

Том 69, Номер 2

Февраль 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 2, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Получение материалов на основе гексаферрита стронция методом растворного горения: воздействие возникающих в прекурсорах зарядов и внешнего магнитного поля

А. А. Остроушко, И. Д. Гагарин, Е. В. Кудюков, Т. Ю. Жуланова, А. Е. Пермькова, О. В. Русских 143

Влияние сверхстехиометрических количеств натрия и фосфора на фазовый состав и ионную проводимость силикофосфатов циркония и натрия (NASICON)

Д. Н. Грищенко, А. Б. Подгорбунский, М. А. Медков 155

Синтез и легирование сульфида цинка в гомогенной системе на основе додекана, его идентификация и оптические свойства

М. А. Зарудских, Е. Г. Ильина, А. С. Манкевич, В. П. Смагин 166

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Твердые растворы галовисмутатов пиридиния

П. А. Буйкин, А. С. Жаворонков, А. Б. Илюхин, В. Ю. Котов 177

Фторооксалатоуранилаты щелочных металлов: строение и некоторые свойства

В. Н. Серезжин, М. С. Григорьев, М. В. Сукачева, В. Ю. Лосев, Л. Б. Серезжина 183

Комплексы цинка(II) с производными тиадиазолов—1,3,4

К. Ш. Хусенов, Б. Б. Умаров, К. К. Тургунов, О. Ж. Бахронова, Т. Б. Алиев, Б. Т. Ибрагимов 193

Комплексы меди(II) с моно- и дважды восстановленными формами 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона

*О. Ю. Трофимова, А. В. Малеева, М. В. Арсеньев, Т. Н. Кочерова, А. В. Черкасов,
И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов* 203

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Применение метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для количественной оценки химического состава магматических горных пород

Е. Н. Печёнкина, В. А. Кренёв, С. В. Фомичёв, Д. Ф. Кондаков, Е. И. Бербекова, А. А. Михайлов 213

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимодействие железа(III) с янтарной кислотой и некоторыми аминокислотами

Н. А. Скорик, О. А. Васильева, А. П. Лакеев 219

Экстракция актинидов и лантанидов(III) из азотнокислых растворов смесями 1,5-N,N'-бис[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентана и новой несимметричной фосфониево-имидазольной ионной жидкости

А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Е. В. Шарова, О. И. Артюшин 229

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Извлечение ионов Pb^{2+} алюмосиликатами натрия, синтезированными из соломы риса

А. Н. Холомейдик, А. Е. Панасенко

238

Синтез наночастиц оксида меди(II) методом анионообменного осаждения и получение стабильных гидрозолей на их основе

А. Ю. Павликов, С. В. Сайкова, А. С. Самойло, Д. В. Карпов, С. А. Новикова

245

Оптимизация условий получения феррита никеля для создания магнитных композитных фотокатализаторов

Д. И. Немкова, С. В. Сайкова, А. Е. Кроликов, Е. В. Пикурова, А. С. Самойло

258

НЕКРОЛОГ. О научном наследии В. П. Данилова

Е. А. Фролова, И. А. Кириленко, Д. Ф. Кондаков

268

УДК 544.032+544.034:[54.31+54.052]

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ: ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРЕКУРСОРАХ ЗАРЯДОВ И ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2024 г. А. А. Остроушко^{а, *}, И. Д. Гагарин^а, Е. В. Кудюков^а,
Т. Ю. Жуланова^а, А. Е. Пермязова^а, О. В. Русских^а

^аУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Установлено образование электрических зарядов в ходе горения нитрат-органических прекурсоров при синтезе сложнооксидных материалов на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в том числе допированного ионами лантана и кобальта. Прекурсоры включали поливиниловый спирт или глицин. Показано, что интенсивность генерирования зарядов ниже для прекурсоров, содержащих большее количество органического компонента. Получены данные о магнитных характеристиках образцов (намагниченность, коэрцитивная сила). Воздействие внешнего магнитного поля при синтезе гексаферритов существенно влияет на коэрцитивную силу образцов, что позволяет повысить ее значения за счет образования протяженных ансамблей наночастиц. При этом более эффективным является воздействие на образцы с относительно невысоким уровнем генерирования зарядов. Проанализировано соотношение факторов, влияющих на формирование протяженных агрегатов. Максимальной коэрцитивной силой обладают образцы $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$. Одним из способов повышения коэрцитивной силы является двухступенчатая термомагнитная обработка, включающая низкотемпературную стадию. При горении прекурсоров с глицином обнаружено формирование разветвленных протяженных структур на макро- и микроуровне.

Ключевые слова: гексаферрит стронция, синтез, реакции горения, нитрат-органические прекурсоры, генерирование зарядов, магнитные характеристики, влияние внешнего поля, протяженные структуры

DOI: 10.31857/S0044457X24020013 EDN: ZIOKGY

ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые в различных областях техники и в быту материалы на основе гексаферритов со структурой типа магнетоплюмбита в ряде случаев получают с использованием в качестве исходных реагентов солевых форм, наиболее часто — нитратов соответствующих металлов [1]. Методы синтеза гексаферритов, к которым относятся сложные оксиды, содержащие барий, стронций, различные допирующие добавки, а также других материалов, обладающих магнитными свойствами, включают соосаждение, гидротермальные процессы и др. [2–5]. Синтез проводят и под воздействием магнитного поля [6]. Одним из распространенных методов получения гексаферритов и других типов сложных оксидов является Solution Combustion Synthesis [7–20] (горение нитрат-органических прекурсоров). Этот метод позволяет изготавливать наноразмерные порошки различных оксидных магнитных материалов, которые применяются не только в электронной технике и катализе, но и в биомеди-

цинской промышленности в качестве носителей биологически активных веществ, компонентов бактерицидных сред, контрастных препаратов для диагностики. На базе наноструктурированных ферритовых материалов получают магнитореологические жидкости, в которых под воздействием внешнего магнитного поля возникают агрегаты частиц.

Как показывают исследования в области синтеза сложнооксидных материалов, при горении прекурсоров в них могут возникать электрические заряды высокой плотности [21–24] за счет уноса в газовую среду заряженных (ионизированных) молекулярных группировок. К таким частицам относятся ионизированные молекулы воды, ассоциированные с дополнительным электроном, карбонатоподобные группировки [25, 26]. В таком случае прекурсор приобретает противоположный положительный заряд [21–24, 27]. Если в газовую среду уносятся преимущественно молекулы оксида азота NO, то формируется отрицательный заряд прекурсора [21–24, 27, 28], так как молекулы оксида азота достаточно

легко ионизируются, образуя NO^+ , отдавая электрон частицам прекурсора. Для создания вполне ощутимых зарядов достаточно возникновения одной ионизированной частицы на 10^5 – 10^6 выделяющихся молекул газообразных продуктов горения [27]. Исследования процессов синтеза сложных оксидов в реакциях горения [21, 23] указывают на возможность управления интенсивностью генерирования зарядов за счет выбора органического компонента прекурсоров, что связано с составом выделяющихся газов, наличием в них ионизированных молекулярных частиц, их количеством и природой. Так, в частности, использование поливинилового спирта приводит к значительно более интенсивному генерированию зарядов по сравнению с глицином [21]. При этом изменение соотношения органической и нитратной составляющих исходной композиции также влияет на интенсивность формирования зарядов в прекурсорах [21], как и некоторые другие факторы [22]: состав окружающей газовой среды, свойства носителя прекурсора и др. В качестве критерия интенсивности генерирования зарядов используется измерение разности потенциалов земля–прекурсор, которая достигает сотен вольт. Интенсивность образования зарядов связана с лабильностью степени окисления переходных металлов в составе получаемого сложного оксида [22], на нее также влияют внешние поля [21–23]. Так, переменное электромагнитное поле облегчает эмиссию электронов образующимися в ходе горения наночастицами и смещает разность потенциалов земля–прекурсор в положительную сторону. Таким образом, процесс генерирования зарядов представляется управляемым, в том числе за счет выбора состава прекурсоров с различной степенью генерирования зарядов.

При синтезе в реакциях горения гексаферритов имеются все предпосылки для возникновения зарядов, что необходимо исследовать экспериментально. Наряду с этим представляет интерес изучение влияния внешнего магнитного поля на свойства синтезируемых материалов с учетом генерирования зарядов в прекурсорах.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей совместного влияния на формирование и магнитные характеристики материалов на основе гексаферрита стронция со структурой магнетоплюмбита, воздействия внешнего магнитного поля и процессов генерирования зарядов при синтезе в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом растворного горения были синтезированы сложнооксидные материалы на основе гексаферрита стронция состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$. Для приготовления нитрат-органических прекурсоров применяли следующие неорганические вещества квалификации не ниже “ч. д. а.”: нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; нитрат железа(III) нонагидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; нитрат лантана(III) гексагидрат $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; нитрат кобальта(II) гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве органических компонентов использовали поливиниловый спирт (ПВС) среднемoleкулярный с вязкостью 4%-ного водного раствора при комнатной температуре 11 сПз и содержанием остаточных ацетатных групп не более 2%; поливинилпирролидон (ПВП) производства Sigma-Aldrich, CAS 9003-39-8; глицин квалификации “х. ч.”.

Для приготовления прекурсоров отдельно готовили два рабочих раствора в дистиллированной воде, содержащих нитраты соответствующих металлов и органический компонент. Растворы полимерных компонентов (концентрация ПВС или ПВП 5 или 10 мас. % соответственно) готовили при нагревании на водяной бане. При смешивании двух растворов количественные пропорции задавали в соответствии со стехиометрией реакции горения нитратов с образованием в качестве газообразных продуктов азота, диоксида углерода и воды [29]. Полученный рабочий раствор разливали на инертные подложки, в дальнейшем испарение воды (сушка) происходило при комнатной температуре, данный процесс занимал до 7 сут, в результате чего были получены прекурсоры в виде пленок, содержащие стехиометрическое количество органического компонента ($\phi = 1$) или его двукратный избыток ($\phi = 2$). Сжигание прекурсоров проводили в фарфоровых чашках с использованием спиртовки для инициации процесса горения. Состав газообразных продуктов горения, в частности концентрацию оксида азота NO и монооксида углерода CO , определяли на газовом анализаторе Testo 350 XL (Testo, Германия).

Для изучения процесса генерирования зарядов в ходе горения прекурсоров в композицию вводили электрод из инертного материала, связанный с металлическим экраном, на котором проводили измерения разности потенциалов земля–прекурсор с использованием измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (МНИПИ, Республика Беларусь). Калибровку осуществляли по источнику постоянного тока Б5-46 (Приборэлектро, Российская Федерация).

