO_2 [77], однако отклики в данном случае были значительно меньше полученных в настоящей работе и измерены при более высокой относительной влажности.

В связи с перспективностью полученного наноккомпозита $\text{Ti}_2\text{CT}_x-\text{SnO}_2$ в качестве рецепторного материала для детектирования влажности далее более подробно была изучена чувствительность к ее изменению (рис. 5). На рис. 6 представлена воспроизводимость отклика на изменение $\Delta\text{RH} = 6\%$. Видно, что при увеличении влажности на 6% наблюдается уменьшение сопротивления. При этом через несколько циклов напуска анализа происходит небольшой дрейф значений, что может быть связано и с незначительным изменением температуры окружающей среды. При проведении эксперимента не производилась термостабилизация барботера при создании влажной среды, поэтому даже незначительное изменение окружающей температуры могло привести к изменению положения

базовой линии, что для гиперчувствительного к влажности и рабочей температуре максена является очень заметным. На рис. 5 представлены отклики на $\Delta\text{RH} = 2, 5, 23$ и 54% . Показано, что при увеличении влажности происходит и увеличение откликов до 10, 41, 88 и 95% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о заметной чувствительности максена к изменению влажности в широком диапазоне значений уже при комнатной температуре, что сильно отличает данный класс материалов от более классических — полупроводниковых оксидов металлов,

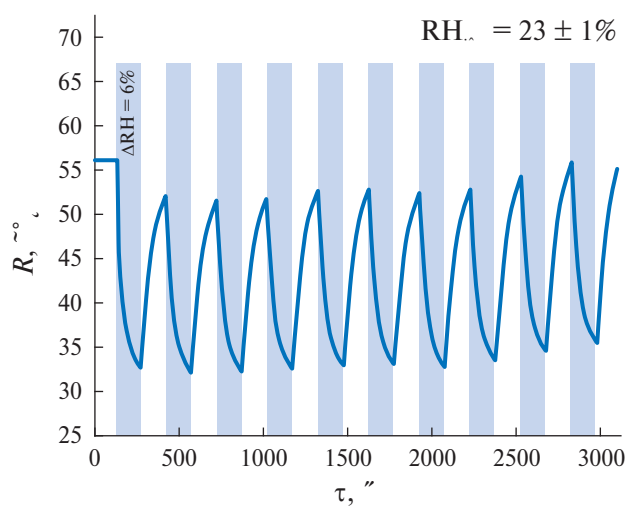


Рис. 6. Воспроизводимость сигнала композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 на изменение относительной влажности $\Delta\text{RH} = 6\%$. Все измерения проведены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

для которых отклики на аналиты появляются при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан метод получения композиционного материала, в составе которого многослойный максен Ti_2CT_x декорирован 10 мол. % наночастиц SnO_2 со структурой касситерита размером $\sim 2-4$ нм. Отмечено дополнительное увеличение межслоевого расстояния максена в результате гидротермальной обработки в ходе синтеза SnO_2 с 11.6 до 13.5 Å. Использование данного нанокompозита в качестве дисперсной фазы функциональных чернил для микроплоттерной печати позволило сформировать на поверхности специализированной подложки рецепторный слой, электропроводность которого (~ 50 МОм) при относительной влажности $23 \pm 1\%$ дает возможность регистрировать хеморезистивный отклик на различные газообразные аналиты.

Установлена повышенная чувствительность полученного нанокompозита $Ti_2CT_x-SnO_2$ на 100 ppm этанола ($\Delta R/R_{BL}$ составляет +62%), аммиака ($\Delta R/R_{BL}$ составляет -75%) и диоксида азота ($\Delta R/R_{BL}$ составляет -36%), на механизм детектирования которых влияют свойства как максена (присутствие полярных функциональных групп, способность к изменению межслоевого расстояния при сорбции и значительные параметры переноса заряда между сорбируемыми молекулами и пластинами Ti_2CT_x), так и наночастиц полупроводникового оксида SnO_2 , введение которого приводит к повышению удельной площади поверхности материала в целом, а также образовавшиеся $p-n$ -гетеропереходы на границах раздела фаз.

Отдельно необходимо отметить очень высокую чувствительность композиционного материала Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 к изменению влажности атмосферы: отклики на изменение влажности на 2, 5 и 23% составили 10, 41 и 88% соответственно. Установленный факт позволяет сделать вывод о перспективности применения данного композита в составе сенсора на влажность как в индивидуальных датчиках, так и в составе мультисенсорных устройств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hooshmand S., Kassanos P., Keshavarz M. et al. // *Sensors*. 2023. V. 23. № 20. P. 8648. <https://doi.org/10.3390/s23208648>
2. Berwal P., Sihag S., Rani S. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 37. P. 14835. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02288>
3. Khorramifar A., Karami H., Lvova L. et al. // *Sensors*. 2023. V. 23. № 12. P. 5716. <https://doi.org/10.3390/s23125716>
4. Prasad P., Raut P., Goel S. et al. // *Environ. Monit. Assess.* 2022. V. 194. № 12. P. 855. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10479-w>
5. Nazemi H., Joseph A., Park J. et al. // *Sensors*. 2019. V. 19. № 6. P. 1285. <https://doi.org/10.3390/s19061285>
6. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A. et al. // *Sensors*. 2010. V. 10. № 6. P. 5469. <https://doi.org/10.3390/s100605469>
7. De Vito S., Piga M., Martinotto L. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2009. V. 143. № 1. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.041>
8. Raju P., Li Q. // *J. Electrochem. Soc.* 2022. V. 169. № 5. P. 057518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e0a>
9. Chai H., Zheng Z., Liu K. et al. // *IEEE Sens. J.* 2022. V. 22. № 6. P. 5470. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264>
10. Yadav M., Kumar M., Chaudhary S. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 29. P. 11259. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00242>
11. Yang B., Myung N.V., Tran T. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 9. P. 2100271. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100271>
12. Castañeda L., Gonzalez-Alatriste M., Avendaño-Alejo M. // *Sens. Lett.* 2016. V. 14. № 4. P. 331. <https://doi.org/10.1166/sl.2016.3631>
13. Dadkhah M., Tulliani J.-M. // *Sensors*. 2022. V. 22. № 13. P. 4669. <https://doi.org/10.3390/s22134669>
14. Marikutsa A., Rumyantseva M., Konstantinova E.A. et al. // *Sensors*. 2021. V. 21. № 7. P. 2554. <https://doi.org/10.3390/s21072554>
15. Yuliarto B., Gumilar G., Septiani N.L.W. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/694823>
16. Pazniak H., Plugin I.A., Sheverdyayeva P.M. et al. // *Sensors*. 2024. V. 24. № 1. P. 38. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/s24010038>