Окончательную термообработку полученных порошков проводили в одну или две стадии. Одностадийный отжиг осуществляли при температуре 650°C в течение 48 ч. При двустадийной термообработке порошки вначале отжигали в течение 48 ч, выбирая температуру в интервале от 250 до 500°C с шагом 50°C, а затем при 900°C в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку рентгенограмм проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.04° и выдержкой 1 с в точке. Идентификацию фаз осуществляли при помощи программных пакетов Fpeak и MATCH! Электронно-микроскопические исследования проводили на рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия). Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, AURIGA series, Version 3.7. Гранулометрический состав полученных порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе дисперсности SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Измерения гистерезисных характеристик (намагниченность насыщения и коэрцитивная сила) компактизированных образцов проводили на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 7407 (Lake Shore Cryotronics, США). Для получения компактов исследуемые порошки подвергали давлению 4 т на 1 см^2 с помощью гидравлического пресса PLG20 (ЛабТулс, Российская Федерация).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты позволили установить, что в процессе горения прекурсоров, содержащих ПВС, и синтеза гексаферрита стронция

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ происходит ощутимое генерирование электрических зарядов. Результаты измерения разности потенциалов земля–прекурсор приведены в табл. 1. Как в случае базового состава, так и при введении допантов в подрешетки железа и стронция или в обе позиции одновременно наблюдали тенденцию к снижению интенсивности генерирования зарядов с увеличением относительного количества ПВС в исходной композиции. Для образцов, синтезированных из прекурсоров, содержащих глицин, генерирование зарядов не носит интенсивного характера. Хотя можно отметить, что при увеличении количества глицина в композиции происходит некоторое снижение положительных зарядов и даже смещение в область отрицательных значений разности потенциалов земля–прекурсор. Помимо прочего, это объясняется общим увеличением содержания азота в прекурсоре и возрастанием количества выделяющегося при горении оксида азота NO. Концентрация оксида азота в газах горения составляла 2800 ppm при $\phi = 1$ и уже 3400 ppm при $\phi = 2$. Для сравнения у прекурсоров с ПВС и $\phi = 1$ эта величина не превышала 100 ppm. На основании сказанного выше прекурсоры можно условно разделить на две группы с малой и относительно высокой интенсивностью генерирования зарядов, возникающих в процессе их горения.

Несмотря на способность ионов железа достаточно легко изменять степень окисления в нитрат-органических композициях [29], уровень генерирования зарядов в сходных системах с ПВС ниже, чем при синтезе таких сложных оксидов, как манганит лантана [21, 22]. Этот аспект, по-видимому, можно объяснить, по крайней мере частично, следующими факторами. Получаемые в ходе горения порошки

Таблица 1. Генерируемые в ходе горения нитрат-органических прекурсоров заряды (разность потенциалов земля–прекурсор)

№	Состав сложного оксида	Органический компонент	ϕ	$dU_{\text{max}}, \text{ В}$
1	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	ПВС	1	53
2	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	ПВС	2	4
3	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Глицин	1	3
4	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Глицин	2	0
5	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	ПВС	1	69
6	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	ПВС	2	6
7	$\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	ПВС	1	54
8	$\text{SrFe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	ПВС	2	11
9	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	ПВС	1	17
10	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	ПВС	2	11
11	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	Глицин	1	6
12	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$	Глицин	2	–4

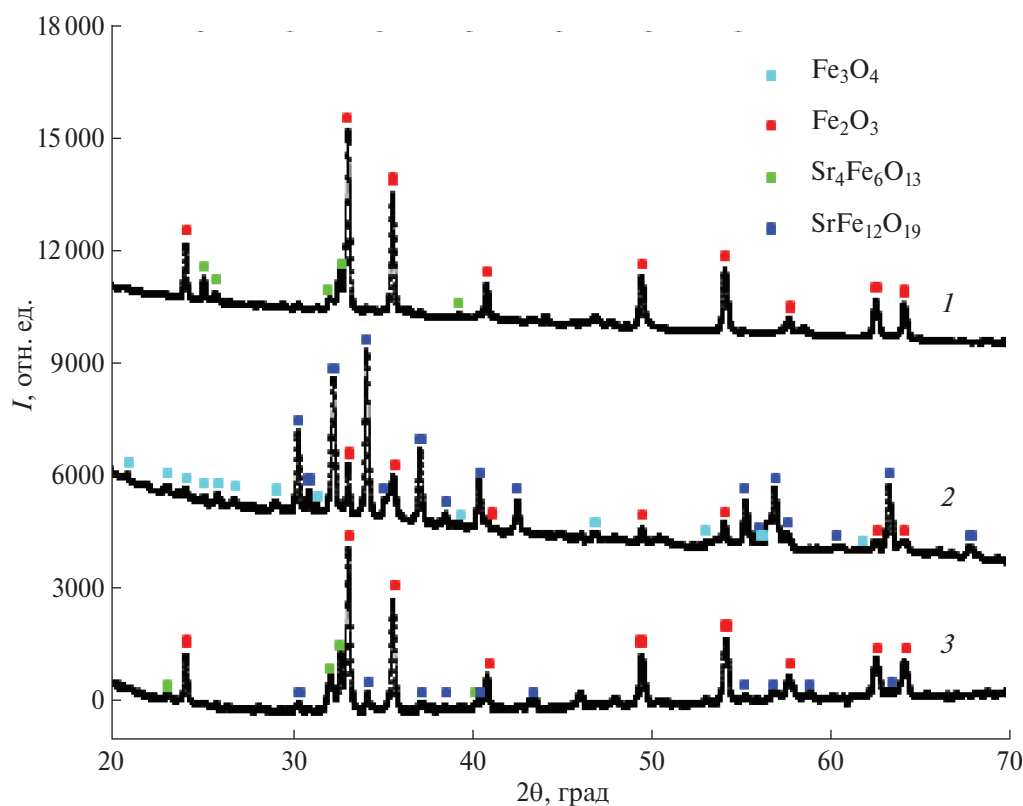


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов валового состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (термическая обработка при 650°C в течение 48 ч), полученных из нитрат-органических прекурсоров следующего состава ($\varphi = 1$): 1 — ПВП; 2 — ПВС; 3 — глицин.

гексаферрита, а также промежуточные соединения, такие как магнетит или маггемит, имеют относительно высокую температуру Кюри. Поэтому они могут обладать магнитными свойствами практически уже в ходе горения. Существует так называемый магнитно-газоселективный эффект или аналогичное явление в жидких средах [30–34], который проявляется в выталкивании диамагнитных молекул (азот и др.) из магнитного поля, создаваемого твердой фазой, и удерживании парамагнитных молекул (например, кислорода). Обнаружено, что при синтезе гексаферритов главным образом генерируются заряды положительного знака за счет удаления молекулярных группировок, ионизированных эмитируемыми электронами. К таковым относятся парамагнитные группировки типа H_2O^- , CO_3^- [25–27]. Удаление подобных отрицательно заряженных частиц затрудняется, что и приводит к наблюдаемому снижению уровня зарядов. Кроме того, следует ожидать облегчения выноса из зоны горения ионизированных диамагнитных частиц типа NO^+ , который способствует снижению значения положительных зарядов в прекурсорах и переходу их в отрицательную область. При этом и сама молекула оксида азота NO относится к диамагнитным. Аналогичным образом должно действовать и прикладываемое внешнее

магнитное поле. Эксперименты с измерением генерируемой разности потенциалов земля–прекурсор, проведенные в постоянном магнитном поле напряженностью 3 кЭ и в его отсутствие, показали, что положительные значения dU (табл. 1) при синтезе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ действительно переходят в отрицательную область. Интересно, что для обоих типов прекурсоров (с ПВС и глицином) величина dU в поле составляет порядка -8 – -10 В, т.е. детерминирована именно его наличием.

Хорошо известно, что характеристики материалов, обладающих магнитными свойствами, чувствительны к размеру и морфологии частиц, характеру их агрегирования, фазовому составу и другим факторам, связанным с формированием этих материалов. При использовании метода растворного горения возможно варьирование температуры, развивающейся в прекурсорах, различающихся по своему составу (природа органического компонента и его количество). Это может приводить, например, к различию размеров частиц, фазового состава, которое чаще нивелируется в ходе дальнейшей термообработки материалов при более высоких температурах. Тем не менее предыстория получаемых материалов существенно влияет на их конечные свой-

Таблица 2. Магнитные характеристики полученных образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

№*	M_S (77 K), Гс см ³ /г	M_S (300 K), Гс см ³ /г	M_R (77 K), Гс см ³ /г	M_R (300 K), Гс см ³ /г	M_R/M_S (77 K)	M_R/M_S (300 K)	H_c (77 K), Э	H_c (300 K), Э
1	63.0	45.8	33.8	24.6	0.53	0.53	5070	5520
2	70.9	50.3	38.6	27.5	0.54	0.55	4190	4800
3	77.4	54.9	42.3	30.2	0.55	0.55	4640	5230
4	92.4	66.0	49.0	35.0	0.53	0.53	5130	5700

*Синтез в системе с глицином (1 — $\phi = 1$; 2 — $\phi = 2$), с ПВС (3 — $\phi = 1$; 4 — $\phi = 2$).

ства, в том числе и воздействие генерируемых зарядов, внешнего магнитного поля. В настоящей работе с учетом многофакторной зависимости магнитных свойств предпринята попытка установить направленность влияния двух последних факторов как на эволюцию материалов и их свойств, так и на конечный результат синтеза. При этом наиболее четко закономерности прослеживаются в тех случаях, когда близкими являются размеры частиц образцов и их фазовый состав, тогда как суперпозиция воздействия генерируемых зарядов и внешнего поля максимально влияет, например, на текстуру (характер агрегирования) материала.

Подтверждением наличия фазы гексаферрита, образовавшейся в ходе горения прекурсоров с ПВС, служат результаты анализа рентгеновских дифрактограмм (рис. 1). После отжига образцов в течение 48 ч при 650°C фаза гексаферрита представляется в достаточной мере сформированной. Этот факт говорит о продуктивности выбранных условий синтеза, позволивших при невысокой температуре термообработки получить необходимый продукт синтеза. В качестве примесных (промежуточных) фаз в образцах для синтеза гексаферрита помимо Fe_2O_3 и Fe_3O_4 наблюдали также и $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$. В более сложной системе гексаферрита стронция, допированного лантаном и кобальтом, на дифрактограммах также присутствовали дополнительные рефлексы, которые можно отнести к таким сложным оксидам, как LaFeO_3 , и твердым растворам на его основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm y}$ и CoFe_2O_4 в зависимости от состава исходного прекурсора. Кроме того, возможно существование в полученных продуктах сложнородных фаз, содержащих стронций и кобальт. Имеются рефлексы, которые могут быть отнесены, в частности, к соединению $\text{SrCoO}_{2.29}$, описываемому в картотеке базы данных “MATCH!”. Наличие значительного количества оксида железа и возникновение промежуточных фаз ферритов понятно, учитывая крайнее положение состава гексаферрита на фазовой диаграмме оксид железа—оксид стронция, где имеются ферриты разного состава [35]. Магнитные гистерезисные характеристики полученных образцов после отжига в течение 48 ч при 650°C приведены в табл. 2.