17. Szczurek A., Gońsał D., Maciejewska M. // *Sensors*. 2024. V. 24. № 5. P. 1461.
<https://doi.org/10.3390/s24051461>
18. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
19. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
20. Ivanov S., Todorov T., Nenov T. et al. // *Int. Conf. Autom. Informatics, IEEE*, 2023. P. 290.
<https://doi.org/10.1109/ICA158806.2023.10339030>
21. Qian J., Tian F., Luo Y. et al. // *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2022. V. 69. № 5. P. 5314.
<https://doi.org/10.1109/TIE.2021.3080218>
22. Qian J., Luo Y., Tian F. et al. // *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2021. V. 68. № 7. P. 6276.
<https://doi.org/10.1109/TIE.2020.3000114>
23. Devabharathi N., M. Umarji A., Dasgupta S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 51. P. 57207.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14704>
24. Bhati V.S., Kumar M., Banerjee R. // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. № 28. P. 8776.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01857D>
25. Ravi Kumar Y., Deshmukh K., Kovářik T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 461. P. 214502.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214502>
26. Sett A., Rana T., Rajaji U. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2022. V. 338. P. 113507.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113507>
27. Tan W.C., Ang K. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 7.
<https://doi.org/10.1002/aelm.202001071>
28. Nahiriak S., Saruhan B. // *Sensors*. 2022. V. 22. № 3. P. 972.
<https://doi.org/10.3390/s22030972>
29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
30. Xin M., Li J., Ma Z. et al. // *Front. Chem.* 2020. V. 8.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00297>
31. Kim S.J., Koh H.J., Ren C.E. et al. // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 2. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07460>
32. Wang J., Yang Y., Xia Y. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2022. V. 353. P. 131087.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131087>
33. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022. V. 4. № 8. P. 4094.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00717>
34. Shuvo S.N., Ulloa Gomez A.M., Mishra A. et al. // *ACS Sensors*. 2020. V. 5. № 9. P. 2915.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01287>
35. Lee E., Kim D.-J. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 3. P. 037515.
<https://doi.org/10.1149/2.0152003JES>
36. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 10. P. 2763.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
37. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
38. Zhou L., Hu Y., Li S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123. № 16.
<https://doi.org/10.1063/5.0175767>
39. Kang S., Mirzaei A., Shin K.Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2023. V. 375. P. 132882.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132882>
40. Liu S., Wang M., Ge C. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2022. V. 365. P. 131919.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131919>
41. Zhang B., Li C., Li M. et al. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 24. P. 4464.
<https://doi.org/10.3390/nano12244464>
42. Liu X., Zhang H., Shen T. et al. // *Ceram. Int.* 2024. V. 50. № 1. P. 2459.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.032>
43. Yang E., Park K.H., Oh T. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2024. V. 409. P. 135542.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135542>
44. Yu H., Dai L., Liu Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 962. P. 171170.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171170>
45. Zhu X., Li J., Chang X. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2024. V. 660. P. 159976.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159976>
46. Zhang D., Jiang J., Yang Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2024. V. 410. P. 135727.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135727>
47. Chu L., Yan H., Xie W. et al. // *Chin. Chem. Lett.* 2023. V. 34. № 8. P. 108512.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108512>
48. Wang C., Li R., Feng L. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 3. P. 109.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109>
49. Wang Z., Wang F., Hermawan A. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 73. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.040>
50. Zhang Y., Wang M.-Y., San X.-G. et al. // *Rare Met.* 2024. V. 43. № 1. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s12598-023-02456-0>
51. Liang D., Song P., Liu M. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 7. P. 9059.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.089>
52. Xu X., Jiang H., Liu W. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2024. V. 7. № 4. P. 4324.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05859>
53. Wu P., Li Y., Xiao S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 42. P. 48200.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c11216>
54. Zhu M., Deng X., Feng Z. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 886. P. 161139.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161139>

55. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
56. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506. <https://doi.org/10.3390/ma16134506>
57. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
58. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
59. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
60. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>
61. *Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
62. *Liu A., Yang Q., Ren X. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
63. *Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
64. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697. <https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
65. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
66. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 159090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
67. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>
68. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 271. P. 115233. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
69. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
70. *Lane N.J., Vogel S.C., Caspi E.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 18. P. 183519. <https://doi.org/10.1063/1.4803700>
71. *Baur W.H., Khan A.A.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1971. V. 27. № 11. P. 2133. <https://doi.org/10.1107/S0567740871005466>
72. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. P. 239.
73. *Yang Z., Liu A., Wang C. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 5. P. 1261. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00127>
74. *Koh H.-J., Kim S.J., Maleski K. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 5. P. 1365. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00310>
75. *Liu S., Wang M., Liu G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. P. 150747. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150747>
76. *Zhang C., Zhang Y., Cao K. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 6463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.229>
77. *Han Y., Cao H., Cao Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2024. V. 12. № 13. P. 4809. <https://doi.org/10.1039/D4TC00111G>

PREPARATION AND CHEMOSENSORY PROPERTIES OF Ti_2CT_x –10 mol. % SnO_2 COMPOSITE MATERIAL

E. P. Simonenko^{a,*}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a, S. A. Dmitrieva^{a,b}, T. L. Simonenko^a,
N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia 119991

^bMendeleev Russian University of Chemical Technology, Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

A hybrid method for the preparation of Ti_2CT_x –10 mol. % SnO_2 composite material was developed, combining a deposition method in the presence of dispersed MXene accordion-like aggregates and subsequent hydrothermal treatment. As a result, the MXene multilayer was decorated by ~2–4 nm tin dioxide nanoparticles, and the interlayer spacing of the Ti_2CT_x MXene multilayer increased from 11.6 to 13.5 Å. For the obtained Ti_2CT_x – SnO_2 composite material coated by microplotting, a high sensitivity of the receptor layer to 100 ppm ethanol, ammonia and nitrogen dioxide was observed already at room temperature and under conditions of 23% relative humidity. The determined high response of the nanocomposite to humidity changes allows us to consider it as a promising receptor material for a humidity sensor.