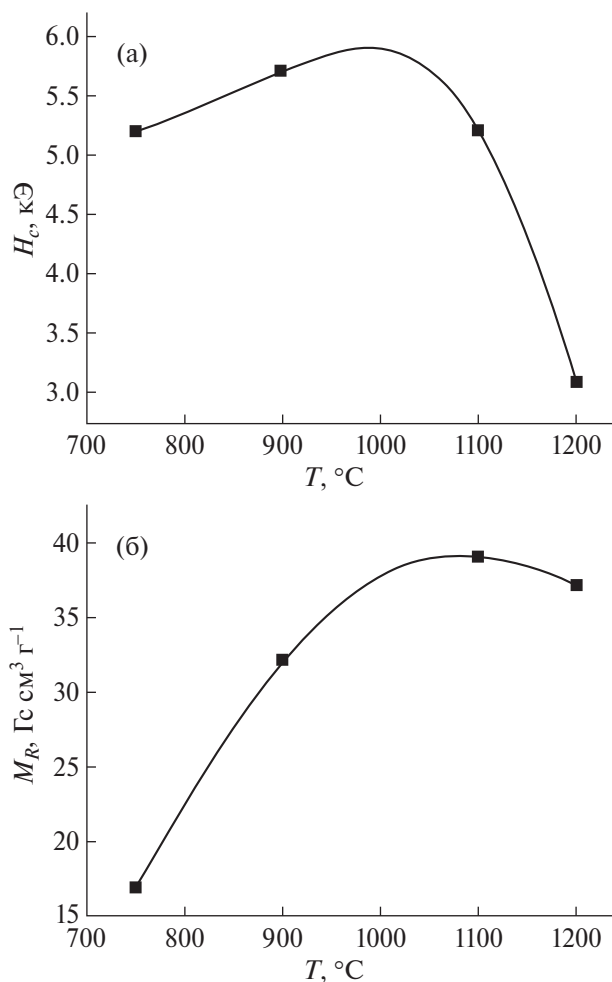


Рис. 2. Значения коэрцитивной силы H_c (а) и остаточной удельной намагниченности M_R (б) для образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при разной температуре отжига.

зисные характеристики полученных образцов после отжига в течение 48 ч при 650°C приведены в табл. 2.

Учитывая возможность частичного получения гексаферрита непосредственно в реакциях горения прекурсоров и дальнейшего формирования его структуры при отжиге, можно попытаться найти рациональные приемы воздействия на эти процессы. Рассмотрим полученные результаты, связанные с влиянием внешнего магнитного поля на форми-

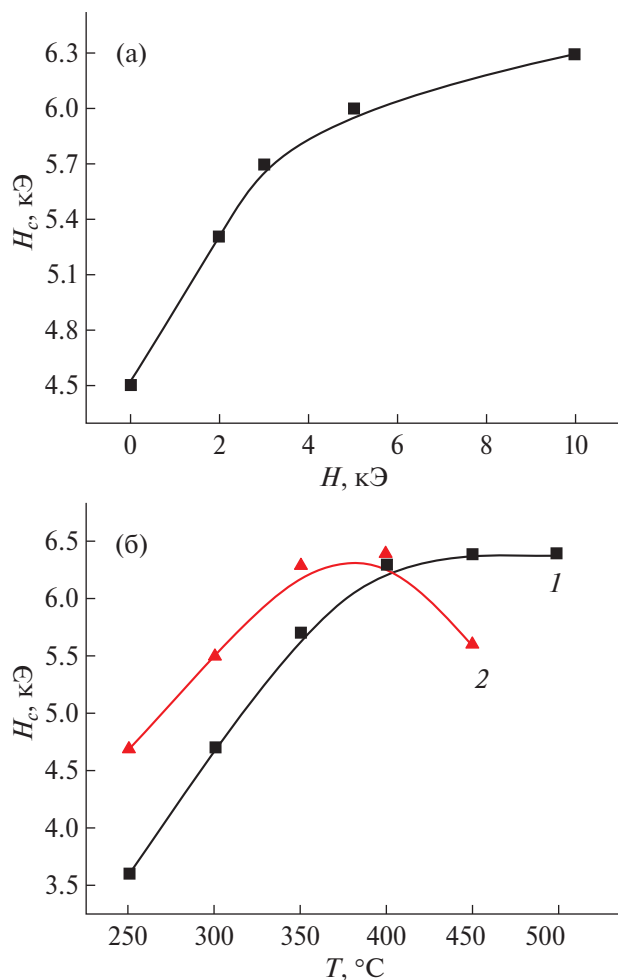


Рис. 3. Коэрцитивная сила образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от приложенного магнитного поля (а) и температуры промежуточного отжига (б) при напряженности поля 3 (1) и 10 кЭ (2).

рование магнитных характеристик гексаферритов. Для удобства рассмотрим систему нитраты–поливиниловый спирт с разным соотношением компонентов, поскольку условия синтеза, включая состав выделяющихся газов, для них близки. При этом генерируемые заряды существенно отличаются.

Проведение различных стадий термообработки порошков, полученных в реакциях горения, в постоянном магнитном поле напряженностью до 10 кЭ оказывало довольно слабое влияние на максимальные значения намагниченности полученных образцов, это видно после проведения одностадийного отжига материалов (рис. 2). По-видимому, магнитная структура отдельных частиц гексаферрита формируется достаточным образом для получения максимальных значений намагниченности уже при обычной термообработке без поля. Измеренные параметры близки к достигнутым в ходе термообработки в течение 48 ч при 650°C. Однако на значе-

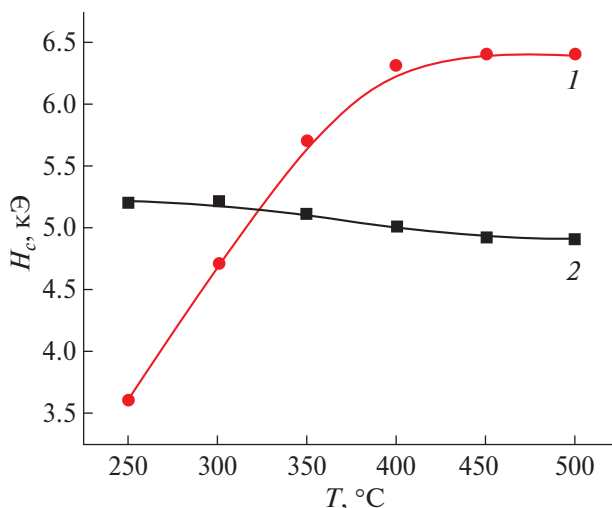


Рис. 4. Коэрцитивная сила образцов, синтезированных при разном количестве ПВС ($\phi = 1$ — кривая 1; $\phi = 2$ — кривая 2).

ние коэрцитивной силы использование при термообработке магнитного поля оказывало существенное воздействие. В ходе исследований была применена двухступенчатая термообработка, при этом первую (низкотемпературную) обработку осуществляли при температуре в интервале 250–500°C, а вторую — при 900°C (4 ч). Температура 900°C была выбрана исходя из достижения при ней максимальной коэрцитивной силы в ходе одностадийного отжига. На рис. 3 приведены ясно видимые зависимости коэрцитивной силы образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (синтез при $\phi = 1$) от напряженности приложенного поля (температура первого отжига 400°C) и от температуры для значений напряженности поля 3 и 10 кЭ. Следовательно, низкотемпературная стадия термообработки при приложении магнитного поля оказывает значимое положительное влияние на величину коэрцитивной силы. Видно также, что воздействие магнитного поля на коэрцитивную силу образцов оказывается более эффективным при более низких зарядах, генерируемых в ходе горения прекурсоров.

Для образцов, полученных из прекурсоров с разным количеством ПВС, имеющих различный уровень зарядов, магнитные характеристики отличаются (рис. 4).

Одной из главных причин установленного в настоящей работе влияния обработки в магнитном поле на коэрцитивную силу образцов может быть возможность образования в полученном материале протяженных ансамблей наночастиц, например цепочечных. В литературе известны примеры целенаправленного создания таких агрегатов [36]. В случае синтеза гексаферритов в реакциях горения и при их низкотемпературной термообработке необходимо

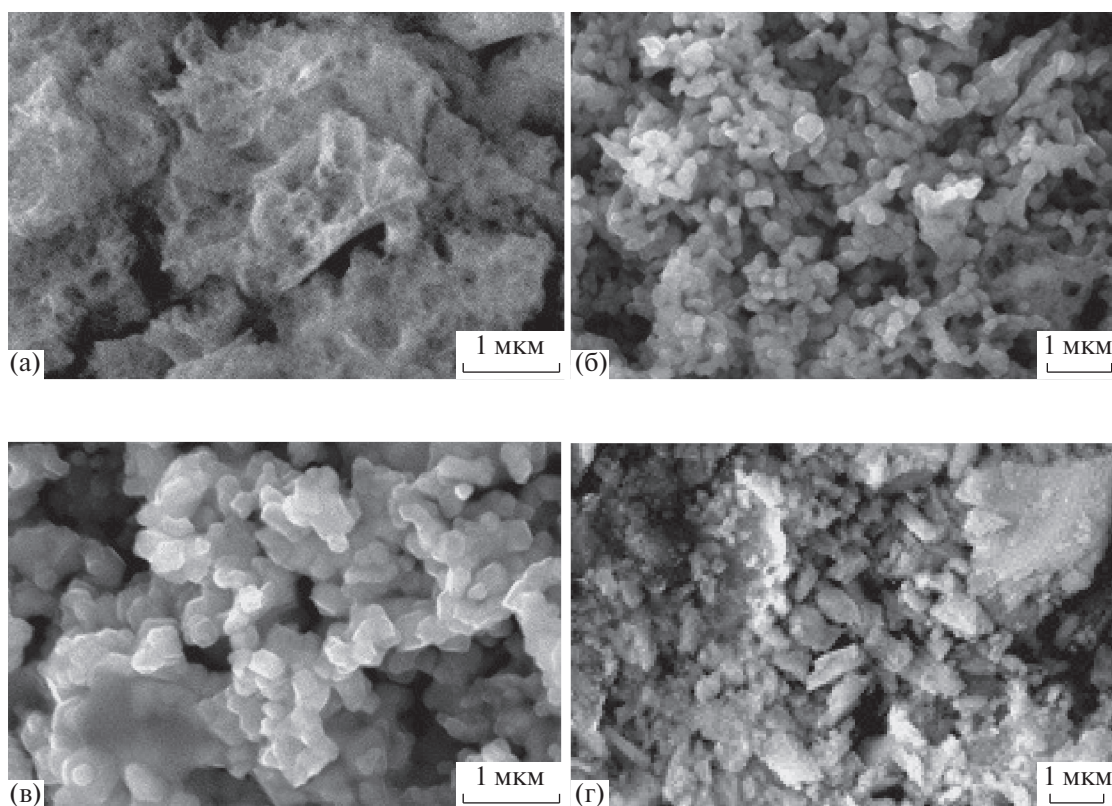


Рис. 5. Объемное агрегирование наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а), возникновение протяженных агрегатов наночастиц (б, в), в значительной мере дезагрегированные частицы (г).