Keywords: MXene, composite, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, Ti_2CT_x , SnO_2

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК V_2O_5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ф. Ю. Горобцов^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, Т. Л. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а

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

*e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Исследованы микроструктурные особенности, фазовый состав и электрохромные свойства пленки V_2O_5 , сформированной методом вращения подложки с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора. Полученный материал содержит значительное количество ионов V^{4+} , что обнаруживается как по наличию соответствующих мод в спектрах комбинационного рассеяния, так и по наличию фазы V_7O_{16} . В результате материал обладает анодным электрохромизмом — окрашивается при окислении, изменяя цвет с бледно-синего на значительно менее прозрачный оранжево-желтый. Оптический контраст при этом достигает 30% на длине волны 400 нм, а эффективность окрашивания составляет 65.26 см²/Кл. Результаты исследования демонстрируют перспективность применения материалов на основе V_2O_5 , полученного с использованием гетеролигандных гидролитически активных комплексов ванадила, в качестве функциональных компонентов электрохромных устройств.

Ключевые слова: оксид ванадия, пентаоксид ванадия, электрохромизм, алкоксоацетилацетонат, электрохромные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X24100152, EDN: JHQAEC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают электрохромные материалы, способные изменять свои оптические свойства, такие как пропускание в видимом диапазоне спектра, под действием электрического тока. Это связано с большим потенциалом использования указанных материалов в различных “умных” устройствах, например окнах, которые могли бы программируемо менять необходимые свойства. “Умные” окна очень перспективны для регуляции обмена теплом между окружающей средой и помещением [1, 2], что может позволить сэкономить большое количество электроэнергии из-за уменьшения затрат на отопление и кондиционирование зданий. Электрохромные материалы могут применяться также в цветowych фильтрах, светоотражающих и светопропускающих дисплеях и других устройствах [3, 4].

Некоторые классы химических соединений могут выступать в роли электрохромных материалов. Это могут быть проводящие полимеры (например, полианилин) [5–7], виологены

[8, 9], комплексы (например, гексацианоферрат железа, порфирины) [10, 11]. Однако наиболее востребованными являются оксиды переходных металлов, таких как WO_3 , NiO , V_2O_5 [1, 12, 13]. Это обусловлено их стабильностью при долговременном использовании под действием солнечного света и УФ-излучения, высокой спектральной чистотой света, термостабильностью (в отличие от органических молекул), изменением прозрачности не только в видимом, но и в ближнем ИК-диапазоне электромагнитного излучения, высоким оптическим контрастом между окрашенным и обесцвеченным (более прозрачным) состояниями.

Большинство оксидов переходных металлов, проявляющих электрохромизм, окрашиваются при восстановлении — это катодные электрохромные материалы. Существуют также анодные материалы, которые при восстановлении становятся более прозрачными. Оксид ванадия(V) привлекает большой интерес исследователей благодаря уникальному свойству проявлять как катодный, так и анодный электрохромизм [1,

14, 15]. Как правило, V_2O_5 обладает катодным электрохромизмом, и только добавление допанта способствует росту числа дефектов в виде ионов V^{4+} , чье окисление и приводит к анодному электрохромизму [14, 15]. Однако, на наш взгляд, интересной задачей является получение материалов на основе V_2O_5 , не допированного какими-либо другими элементами, которые проявляли бы анодный электрохромизм. Известно, что в значительной степени на свойства конечного материала, его структуру и наличие дефектов влияют метод его синтеза, а также химический состав и строение прекурсора. В случае химических методов синтеза V_2O_5 прекурсорами часто являются алкоксиды [16, 17], соли ванадия [18, 19], ацетилацетонат ванадила [20]. Нам кажется очень перспективным применение алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве гетеролигандного прекурсора [21, 22], так как его использование возможно в ряде различных методов нанесения пленок, включая вращение и окунание подложки, при его гидролизе формируется диоксид ванадия, регулируя условия термообработки которого, можно получать V_2O_5 с различным содержанием ионов V^{4+} , а также, изменяя состав координационной сферы прекурсора, влиять как на дисперсность продукта, так и на содержание в нем дефектов, таких как кислородные вакансии. Таким образом, цель настоящего исследования — применение алкоксоацетилацетоната ванадила для получения пленки V_2O_5 со значительным содержанием V^{4+} , которая бы обладала анодным электрохромизмом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсор — бутоксиацетилацетонат ванадила — был синтезирован методом частичного деструктивного замещения ацетилацетонатных лигандов при термообработке раствора ацетилацетоната ванадила $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ в *n*-бутаноле. Термообработку проводили при температуре масляной бани 115°C. Процесс контролировали с помощью УФ-спектрофотометрии, на основе данных которой рассчитывали долю бутоксильных групп в составе комплексов. По достижении указанного параметра на уровне 83%, что обеспечивало необходимую реакционную способность комплекса в процессах гидролиза и поликонденсации, термообработка была завершена. Полученный раствор прекурсора наносили на предварительно очищенные подложки: стеклянную и стеклянную с подслоем

оксида индия-олова (ИТО). Пленки формировали методом вращения подложки. Раствор прекурсора наносили на вращающиеся подложки, спустя 2 мин вращение останавливали на время сушки нанесенного слоя (2 мин), после чего начинали цикл нанесения следующего слоя. Так, на стеклянную подложку было нанесено 17 слоев, а на подложку со слоем ИТО — 10. В результате формировались пленки, которые сначала имели оранжево-желтый цвет, как и раствор прекурсора, но при хранении на воздухе приобретали зеленый оттенок. Далее полученные образцы прокаливали на воздухе при 400°C (время выдержки 2 ч, скорость нагрева 6 град/мин). В результате такой термообработки пленки приобретали желто-оранжевый оттенок. Пленку на стеклянной подложке использовали для изучения фазового состава, а на подложке с ИТО — для исследования микроструктуры и электрохромных свойств материала.

КР-спектры пленки стеклянной подложки до и после нанесения оксидной пленки записывали на спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (длина волны лазера 532 нм, решетка 600/500).

ИК-спектры в режиме диффузного отражения для пленки V_2O_5 и чистой стеклянной подложки регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала 60 с, разрешение 1 cm^{-1}).

Микроструктуру пленки V_2O_5 исследовали с помощью растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). РЭМ выполняли на приборе TESCAN AMBER GMH (ускоряющее напряжение 2 кВ, сила тока 200 пА, фокусное расстояние 5 мм); АСМ — на микроскопе NT-MDT Solver PRO-M с использованием зондов ETALON HA-HR (радиус кривизны кончика <35 нм, резонансная частота 215 кГц).

Электрохромные свойства измеряли с помощью двухэлектродной ячейки, в которой рабочим электродом выступала пленка V_2O_5 на стекле с подслоем ИТО, вспомогательным — стеклянная подложка со слоем ИТО. Между этими подложками помещали полимерный электролит на основе полиэтиленгликоля, полипропиленкарбоната и перхлората лития. Толщина слоя электролита составляла 1 мм. На время измерений ячейку помещали в спектрофотометр СФ-56 (ОКБ “Спектр”) для фиксации изменений пропускания образца в видимом диапазоне, а элект-

трохимические измерения, подачу напряжения на образец осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х с приставкой для измерения электрохимического импеданса FRA-24М (Electrochemical Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация оксидной пленки

В ИК-спектре оксидной пленки на стеклянной подложке (рис. 1) можно различить четыре полосы поглощения с максимумами при 980, 918, 810 и 630 см^{-1} . Согласно [23–26], эти полосы относятся к колебаниям связей $\text{V}=\text{O}$ (980 см^{-1}), $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (918, 810 см^{-1}), $\text{V}-\text{O}$ (630 см^{-1}). При этом полоса при 980 см^{-1} может быть характеристичной и для V_2O_5 [23], но чаще до 1000 см^{-1} смещены максимумы полос поглощения от колебаний связей $\text{V}=\text{O}$ в оксидах ванадия с меньшей степенью окисления [24]. В данном случае это может свидетельствовать об образовании оксида ванадия с промежуточной степенью окисления или V_2O_5 с очень высокой долей ионов V^{4+} . На это указывает и наличие полосы поглощения с максимумом при $\sim 630 \text{ см}^{-1}$, так как в данной области наблюдается достаточно интенсивное поглощение для VO_2 [24]. В то же время интенсивная полоса поглощения при 800–810 см^{-1} является характеристичной именно для V_2O_5 , но не для VO_2 и V_2O_3 [24]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о форми-

ровании V_2O_5 с крайне высоким содержанием ионов V^{4+} .

Результаты КР-спектроскопии (рис. 2) также указывают на формирование системы с большим содержанием ионов V^{4+} и V^{5+} . Так, с одной стороны, присутствуют моды A_g при 390, 483 и 518 см^{-1} и мода B_g при 962 см^{-1} , однозначно относящиеся к V_2O_5 . Моды A_g относятся к растяжениям связей $\text{V}-\text{O}$ и колебанию кристаллических ячеек вдоль параметров a , b и c V_2O_5 , мода B_g относится, вероятно, к комбинации колебаний связей $\text{V}-\text{O}$ вдоль оси b и растяжению вдоль нее же связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ на концах пирамид, составляющих слои пентаоксида ванадия [23, 27–29]. В то же время довольно интенсивны моды B_g при 254 и 329 см^{-1} , а также A_g при 214 см^{-1} , характеристичные для VO_2 [30–32]. Кроме того, наблюдаются моды при 885 и 926 см^{-1} , которые относятся, согласно [33, 34], к промежуточной между VO_2 и V_2O_5 фазе V_7O_{16} .

Таким образом, на основании результатов ИК- и КР-спектроскопии можно сделать вывод, что материал представляет собой V_2O_5 с наличием промежуточной фазы V_7O_{16} и весьма значительным количеством ионов V^{4+} помимо содержащихся в V_7O_{16} , из-за которых в ИК- и КР-спектрах присутствуют интенсивные сигналы, характеристичные для VO_2 .

Микроструктуру пленки исследовали методами РЭМ (рис. 3) и АСМ (рис. 4). Из микрофотографий видно, что пленка имеет островковую

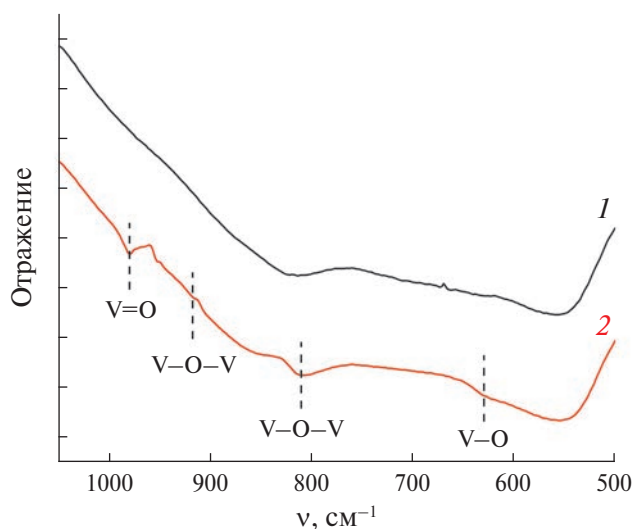


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопии отражения для стеклянной подложки (1) и сформированной на ней пленке V_2O_5 (2)

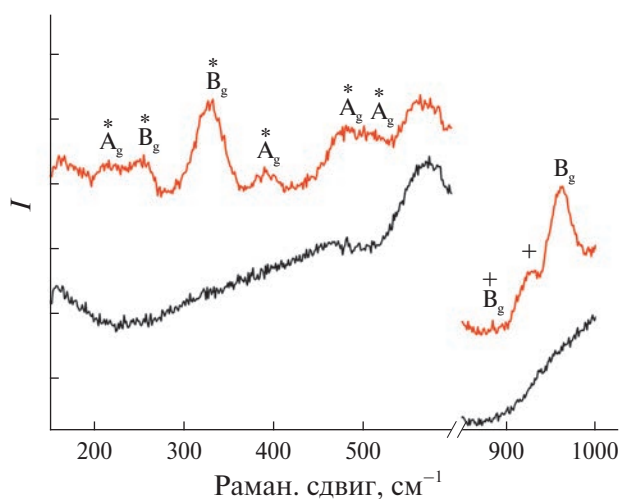


Рис. 2. Результаты КР-спектроскопии сформированной пленки V_2O_5 на стеклянной подложке. Маркером * обозначены моды, характерные для VO_2 , маркером + — моды, характерные для V_7O_{16}