учитывать сведения о генерировании зарядов в прекурсорах, которые мы изложили выше. Возникающие заряды приводят к взаимному отталкиванию наночастиц. Однако на эти частицы действуют и силы магнитного притяжения друг к другу вследствие наличия остаточной намагниченности. Важным моментом является то, что синтез и низкотемпературная обработка происходят большей частью ниже температуры Кюри гексаферрита стронция. Можно предположить, что оптимальная для формирования цепочек наночастиц суперпозиция сил притяжения и отталкивания возникает при наличии среднего по интенсивности генерирования зарядов. Слишком интенсивное образование зарядов может подавлять формирование агрегатов, а при низких зарядах будет происходить, скорее всего, объемное агрегирование. Различные варианты взаимодействия наночастиц гексаферрита стронция можно проиллюстрировать соответствующими электронными микрофотографиями (рис. 5).

Наглядно суперпозицию взаимного электростатического отталкивания и магнитного притяжения наночастиц гексаферрита можно представить при помощи схематической модели условных потенциалов взаимодействия двух таких частиц на разных расстояниях друг от друга (рис. 6). Такое представ-

ление может характеризовать способность к агрегированию частиц хотя бы на первой стадии этого процесса. Аналогичным образом выглядит упрощенная схема взаимодействия частиц феррогелей [37], оценочно потенциалы вычисляют по соответствующим уравнениям исходя из характеристик таких частиц, в том числе рассматривают и ван-дер-ваальсовы силы, хотя они в данном случае могут вносить лишь небольшой вклад в общую суперпозицию. Помимо упрощенных моделей суперпозиции сил взаимодействия частиц могут быть использованы и более сложные варианты [37–42]. Одним из важных моментов при синтезе наноразмерных сложнооксидных материалов в реакциях горения и рассмотрении их взаимодействия следует признать относительную стабильность размеров частиц, детерминированную условиями роста в протекающих реакциях [43, 44]. В полученных образцах частицы имели микронные размеры в пределах 0.25–3 мкм (рис. 5, 7), образуя агрегаты до 30 мкм, согласно результатам измерений, проведенных методом лазерной дифракции.

Схема потенциалов взаимодействия частиц при разной интенсивности генерирования зарядов также приведена на рис. 6. Полученные результирующие значения потенциалов взаимодействия частиц для

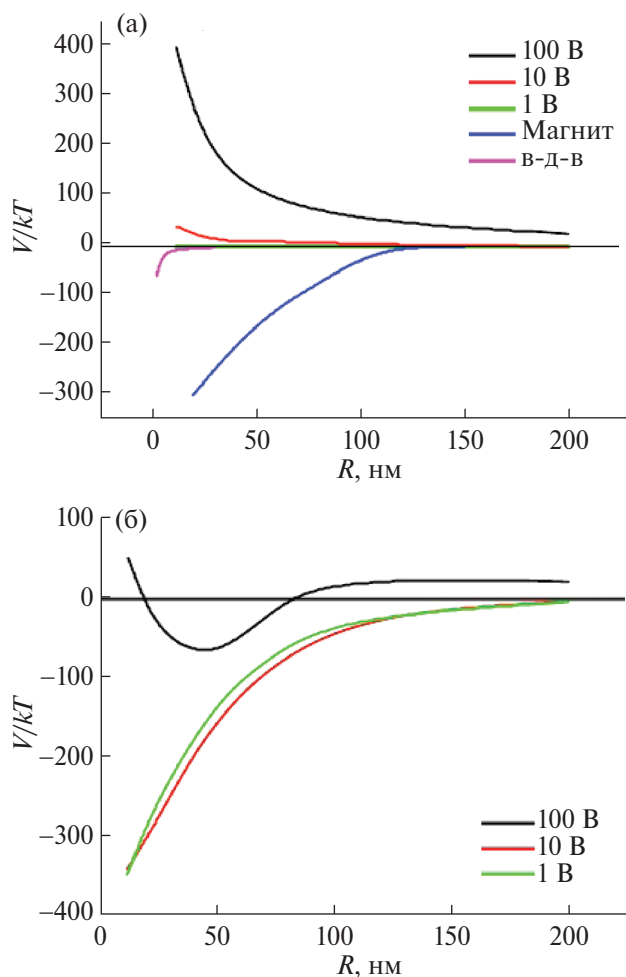


Рис. 6. Потенциалы взаимодействия наночастиц (а), кривые сверху вниз: электростатическое отталкивание при зарядах на прекурсор, эквивалентных 1, 10, 100 В соответственно; магнитное взаимодействие, ван-дер-ваальсовы силы; результирующие кривые для этих же значений зарядов (б): сверху вниз — 100, 10 и 1 В.

образцов с разной интенсивностью генерирования зарядов указывают на возможность образования протяженных агрегатов частиц при средней интенсивности. Магнитные гистерезисные характеристики образцов (табл. 2) также подтверждают вышесказанное. По крайней мере, коэрцитивная сила была более высокой для образцов с меньшей интенсивностью образования зарядов. Это наблюдалось как для образцов, полученных с ПВС (большее его содержание), так и при реализации глицин-нитратного синтеза.

Введение в состав гексаферрита стронция ионов лантана и кобальта позволило получить состав $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$, имеющий высокие значения коэрцитивной силы (табл. 3). Из данных таблицы видно, что высокотемпературная термообработка образцов приводит к снижению их коэрцитивной

Таблица 3. Магнитные характеристики образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$

Температура отжига, °С	H_c , кЭ	Остаточная намагниченность, Гс см ³ /г
1000	7.1	31.2
1100	6.7	33.1
1200	5.2	33.1
650 (48 ч)	4.8	27.0

силы, по-видимому, вследствие спекания, компактизации и утраты имевшихся цепочечных кластеров. Намагниченность насыщения при 300 К для полученных образцов достигает максимального значения 50.5 эме/г, соотношение $M_R/M_S = 0.65$. Для сравнения максимальное значение H_C для состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет 6.3 кЭ, а намагниченность при 300 К — до 55 эме/г при соотношении M_R/M_S до 0.55. Достигнутая коэрцитивная сила образцов гексаферрита, допированного ионами лантана и кобальта, выше таковой для относительно чистого гексаферрита. При этом некоторое снижение значений намагниченности, по сравнению с недопированным составом, может быть связано с введением ионов кобальта в октаэдрическую подрешетку железа структуры магнетоплюмбита.

Следует также отметить достаточно интересную тенденцию в образовании текстуры материала, обнаруженную в ходе горения прекурсоров получения гексаферрита, содержащих глицин с соотношением $\phi = 1$. При этом на макроскопическом уровне формируются протяженные разветвленные по типу ягеля агрегаты (рис. 7), которые содержат во внутренней полости (каналах) волокон помимо прочего длиномерные микро- и наноразмерные частицы. Такие частицы сохраняются при отжиге образцов, их формирование не подвержено в существенной мере влиянию магнитного поля. Образование этих форм может быть связано с возникновением в прекурсорах прочных железо-глициновых комплексов, которые, по-видимому, способны пространственно ориентироваться в растворах и в ходе пиролитического синтеза твердой фазы. С другой стороны, формированию протяженных частиц, прилегающих к внутренней части полости, может способствовать более низкий химический потенциал компонентов на ее вогнутой поверхности по сравнению с внешней выпуклой образующей “волокон”. Аналогичным образом может происходить формирование минералов. На внешней поверхности наблюдали кристаллографически оформленные частицы. Обнаруженное явление при синтезе сложнооксидных материалов заслуживает более подробного изучения.

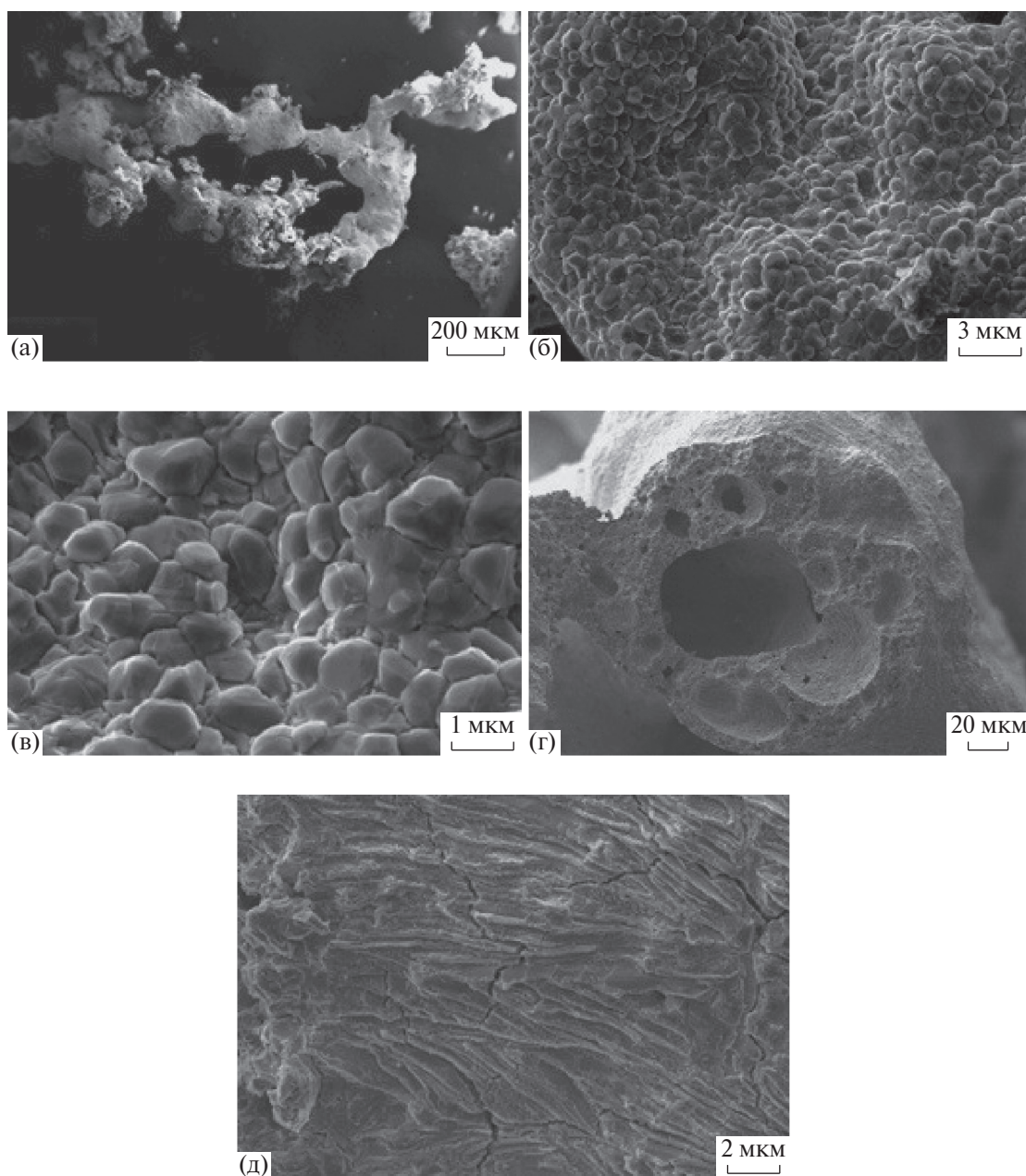


Рис. 7. Электронные микрофотографии образцов гексаферрита стронция, полученных из прекурсоров, содержащих глицин: а, б, в — внешний вид ягелеподобной структуры; г — то же на срезе; д — внутренняя часть “волокна”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе синтеза сложнooksидных материалов на основе гексаферрита стронция в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров на формирование магнитных характеристик (коэрцитивная сила, намагниченность) способно влиять взаимодействие таких факторов, как генерирование зарядов в прекурсорах, воздействие внешнего магнитного поля. Генерирование зарядов определяется образованием и уносом в газовую среду ионизированных молекулярных группировок. Процессом генерирования

зарядов можно управлять, например, путем целенаправленного выбора состава прекурсоров (природа и количество органического компонента). Воздействие на генерирование зарядов может оказывать также магнитно-газоселективный эффект, связанный с наличием магнитных свойств получаемого материала и влияющий на способность парамагнитных или диамагнитных ионизированных молекулярных группировок покидать зону реакции. В изученных реакциях горения вышеназванный эффект приводил к снижению наблюдаемых значений положительных зарядов прекурсоров (разности потен-

циалов земля—прекурсор). При синтезе образцов гексаферрита стронция из прекурсоров, содержащих глицин, обнаружено формирование разветвленной волокнистой текстуры на макро- и микроуровне.

При получении гексаферрита стронция варьированием условий синтеза и термомагнитной обработки существенным образом удается повысить коэрцитивную силу получаемых материалов. Это является важным моментом в плане практического использования метода Solution Combustion Synthesis, в том числе и для получения других магнитных материалов. Согласно результатам исследований, позитивное влияние на повышение коэрцитивной силы образцов оказывает образование наночастицами сложного оксида агрегатов цепочечного типа. Подходящим условием для этого при воздействии магнитного поля является возникновение в прекурсорах электрических зарядов относительно небольшой интенсивности. Указанный аспект связан с суперпозицией двух факторов, а именно — взаимным электростатическим отталкиванием наночастиц и магнитным взаимодействием между ними. Проведено оценочное сопоставление потенциалов взаимодействия наночастиц (магнитного и электростатического) при различной интенсивности генерирования зарядов. В отсутствие зарядов магнитное взаимодействие может приводить к интенсивному агрегированию частиц, а при высоком уровне генерирования зарядов — к разобшению наночастиц. В обоих случаях вероятность образования цепочечных структур существенно снижается. В результате исследований, в том числе с применением двухступенчатой термообработки, были получены высококоэрцитивные образцы гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ с еще более высокими значениями коэрцитивной силы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.В. Кудреватых, А.Е. Удилова, С.В. Андреева за содействие при проведении магнитных измерений, И.Г. Григорова — за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований. Изучение полученных образцов проводили с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования “Современные нанотехнологии”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00718).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo H., Rai B.K., Mishra S.R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 17. P. 2602.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.106>
2. Korsakova A.S., Kotsikau D.A., Haiduk Y.S. et al. // Condens. Matter Interph. 2020. V. 22. № 4. P. 466.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>
3. Zhernovoy A.I., Diachenko S.V. // Nauch. Priborost. 2016. V. 26. № 1. P. 54.
<https://doi.org/10.18358/np-26-1-i5457>
4. Liu S. // Mod. Phys. Lett. B. 2020. V. 34. № 3. P. 2050043.
<https://doi.org/10.1142/S0217984920500438>
5. Berezhnaya M.V., Al'myasheva O.V., Mittova V.O. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 4. P. 626.
<https://doi.org/10.1134/S1070363218040035>
6. Wang J., Zhu Y., Chen Q. // Int. J. Mod. Phys. B. 2005. V. 19. № 12. P. 2053.
<https://doi.org/10.1142/S0217979205029626>
7. Zhernovoi A.I., Komlev A.A., D'yachenko S.V. // Tech. Phys. 2016. V. 61. № 2. P. 302.
<https://doi.org/10.1134/S1063784216020274>
8. Thomas N., Shimna T., Jithin P.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 462. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.010>
9. Naderi P., Masoudpanah S.M., Alamolhoda S. // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. № 11. P. 702.
<https://doi.org/10.1007/s00339-017-1304-8>
10. Aravind G., Raghasudha M., Ravinder D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 406. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.087>
11. Kombaiha K., Vijaya J.J., Kennedy L.J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 221. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.012>
12. Nforna E.A., Tsobnang P.K., Fomekong R.L. et al. // R. Soc. Open Sci. 2021. V. 8. № 2. P. 201883.
<https://doi.org/10.1098/rsos.201883>
13. Martinson K.D., Belyak V.E., Sakhno D.D. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 894. P. 162554.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162554>
14. Martinson K.D., Kondrashkova I.S., Chebanenko M.I. et al. // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 2. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.01.001>
15. Martinson K.D., Sakhno D.D., Belyak V.E. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 4. P. 202.
<https://doi.org/10.3103/S106138622004007X>
16. Martinson K.D., Cherepkova I.A., Pantelev I.B. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 4. P. 266.
<https://doi.org/10.3103/S1061386219040101>

17. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Danilovich D.P. *et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 12. P. 1271.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520120110>
18. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. *et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 2. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>
19. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216100030>
20. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. *et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1843.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219090196>
21. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Yu. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.208>
22. Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Yu., Permyakova A.E. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 799.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060171>
23. Ostroushko A.A., Zhulanova T.Yu., Kudyukov E.V. *et al.* // Phys. Chem. Aspects of the Study of Clusters, Nanostruc. Nanomater. 2022. № 14. P. 820.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.820>
24. Ostroushko A.A., Russkikh O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2017. P. 476.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502>
25. Отрицательные ионы / Пер. с англ. под ред. Мейлихова Е.З., Радцига А.А. с предисл. Смирнова Б.М. М.: Мир, 1979.
26. Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
27. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 6. P. 933.
<http://www.scopus.com/inward/record.url?scp=23844539057&partnerID=8YFLogxK>
28. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1172.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608080032>
29. Ostroushko A.A. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 3. P. 259.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020524.35838.de>
30. Yao G., Wang F., Wang X. *et al.* // Energy. 2010. V. 35. № 5. P. 2295.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.017>
31. Wang D., Pan J., Zhu D. *et al.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 830. P. 154712.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154712>
32. Xie Y., Wang M., Wang X. *et al.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 337. P. 130549.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130549>
33. Нукитин В.А. Лекции по теплотехнике. Оренбург: ОГУ, 2011.
34. Cai Y., Zou H., Qu G. *et al.* // Environ. Technol. Innov. 2022. V. 28. P. 102958.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102958>
35. Fossdal A., Einarsrud M.-A., Grande T. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 8. P. 2933.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.007>
36. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B. *et al.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 6. P. 489.
<https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
37. Shankar A., Safronov A.P., Mikhnevich E.A. *et al.* // Soft Matter. 2017. V. 13. № 18. P. 3359.
<https://doi.org/10.1039/C7SM00534B>
38. Walker D.A., Kowalczyk B., De La Cruz M.O. *et al.* // Nanoscale. 2011. V. 3. № 4. P. 1316.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00698J>
39. Skomski R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 20. P. R841.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>
40. Ivanov A.O., Zubarev A. // Materials. 2020. V. 13. № 18. P. 3956.
<https://doi.org/10.3390/ma13183956>
41. Mikhnevich E.A., Chebotkova P.D., Safronov A.P. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2020. V. 11. № 4. P. 855.
<https://doi.org/10.1134/S2075113320040267>
42. Kantorovich S.S., Ivanov A.O., Rovigatti L. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 25. P. 16601.
<https://doi.org/10.1039/C5CP01558H>
43. Almjashveva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V. *et al.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-2-164-180>
44. Almjashveva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. *et al.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>

PREPARATION OF STRONTIUM HEXAFERRITE BASED MATERIALS BY SOLUTION COMBUSTION: THE EFFECT OF CHARGES ARISING IN PRECURSORS AND AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD

A. A. Ostroushko^{a,*}, I. D. Gagarin^a, E. V. Kudyukov^a, T. Yu. Zhulanova^a,
A. E. Permyakova^a, O. V. Russkikh^a

^aUral Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

The formation of electric charges during the synthesis of complex oxide materials based on strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, including doped with lanthanum and cobalt ions, via the combustion of nitrate-organic precursors has been established. Precursors included polyvinyl alcohol or glycine as organic component. The intensity of charge generation was lower for precursors containing a larger amount of organic component. Data on the magnetic characteristics of the samples were obtained: magnetization, coercive force. The influence of an external magnetic field during the synthesis of hexaferrites significantly affected the coercive force of the samples and allowed to increase its values due to the formation of extended ensembles of nanoparticles. At the same time, such an effect on samples with a relatively low level of charge generation during precursor combustion was more effective. The relationship between the factors influencing the formation of extended aggregates is analyzed. The $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ samples had the maximum coercive force. One of the techniques for increasing the coercive force is a two-stage thermomagnetic treatment, including a low-temperature stage. The formation of branched extended structures at the macro- and micro-levels was found during the combustion of glycine-containing precursors.