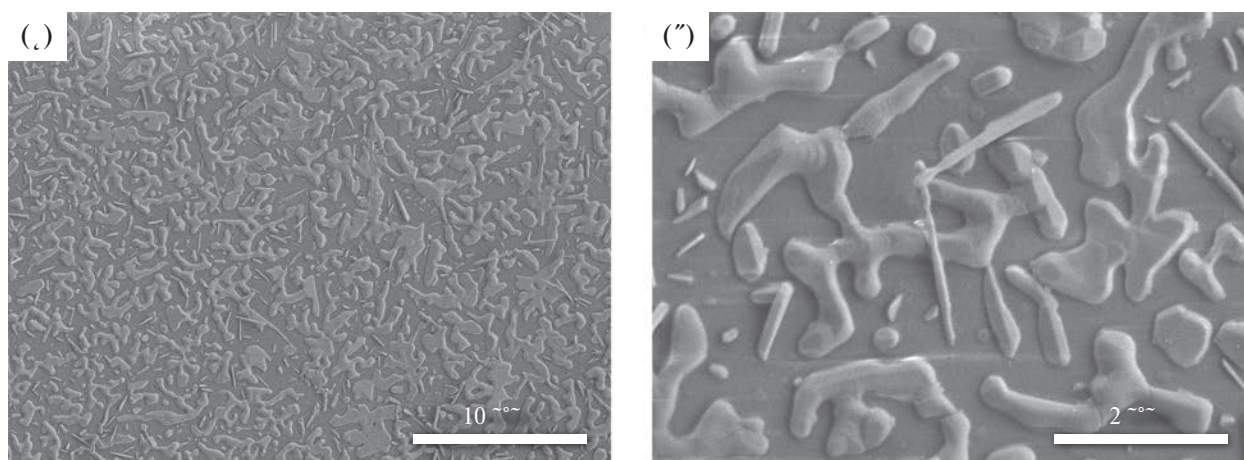


Рис. 3. Микроструктура (РЭМ) сформированной пленки V_2O_5 на стеклянной подложке

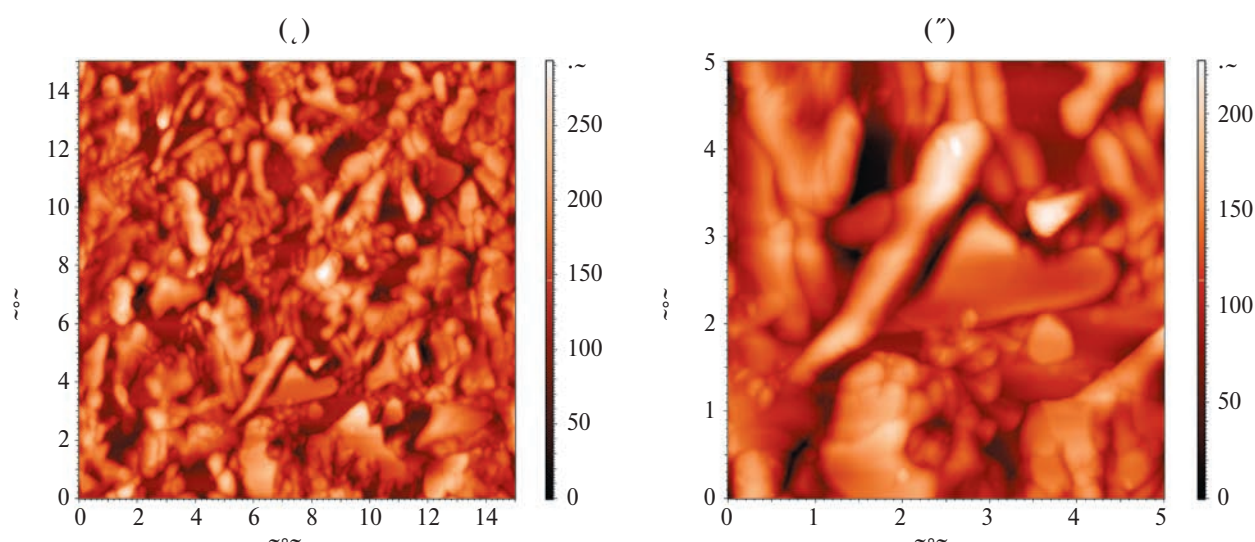


Рис. 4. Микроструктура (АСМ) сформированной пленки V_2O_5 на стеклянной подложке

структуру. Сами оксидные кластеры при этом можно разделить на два типа: случайной и вытянутой формы. Островки первого типа в основном имеют протяженность 2–3 мкм и ширину до 1 мкм, а островки второго типа могут иметь длину от 500 нм до 2 мкм, но основная их доля имеет длину от 1 до 2 мкм, а ширина составляет ~100 нм. Более мелкие структурные единицы, которые бы составляли островки обоих типов, обнаружить с помощью РЭМ не удалось.

Результаты АСМ хорошо согласуются с данными РЭМ. На приведенных топографических изображениях также заметна островковая структура пленки с оксидными кластерами двух типов. Размеры островков случайной формы в основном составляют 2–4 мкм в длину и 0.5–1.5 мкм в ширину. Длина вытянутых частиц, по данным

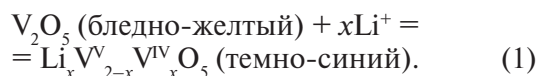
АСМ, находится в диапазоне 0.7–1.7 мкм, ширина — 150–250 нм. Толщина структур обоих типов составляет 100–150 нм. Более мелкие структурные единицы, составляющие оксидные кластеры, с помощью АСМ также не обнаружены.