Keywords: strontium hexaferrite, synthesis, combustion reactions, nitrate-organic precursors, charge generation, magnetic characteristics, influence of external field, extended structures

УДК 54.056+66.096.4

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ И ФОСФОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СИЛИКОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И НАТРИЯ (NASICON)© 2024 г. Д. Н. Грищенко^а, *, А. Б. Подгорбунский^а, М. А. Медков^а^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Методом пиролиза растворов в расплаве исследовано фазообразование силикофосфатов натрия и циркония $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ в зависимости от концентрации натрия и фосфора в прекурсорах. Изучено влияние содержания указанных компонентов, а также условий обжига на изменение ионной проводимости NASICON. Используются методы рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, полнопрофильного анализа по Ритвельду, электрохимической импедансной спектроскопии. Рассчитаны удельные значения проводимости зерен (σ_b) и границ зерен (σ_{gb}) образцов. Установлено, что причиной изменения ионной проводимости является изменение состава NASICON при увеличении концентрации натрия и фосфора в прекурсор. Главным условием высокой проводимости материала является образование кристаллической фазы, отвечающей составу $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, а также минимальное количество примесей и стеклофазы. Проводимость образца NASICON ($x = 2$) при определенных условиях обработки составляет $\sim 1 \times 10^{-3}$ См/см.

Ключевые слова: NASICON, ионные проводники, пиролиз растворов в расплаве, фазовый состав**DOI:** 10.31857/S0044457X24020025 **EDN:** ZIIPTN**ВВЕДЕНИЕ**

Известное семейство натриевых суперионных проводников (NASICON) с общей формулой $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) впервые открыто в 1976 г. в работах [1, 2]. Высокая ионная проводимость, обнаруженная в этих соединениях, вызвала большой интерес и побудила к их всестороннему изучению и разработке новых методов синтеза. Обзор работ, демонстрирующий прогресс в области твердотельных электролитов NASICON для натрий-ионных батарей, включая их проводящие свойства, механизм ионной диффузии, совместимость электролитов с катодом и анодом, представлен в работе [3].

Кристаллическая структура NASICON изменяется при изменении значения x . В диапазонах $0 \leq x < 1.8$ и $2.2 < x \leq 3$ она обладает ромбоэдрической сингонией с пр. гр. $R\bar{3}c$, в диапазоне $1.8 \leq x \leq 2.2$ она имеет моноклинную сингонию с пр. гр. $C2/c$ [4]. Основной функцией электролита является перенос ионов, поэтому первостепенное внимание уделяется ионной проводимости полученных материалов. В структуре ромбоэдрической конфигурации ионы Na^+ могут занимать две позиции, а в моноклинной структуре — три [4], т.е. моноклинная структура имеет больше путей ионной передачи. Также известно [5], что мо-

ноклинная структура имеет более низкую энергию активации миграции Na^+ , чем ромбоэдрическая структура, что определяет более высокую ионную проводимость материала. Таким образом, проводимость композитов имеет самые высокие значения в диапазоне $1.8 \leq x \leq 2.2$. Именно в этом интервале сосредоточены основные исследования суперионных проводников. Как было установлено в [6], самой высокой ионной проводимостью, по сравнению с другими типами NASICON из указанного диапазона, обладает состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

В ряде работ изучено влияние дополнительных количеств натрия на проводимость NASICON ($x = 2$) [7–10]. Исследования однозначно указывают на увеличение ионной проводимости $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ при превышении стехиометрических количеств элемента на 5–10%. Чаще всего этот факт объясняют увеличением концентрации носителей заряда. Таким образом, с одной стороны, установлено, что состав NASICON ($x = 2$) имеет максимальную ионную проводимость. С другой стороны, доказано, что увеличение Na-содержащего компонента повышает ионную проводимость материала. Однако увеличение натрия в $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ должно сопровождаться изменением соотношения Si/P для сохранения электронейтральности состава, увеличением x и получе-

нием NASICON с $x > 2$ и в итоге приводить к уменьшению проводимости. Указанная противоречивая информация дает повод для выяснения причин изменения ионной проводимости материала с увеличением Na- и P-содержащих компонентов.

Цель настоящей работы — изучение влияния дополнительных количеств натрия и фосфора на состав образующегося NASICON в условиях пиролиза растворов в расплаве канифоли. Растворный метод синтеза исключает влияние недостаточной гомогенизации исходных компонентов, характерных для керамических методов синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя в работе использовали этиловый спирт (C_2H_5OH , “ч.”, Идеал-Фарм, Киргизия). Исходными веществами служили ацетилацетонат циркония ($Zr(C_5H_7O_2)_4$, “ч.”, Реахим, Россия), олеат натрия ($C_{18}H_{33}O_2Na$, “ч. д. а.”, Sigma Aldrich, Германия), трибутилфосфат ($C_{12}H_{27}O_4P$, “х. ч.”, Acros Organics, США), тетраэтоксисилан ($C_8H_{20}O_4Si$, “х. ч.”, Реахим, Россия), канифоль (сосновая, марка “А”, ГОСТ 19113-84, Спецтеххим, Россия).

Синтез осуществляли следующим образом. В этиловом спирте с температурой 40–50°C последовательно растворяли ацетилацетонат циркония(IV), трибутилфосфат, тетраэтоксисилан и соединяли с растворенным в этиловом спирте олеатом натрия. Компоненты прекурсора смешивали в необходимых мольных соотношениях. Масса растворителя в двадцать раз превышала сумму масс компонентов смеси. Добавляли канифоль и нагревали смесь до 60–70°C до полного растворения канифоли. Масса канифоли в полтора раза превышала сумму масс компонентов прекурсора. При температуре 80°C удаляли растворитель. Весь процесс проходил при постоянном перемешивании (300 об/мин) с помощью магнитной мешалки с нагревом IKA RET control/t. Полученный прекурсор, растворенный в расплаве канифоли, подвергали термической обработке в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при 600°C в течение 30 мин для формирования аморфного порошка,

который затем измельчали ручным сухим способом в течение 1 мин и подвергали пиролизу при 1000–1200°C в течение 30 мин. Нагрев осуществляли со средней скоростью 9 град/мин. Остывание проводили в муфеле без извлечения образца.

Материал исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре STOE STADI P. Характеристики съемки: геометрия Брегга–Брентано, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, температура 295(2) К, высокоскоростной детектор Mythen2-1D, ширина щели 0.5 мм, диапазон съемки 10°–80°, шаг 0.024°, скорость 1 град/мин, экспозиция 5 с. Для идентификации использовали программу поиска EVA и базу порошковых данных ICDD PDF-2. Были выбраны следующие PDF-файлы: 01-078-0489 ($x \sim 1.84$), 01-084-1182 ($x \sim 1.9$), 01-084-1200 ($x = 2$), 01-084-1317 ($x = 2.12$) (табл. 1). Параметры кристаллических решеток полученных материалов уточняли методом Ритвельда с помощью программы FULLPROF. Расчеты проводили для фазы $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ с пр. гр. C2/c (PDF 01-084-1200). Определение параметров решетки осуществляли в диапазоне углов 10°–70°. Для изучения морфологии образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изображение поверхности объекта с высоким пространственным разрешением снимали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500.

Ионную проводимость керамик определяли с помощью переменного-токовых измерений импеданса с использованием блокирующих серебряных электродов по двухэлектродной схеме. Для измерений импеданса применяли анализатор частотного отклика SI 1260 (Solartron, Англия); в качестве возбуждающего выступал синусоидальный сигнал с амплитудой 0.6 В в диапазоне частот 1–10 МГц с разверткой 10 точек на декаду. Перед электрическими измерениями порошкообразные образцы формовали в таблетки (диаметр 15 мм, толщина 2–3 мм) методом холодного изостатического прессования при 300 МПа. Для прессования использовали порошок керамики, предварительно отожженный при 600°C в течение 30 мин.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток эталонных структур

ICDD PDF-2, №	Химическая формула	Параметр элементарной ячейки				
		a , Å	b , Å	c , Å	β , град	γ , град
01-078-0489	$Na_{2.88}(Na_{0.32}Zr_{1.68})Si_{1.84}P_{1.16}O_{11.54}$	15.6209	9.0326	9.2172	123.673	90
01-084-1182	$Na_3Zr_{1.93}Si_{1.9}P_{1.1}O_{11.91}$	15.6428	9.0484	9.2214	123.871	90
01-084-1200	$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	15.6513	9.055	9.2198	123.742	90
01-084-1317	$Na_{3.12}Zr_2Si_{2.12}P_{0.88}O_{12}$	15.669	9.246	9.055	90	124.120