Полученные в итоге исследований методами РЭМ и АСМ данные о микроструктуре пленки, а также результаты ИК- и КР-спектроскопии, позволяют предположить, что в значительной степени островки, особенно имеющие случайную форму, аморфизированы. Островки, имеющие вытянутую форму наподобие волокон и стержней, могут быть значительно менее аморфизированы и в большей степени состоять из пентаоксида ванадия. Такое предположение позволяет сделать вывод о том, что V_2O_5 является слоистым материалом, в силу особен-

ностей кристаллической структуры склонным образовывать частицы и агломераты вытянутой формы, такие как нанолиты, наностержни, нановолокна и наноленты. Вероятно, при нанесении пленки методом вращения подложки в ходе гидролиза бутоксиацетилацетоната ванадила формируются аморфизированные оксидные структуры случайной формы, которые при термообработке консолидируются, в результате формируется фаза в виде стержневидных оксидных кластеров, обладающая более выраженной кристаллической структурой.

Электрохромные свойства полученной оксидной пленки

Как известно, оксид ванадия(V) в основном проявляет катодный электрохромизм, окрашиваясь при восстановлении и изменяя цвет с бледно-желтого на темно-синий [35–37]. В основе данного процесса лежит обратимое восстановление ванадия(V) до ванадия(IV) и обратимая интеркаляция лития в состав оксида, из-за чего, согласно уравнению (1), формируется промежуточная между VO_2 и V_2O_5 оксидная фаза, в которой избыток отрицательного заряда из-за восстановления ванадия компенсируется встроенными ионами лития:



Однако, как видно из приведенных на рис. 5а спектров пропускания пленки в восстановленном и окрашенном состояниях, наш образец при восстановлении, наоборот, становится прозрачнее в диапазоне длин волн 300–1000 нм; при этом он изменяет цвет с желто-оранжевого на более прозрачный бледно-синий. Таким образом, полученный нами материал проявляет анодный электрохромизм. Это не противоречит литературным данным. В работе [14] показано, что пентаоксид ванадия может проявлять анодный электрохромизм, становясь менее прозрачным при окислении, за счет окисления присутствующих на поверхности пентаоксида в небольшом количестве ионов V^{4+} , в результате образуются оранжевые супероксиды. Однако Занарини отмечает, что для заметного анодного электрохромизма необходимо допирование V_2O_5 другими элементами для повышения концентрации катионов V^{4+} . Это подтверждается экспериментальными данными других исследователей [14, 15, 38–43]. В нашем случае допирование

другими элементами не является необходимым, поскольку, как видно из результатов КР- и ИК-спектроскопии, уже образуется значительное количество ионов V^{4+} как в виде включений в V_2O_5 , так и в составе промежуточной между диоксидом и пентаоксидом фазы V_7O_{16} . Добиться такого эффекта, вероятно, позволил выбор типа прекурсора и режима термообработки.

При этом следует отметить достаточно высокий оптический контраст для нашего материала, равный ~30% на длине волны 400 нм в ходе записи циклических вольтамперограмм (ЦВА) и стабильно составляющий ~20% на этой длине волны в результате окисления или восстановления при подаче постоянной разницы потенциала. Следует отметить, что в литературе имеется мало данных об оптическом контрасте в случае анодного электрохромизма V_2O_5 . Например, при допировании литием в работе [14] наблюдается контраст на уровне всего 2.5–3%. При допировании молибденом [15] уже можно добиться контраста ~35%, однако в этих работах максимально окисленное состояние все-таки прозрачнее, чем восстановленное, в отличие от нашей работы. Кроме того, в нашем случае удалось добиться значительного оптического контраста, вполне сравнимого с работой [15], без допирования оксида ванадия другими элементами.

Описывая электрохромные свойства полученной нами оксидной пленки, необходимо отметить, что процессы окрашивания и обесцвечивания протекают несколько асимметрично. Так, время отклика для процесса окрашивания (за которое достигается 95% от максимального оптического контраста) составляет 8.1 с, а время обесцвечивания — 3.9 с, таким образом, окрашивание происходит в два раза медленнее. Хотя по изменению коэффициента пропускания на длине волны 400 нм при подаче постоянного потенциала (рис. 5 г) эта разница неочевидна. Основная доля оптического контраста как при окрашивании, так и при обесцвечивании достигается за ~1 с, а далее лишь незначительно отличается наклон оптических откликов при выходе на плато: в случае окрашивания выход на плато медленнее, угол наклона выше, т.е. проявляется склонность к окрашиванию на несколько большую глубину, чем обесцвечивание. Это наблюдается по небольшому дрейфу пропускания пленки в сторону уменьшения по результатам пяти циклов окисления–вос-

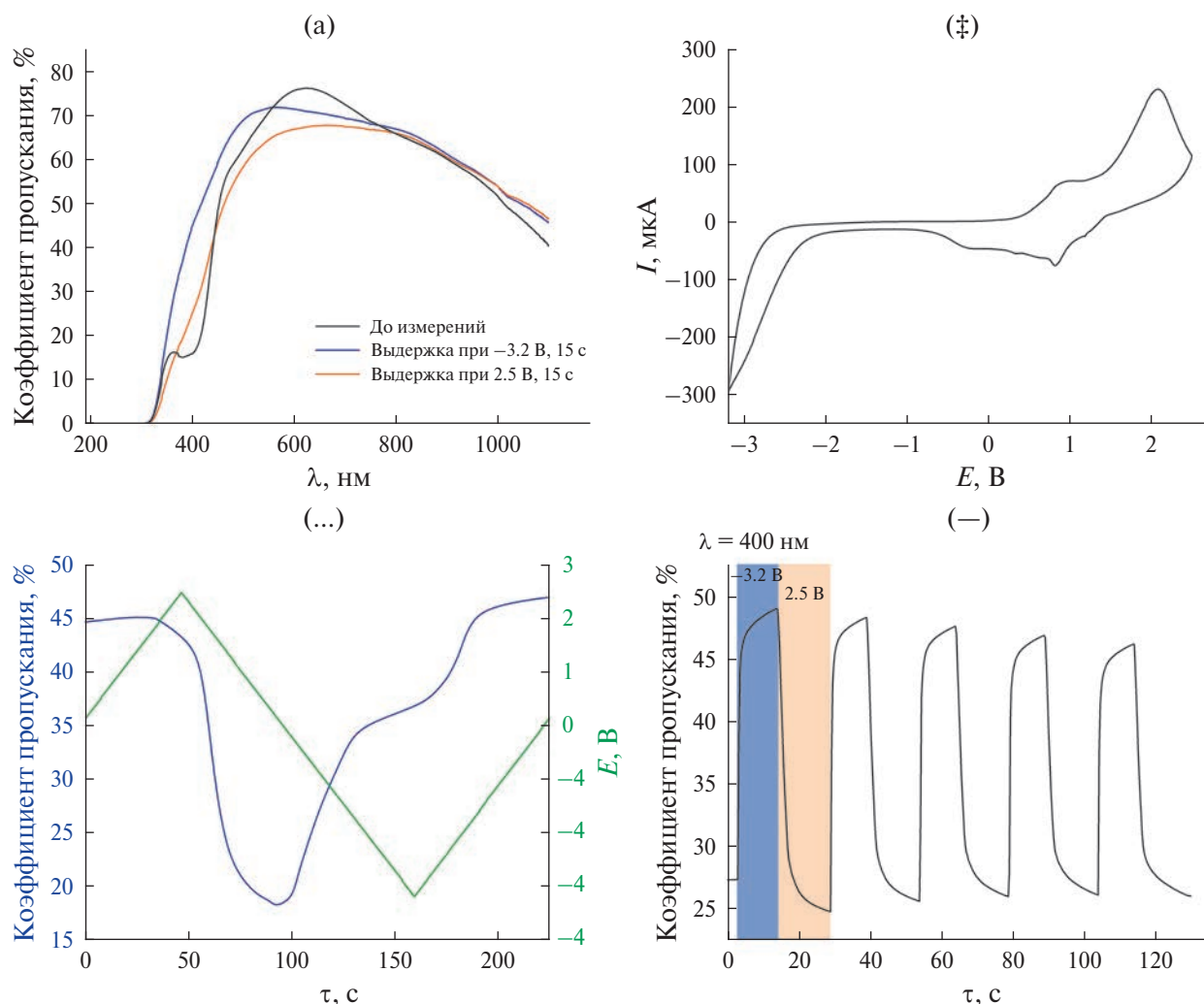


Рис. 5. Результаты измерения электрохромных свойств пленки V_2O_5 : а – спектры пропускания ячейки в видимом и ближнем ИК-диапазонах до начала измерений и после 15 с выдержки при различных значениях потенциала; б – ЦВА, записанная со скоростью изменения потенциала 50 мВ/с; в – изменение коэффициента пропускания электрохромной ячейки на основе пленки V_2O_5 при длине волны 400 нм и развертка потенциала во время записи ЦВА; г – изменение коэффициента пропускания ячейки при длине волны 400 нм и выдержке в течение 15 с при 2.5 В и 10 с при -3.2 В

становления при постоянных потенциалах (рис. 5 г).

На циклической вольтамперограмме (рис. 5б) виден ряд пиков как на катодной ветви, так и на анодной. Чтобы понять, какие из них соответствуют процессам окрашивания и обесцвечивания материала, параллельно ЦВА производилась запись изменения коэффициента пропускания пленки на длине волны 400 нм (рис. 5в). Таким образом, можно заметить, что окрашивание начинается на анодной ветви при 1.84 В и завершается только на катодной ветви при снижении потенциала до 0.12 В. Вероятно, именно пик с максимумом при 2.08 В относится к окисле-

нию V^{4+} до V^{5+} . Обесцвечивание протекает в два этапа: первый начинается на катодной ветви при потенциале -0.11 В и замедляется, выходя на плато около -1.9 В. Второй этап обесцвечивания инициируется около максимального отрицательного потенциала (-3 В) и начинает выходить на плато на анодной ветви потенциала при достижении примерно -1 В. Вероятно, первый этап обесцвечивания связан с восстановлением доли V^{5+} до V^{4+} с формированием некой устойчивой промежуточной фазы (широкий пик с максимумом около -0.2 В), после чего на втором этапе (пик, нарастающий и не достигающий максимума при -3.2 В) происходит дальнейшее восстановление большего количества V^{5+} до V^{4+} .

Опираясь на полученные данные, мы провели расчет эффективности окрашивания материала по следующей формуле:

$$\eta = \frac{\lg \left(\frac{T_{\text{обесцв}}}{T_{\text{окр}}} \right)}{Q}, \quad (2)$$

где η — эффективность окрашивания, $T_{\text{обесцв}}$ — коэффициент пропускания на длине волны 400 нм в обесцвеченном состоянии, $T_{\text{окр}}$ — коэффициент пропускания на длине волны 400 нм в окрашенном состоянии, Q — плотность заряда (величина внедренного в пленку заряда, деленная на единицу площади). В итоге эффективность окрашивания в нашем случае составила 65.25 см²/Кл, что превосходит многие другие электрохромные материалы на основе пентаоксида ванадия. Например, в работе [44] эффективность окрашивания составляет 51.7 см²/Кл, а в работе [45] — 4.2 см²/Кл. Такое значение эффективности окрашивания в совокупности с кинетическими параметрами процессов окрашивания/обесцвечивания и значением оптического контраста позволяет сделать вывод о перспективности полученного нами материала для применения в электрохромных устройствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс формирования пленки на основе пентаоксида ванадия методом вращения подложки с использованием бутоксиацетил-ацетоната ванадила в качестве прекурсора. При помощи методов ИК-спектроскопии отражения и КР-спектроскопии установлено, что материал образован из V₂O₅ с высоким содержанием ионов V⁴⁺ и небольшим количеством примесной фазы V₇O₁₆, являющейся промежуточной между VO₂ и V₂O₅. Пленка, по данным РЭМ и АСМ, обладает островковой структурой, причем выделяются два типа оксидных кластеров: случайной формы протяженностью порядка 2–4 мкм (0.5–1.5 мкм в поперечном сечении) и вытянутых, напоминающих волокна или стержни. Длина островков последнего типа варьируется в диапазоне 0.7–1.7 мкм, а ширина достигает 250 нм. Полученная пленка проявляет анодные электрохромные свойства и становится прозрачнее при восстановлении. Оптический контраст при длине волны 400 нм достигает 30%, а эффек-