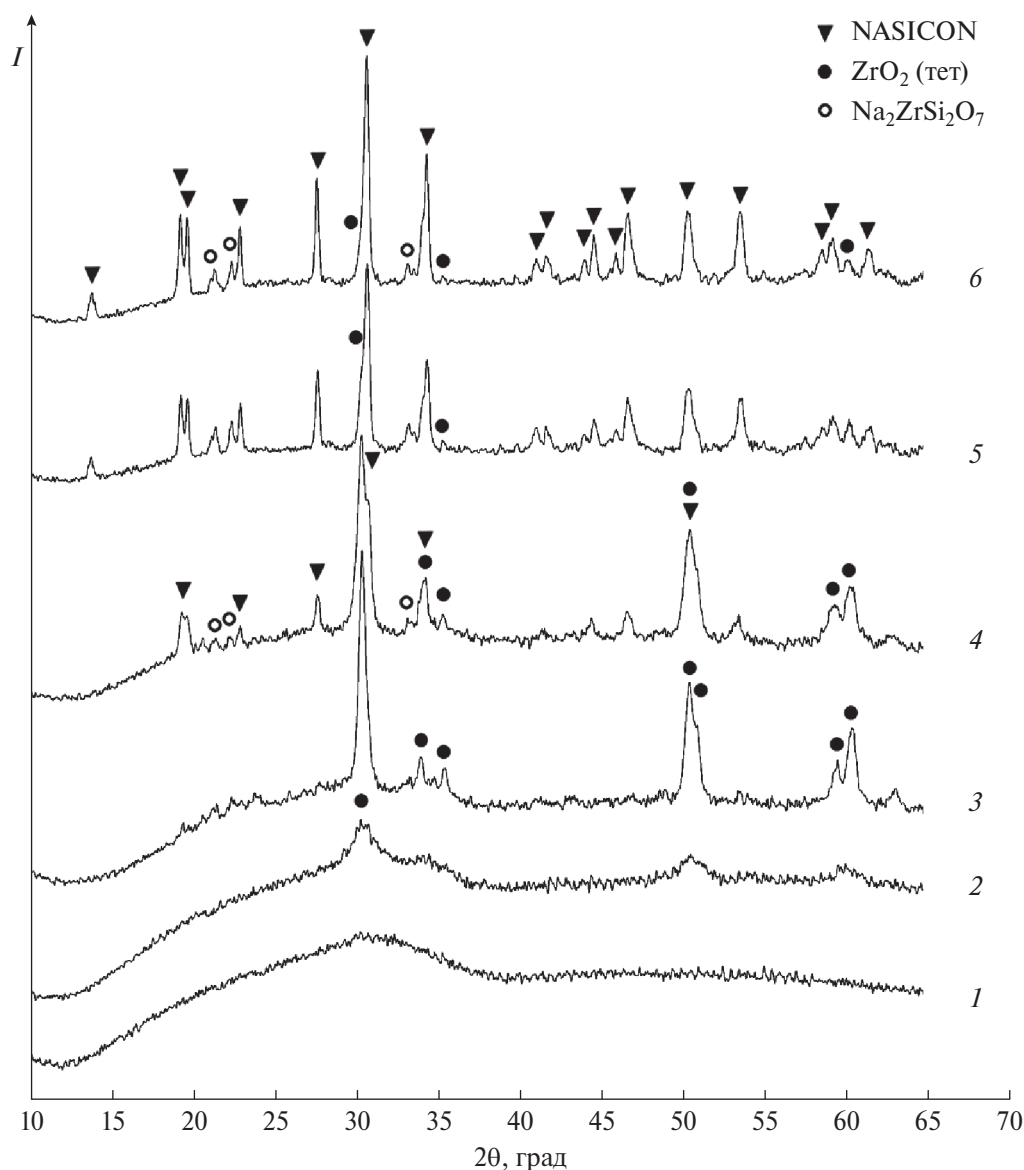


Рис. 1. Дифрактограммы образцов со стехиометрическим соотношением компонентов, отожженных при температуре, °C: 600 (1); 700 (2); 800 (3); 900 (4); 1000 (5); 1100 (6).

Затем прессованные таблетки подвергали отжигу при 1000 или 1100°C в течение 3 ч с последующим нанесением серебряной токопроводящей краски. Спектры импеданса, полученные при комнатной температуре (23°C), были аппроксимированы с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates Inc., США) для расчета значений электропроводности. Объемное сопротивление (R_b), сопротивление границ зерен (R_{gb}), сопротивление переноса заряда (R_e) и общее сопротивление $R_t = R_b + R_{gb}$ керамик были определены посредством наилучшего совпадения экспериментальных спектров и смоделированных кривых, представленных в координатах Найквиста. Для исследуемых образцов были рассчитаны удельные значения проводимости зерен (σ_b) и границ зерен (σ_{gb}). Удельные значения проводимости опре-

деляли по формуле $\sigma = l/(R \cdot s)$, где l — толщина таблетки, s — площадь электрода, R — сопротивление, рассчитанное при моделировании экспериментальных данных. Значения σ_b и σ_{gb} вычисляли при $R = R_b$ и R_{gb} соответственно. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на приборе OHAUS Corporation Adventurer™; для вакуумирования образцов использовали Stage Vacuum Pump VP 125.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Смешивание исходных компонентов в стехиометрических количествах для получения $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ и последующий обжиг приводят к следующим фазовым превращениям (рис. 1): при 600°C образец рентгеноаморфный; при 700°C образуется

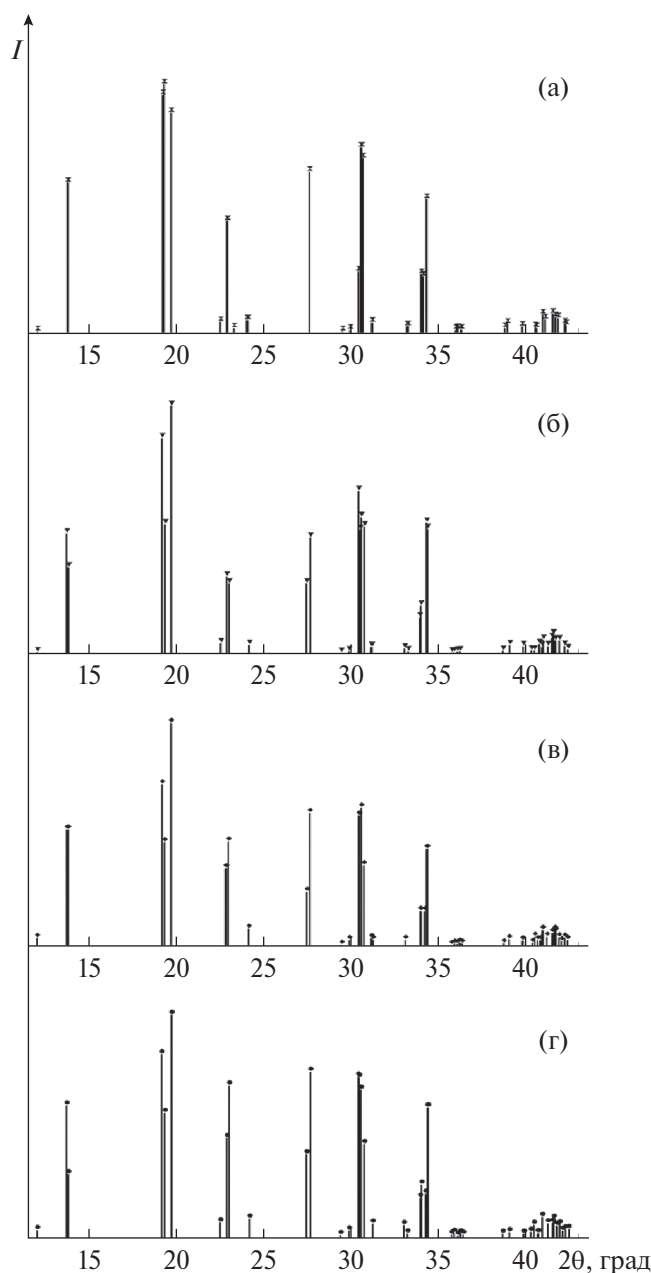


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: PDF 01-084-1317 ($x = 2.12$) (а); PDF 01-084-1200 ($x = 2$) (б); PDF 01-084-1182 ($x \sim 1.9$) (в), PDF 01-078-0489 ($x \sim 1.84$) (г).

кристаллическая фаза тетрагонального ZrO_2 ; при $900^\circ C$ к имеющейся фазе добавляются NASICON и паракелдышит ($Na_2ZrSi_2O_7$). С увеличением температуры обжига от $900^\circ C$ содержание ZrO_2 в продукте синтеза уменьшается и в интервале $1100\text{--}1200^\circ C$ становится незначительным. Таким образом, тетрагональная фаза ZrO_2 , скорее всего, является промежуточным продуктом формирования фазы NASICON. Тем не менее присутствие остаточных количеств ZrO_2 и паракелдышита говорит о нарушении стехиометрии в прекурсоре. Возможно, об-

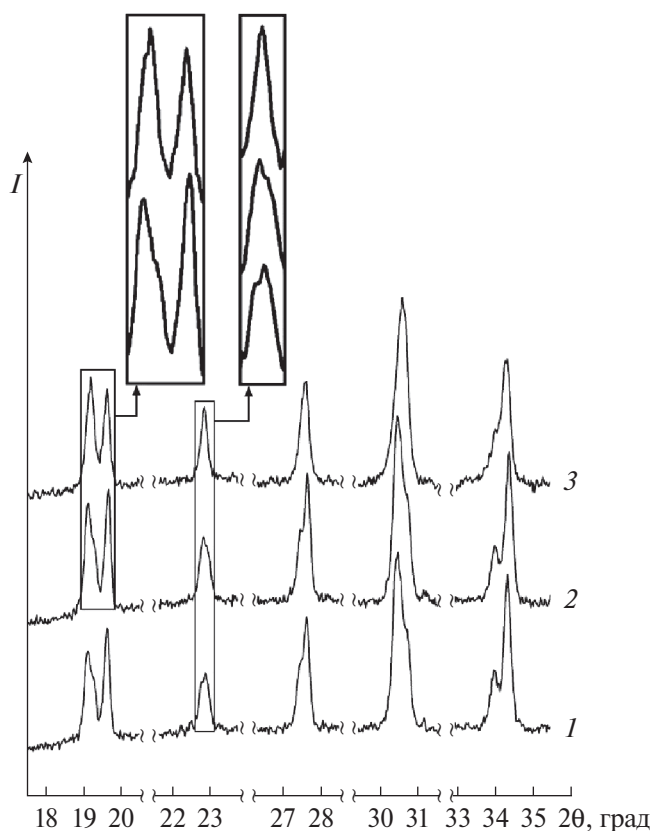


Рис. 3. Основные дифракционные максимумы образцов, полученных при температурах обжига, $^\circ C$: 1200 (образец 4) (1), 1200 (образец 10) (2), 1000 (образец 8) (3).

разование паракелдышита происходит по причине частичных потерь фосфора в виде фосфорного ангидрида или обусловлено другими факторами, например участием в образовании рентгеноаморфной фазы. Известно [11], что дополнительные количества Р-содержащего компонента, а также увеличение Na в присутствии избытка Р способствуют удалению $Na_2ZrSi_2O_7$ и тетрагонального ZrO_2 из продукта синтеза. Для изучения влияния сверхстехиометрических количеств на состав продукта получены образцы, содержащие дополнительные количества Na (5, 10, 15, 20 мол. %) и Р (15, 20, 25, 30, 35 мол. %). Интерес представляет не только изменение состава получаемых продуктов в зависимости от соотношения компонентов, но и от температуры обжига.