тивность окрашивания равна 65.26 см²/Кл. Время обесцвечивания составляет 3.9 с, а окрашивания — 8.1 с. Таким образом, получен материал, проявляющий значительный анодный электрохромизм и перспективный для дальнейшего исследования и применения в электрохромных устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01249), <https://rscf.ru/project/23-73-01249/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granqvist C.G.* // *Thin Solid Films*. 2014. V. 564. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
2. *Mortimer R.J.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
3. *Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R.* // *Displays*. 2006. V. 27. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
4. *Gu C., Jia A.B., Zhang Y.M. et al.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 18. P. 14679. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
5. *Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V. 161. P. 419.
6. *Tong Z.Q., Lv H.M., Zhao J.P. et al.* // *Chin. J. Polymer Sci. (Engl. Ed.)*. 2014. V. 32. № 8. P. 1040. <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1483-0>
7. *Zhang Q., Xin B., Linc L.* // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 651. P. 77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.651.77>
8. *Striepe L., Baumgartner T.* // *Chem. A Eur. J.* 2017. V. 23. № 67. P. 16924. <https://doi.org/10.1002/chem.201703348>
9. *Shah K.W., Wang S.X., Soo D.X.Y. et al.* // *Polymers (Basel)*. 2019. V. 11. № 11. P. 1839. <https://doi.org/10.3390/polym11111839>
10. *Lu H.C., Kao S.Y., Chang T.H. et al.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2016. V. 147. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.044>
11. *Assis L.M.N., Leones R., Kanicki J. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 777. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.007>

12. Costa C., Pinheiro C., Henriques I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 3. P. 1330. <https://doi.org/10.1021/am201606m>
13. Costa C., Pinheiro C., Henriques I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 10. P. 5266. <https://doi.org/10.1021/am301213b>
14. Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A. et al. // J. Mater. Chem. C Mater. 2014. V. 2. № 42. P. 8854. <https://doi.org/10.1039/c4tc01123f>
15. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 22. P. 6408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.047>
16. Zilberberg K., Trost S., Meyer J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 24. P. 4776. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101402>
17. Chen C.P., Chen Y.D., Chuang S.C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 33. P. 3859. <https://doi.org/10.1002/adma.201102142>
18. Gorobtsov F.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1094. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070105>
19. Liu Q., Li Z.F., Liu Y. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms7127>
20. Matamura Y., Ikenoue T., Miyake M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111287. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111287>
21. Gorobtsov P.Yu., Mokrushin A.S., Simonenko T. L. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 21. P. 7837. <https://doi.org/10.3390/ma15217837>
22. Gorobtsov P.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Colloids Interfaces. 2023. V. 7. № 1. <https://doi.org/10.3390/colloids7010020>
23. Clauws P., Broeckx J., Vennik J. // Phys. Status Solidi (B). 1985. V. 131. № 2. P. 459. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221310207>
24. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al. // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. P. 267.
25. Bodurov G., Ivanova T., Abrashev M. et al. // Phys. Procedia. Elsevier. 2013. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.054>
26. Vedeau N., Cozar O., Stanescu R. et al. // J. Mol. Struct. 2013. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.078>
27. Abello L., Husson E., Repelin Y. et al. // Vibrational spectra and valence force field of crystalline. 1983. V. 5.
28. Zhou B., He D. // J. Raman Spectroscopy. 2008. V. 39. № 10. P. 1475. <https://doi.org/10.1002/jrs.2025>
29. Baddour-Hadjean R., Marzouk A., Pereira-Ramos J.P. // J. Raman Spectroscopy. 2012. V. 43. № 1. P. 153. <https://doi.org/10.1002/jrs.2984>
30. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>
31. Schilbe P. // Physica B. 2002. V. 316–317. P. 600.
32. Ji Y., Zhang Y., Gao M. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. <https://doi.org/10.1038/srep04854>
33. Huotari J., Lappalainen J., Eriksson J. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 675. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.116>
34. Shvets P., Dikaya O., Maksimova K. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2019. V. 50. № 8. P. 1226. <https://doi.org/10.1002/jrs.5616>
35. Vernardou D. // Coatings. 2017. V. 7. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.3390/coatings7020024>
36. Iida Y., Kaneko Y., Kanno Y. // J. Mater. Process Technol. 2008. V. 197. № 1–3. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.032>
37. Tong Z., Hao J., Zhang K. et al. // J. Mater. Chem. C Mater. 2014. V. 2. № 18. P. 3651. <https://doi.org/10.1039/c3tc32417f>
38. Cholant C.M., Westphal T.M., Balboni R.D.C. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. № 5. P. 1509. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3491-1>
39. Patil C.E., Tarwal N.L., Jadhav P.R. et al. // Curr. Appl. Phys. 2014. V. 14. № 3. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.014>
40. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134743>
41. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09018>
42. Mjeiri I., Gaudon M., Rougier A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. 2018. V. 198. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010>
43. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 6. P. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.001>
44. Sajitha S., Aparna U., Deb B. // Adv. Mater. Int. 2019. V. 6. № 21. P. 1. <https://doi.org/10.1002/admi.201901038>
45. Surca A.K., Dražić G., Mihelčič M. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 96. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.017>

ELECTROCHROMIC PROPERTIES AND PREPARATION OF THIN V_2O_5 FILMS USING HETEROLIGAND COMPLEXES OF VANADYL

P. Y. Gorobtsov^{a,*}, N. P. Simonenko^a, T. L. Simonenko^a, E.P. Simonenko^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: phigoros@gmail.com*

Microstructural features, phase composition, and electrochromic properties of V_2O_5 film formed by spin-coating using vanadyl alkoxoacetylacetonate as a precursor have been studied. The obtained material possesses a significant amount of V^{4+} ions, which is indicated both by the presence of the corresponding modes on the Raman spectra and the presence of the V_7O_{16} phase. As a result, the material exhibits anodic electrochromism — it colors upon oxidation, changing color from pale blue to a much less transparent orange-yellow. The optical contrast can reach 30% at a wavelength of 400 nm, and the coloration efficiency is 65.26 cm²/C. The results of the study clearly demonstrate the promising application of materials based on V_2O_5 , obtained using heteroligand hydrolytically active vanadyl complexes, as functional components of devices that provide a change in optical properties when an electrical voltage is applied.

Keywords: vanadium oxide, vanadium pentoxide, electrochromism, alkoxoacetylacetonate, electrochromic materials