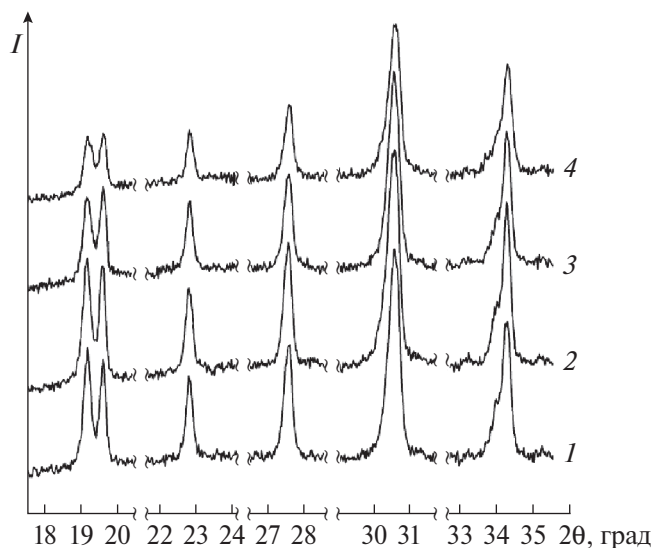
Установлено, что некоторые образцы имеют состав NASICON ($x < 2$). Идентификация в диапазоне $1.5 < x < 2$ методом РФА затруднительна в связи с отсутствием в базе порошковых данных штрихрентгенограмм, отвечающих формуле $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. Наиболее достоверно отражают составы в этом интервале силикофосфаты $Na_{2.88}(Na_{0.32}Zr_{1.68})Si_{1.84}P_{1.16}O_{11.54}$ (PDF 01-078-0489, $x \sim 1.84$) и $Na_3Zr_{1.93}Si_{1.9}P_{1.1}O_{11.91}$ (PDF 01-084-1182, $x \sim 1.9$). Эта-

Таблица 2. Изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки NASICON в зависимости от состава прекурсора при температуре обжига 1000°C

Образец	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Превышение стехиометрического состава прекурсора, мол. %		Параметры элементарной ячейки			
		Na	P	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град
1	3:2:2:1.2	0	20	15.6586(14)	9.0513(7)	9.2325(7)	123.814(6)
2	3:2:2:1.25	0	25	15.6467(13)	9.0464(7)	9.2332(6)	123.741(6)
3	3.15:2:2:1.15	5	15	15.6653(16)	9.0597(8)	9.2305(7)	123.885(8)
4	3.15:2:2:1.2	5	20	15.6601(16)	9.0579(7)	9.2286(8)	123.840(5)
5	3.15:2:2:1.25	5	25	15.6544(15)	9.0566(8)	9.2365(8)	123.834(5)
6	3.15:2:2:1.3	5	30	15.6569(14)	9.0467(7)	9.2334(7)	123.810(6)
7	3.3:2:2:1.15	10	15	15.6697(16)	9.0638(8)	9.2211(7)	123.924(7)
8	3.3:2:2:1.2	10	20	15.6630(15)	9.0615(8)	9.2260(7)	123.890(7)
9	3.3:2:2:1.25	10	25	15.6615(14)	9.0572(7)	9.2268(7)	123.874(8)
10	3.3:2:2:1.3	10	30	15.6598(16)	9.0540(8)	9.2291(7)	123.840(4)
11	3.3:2:2:1.35	10	35	15.6614(12)	9.0543(7)	9.2322(7)	123.833(7)
12	3.45:2:2:1.3	15	30	15.6670(12)	9.0577(7)	9.2283(7)	123.924(8)
13	3.6:2:2:1.3	20	30	15.6590(13)	9.0570(7)	9.2264(8)	123.845(7)

лонные штрих-рентгенограммы составов диапазона $1.8 < x < 2.12$ представлены на рис. 2. Отмечаем, что дифракционные максимумы для составов с моноклинной сингонией имеют практически одинаковые углы отражения. Тем не менее дифрактограммы образцов различимы. На рис. 3 приведены основные дифракционные максимумы некоторых NASICON, полученных в процессе синтеза. Разницу между составами демонстрируют увеличенные фрагменты рисунка. Изменение NASICON в зависимости от содержания P показано на примере образцов 8–11 (рис. 4). Профиль, принадлежащий NASICON ($x = 2.12$), имеет образец 8. Остальные по мере увеличения P имеют профиль $2 < x < 2.12$, что подтверждается уменьшением интенсивности дифракционных максимумов в области $2\theta \sim 19.2^\circ$. Поскольку РФА не дает точной информации о принадлежности состава, выполнены расчеты параметров элементарных ячеек материалов, полученных в ходе исследования. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты расчетов параметров для образцов, отождествленных при 1000°C. Результаты исследования состава продукта синтеза демонстрирует табл. 3. Переменные составы NASICON, являющиеся твердыми растворами, не имеют строго определенных параметров кристаллической решетки. Согласно табл. 2, параметры элементарных ячеек меняются плавно, поэтому отнесение экспериментального образца к определенной эталонной структуре, указанной в табл. 3, условно.

Группы образцов 3–6, 7–11 представляют изменение концентрации P при постоянном содержании

**Рис. 4.** Основные дифракционные максимумы образцов после обжига при 1000°C: образцы 8 (1), 9 (2), 10 (3), 11 (4).

Na. Группы образцов 3, 7; 4, 8; 2, 5, 9; 10, 12, 13 показывают изменение концентрации Na при постоянном содержании P. Факт увеличения потерь фосфора с ростом температуры обжига образца, о котором неоднократно упоминалось в исследованиях [12, 13], подтверждает образец 3, в котором $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ отсутствует при 1000°C и появляется при увеличении температуры. Сравнение образцов 3 и 7 свидетельствует об увеличении количества паракелдышита с ростом содержания Na в прекурсоре.

Таблица 3. Состав образцов после обжига прекурсора при различных температурах

Образец	Превышение стехиометрического состава прекурсора, мол. %		Фаза при обжиге		
	Na	P	1000°C	1100°C	1200°C
1	0	20	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{ZrO}_2$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91} + \text{ZrO}_2$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91} + \text{ZrO}_2$
2	0	25	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91} + \text{ZrO}_2$	$\text{Na}_{2.88}(\text{Na}_{0.32}\text{Zr}_{1.68})\text{Si}_{1.84}\text{P}_{1.16}\text{O}_{11.54} + \text{ZrO}_2$	$\text{Na}_{2.88}(\text{Na}_{0.32}\text{Zr}_{1.68})\text{Si}_{1.84}\text{P}_{1.16}\text{O}_{11.54} + \text{ZrO}_2$
3	5	15	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
4	5	20	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$
5	5	25	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$
6	5	30	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$
7	10	15	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
8	10	20	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
9	10	25	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
10	10	30	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
11	10	35	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
12	15	30	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
13	20	30	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

Наблюдается изменение состава продукта синтеза с увеличением температуры обжига прекурсора.

Очевидно, что добавочные количества натрия и фосфора должны оказывать влияние как на состав кристаллической фазы получаемых продуктов синтеза, так и на образование кристаллических и аморфных примесей. В интервале концентраций фосфора от 15 до 25 мол. % и натрия от 0 до 5 мол. % доминирует фаза $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$, которая стабилизируется с повышением температуры. При температуре 1000°C в интервале концентраций фосфора от 15 до 25 мол. % при содержании натрия 10 мол. % образуется главным образом фаза $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$, которая с повышением температуры переходит в $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. В интервале концентраций натрия 10–20 мол. % и фосфора 20–35 мол. % присутствует в основном фаза $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Это свидетельствует о том, что формирование кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ при большом избытке натрия и фосфора в исходной смеси происходит в расплаве рентгеноаморфной стеклофазы.

Установлено, что изменение концентрации Na-и P-содержащих компонентов в составе прекурсора сопровождается изменением x в общей формуле $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации Na в прекурсор значение x полученного состава повышается, а с увеличением концентрации P — снижается. Закономерности изменения параметров элементарных ячеек при изменении

содержания Na и P имеют обратные зависимости. Это объясняет причину противоположного изменения x в полученных материалах. Результаты расчетов показывают, что образцы **6**, **11**, **13** с максимальным содержанием P и Na не поддерживают закономерность изменения параметров в своей группе образцов. Причиной может являться не включение сверхизбыточных количеств указанных элементов в кристаллическую решетку. Скорее всего, эти количества образуют дополнительную рентгеноаморфную фазу. Увеличение температуры обжига снижает все параметры элементарных ячеек. Закономерности изменения параметров сохраняются для образцов, отожженных при 1100 и 1200°C. Основные изменения элементарная ячейка претерпевает при увеличении температуры в интервале 1000–1100°C; в интервале 1100–1200°C изменения незначительны.

Микрофотографии одного из образцов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 5. Аналогичный вид имеют образцы других составов. Температура обжига влияет на морфологию полученных материалов. При 1000°C NASICON имеет зерна одинаковой формы и размера (~0.3 мкм в диаметре). При 1100 и 1200°C в материале формируются кристаллы NASICON неправильной формы и разного размера (0.3–0.8 мкм). Наблюдается аморфная фаза вокруг зерен. Тем не менее на дифрактограммах этих образцов гало, характерное для стеклофазы, не обнаружено (рис. 6). Это говорит о сравнительно небольшом

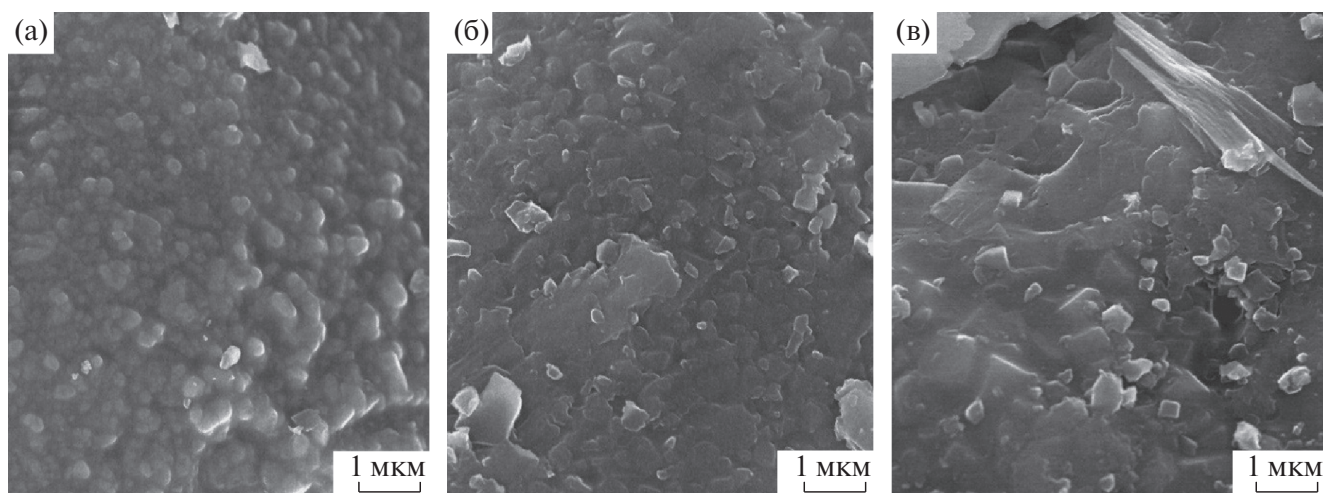


Рис. 5. Микрофотографии образцов (состав **10**), полученных при температурах, °C: 1000 (а), 1100 (б), 1200 (в).

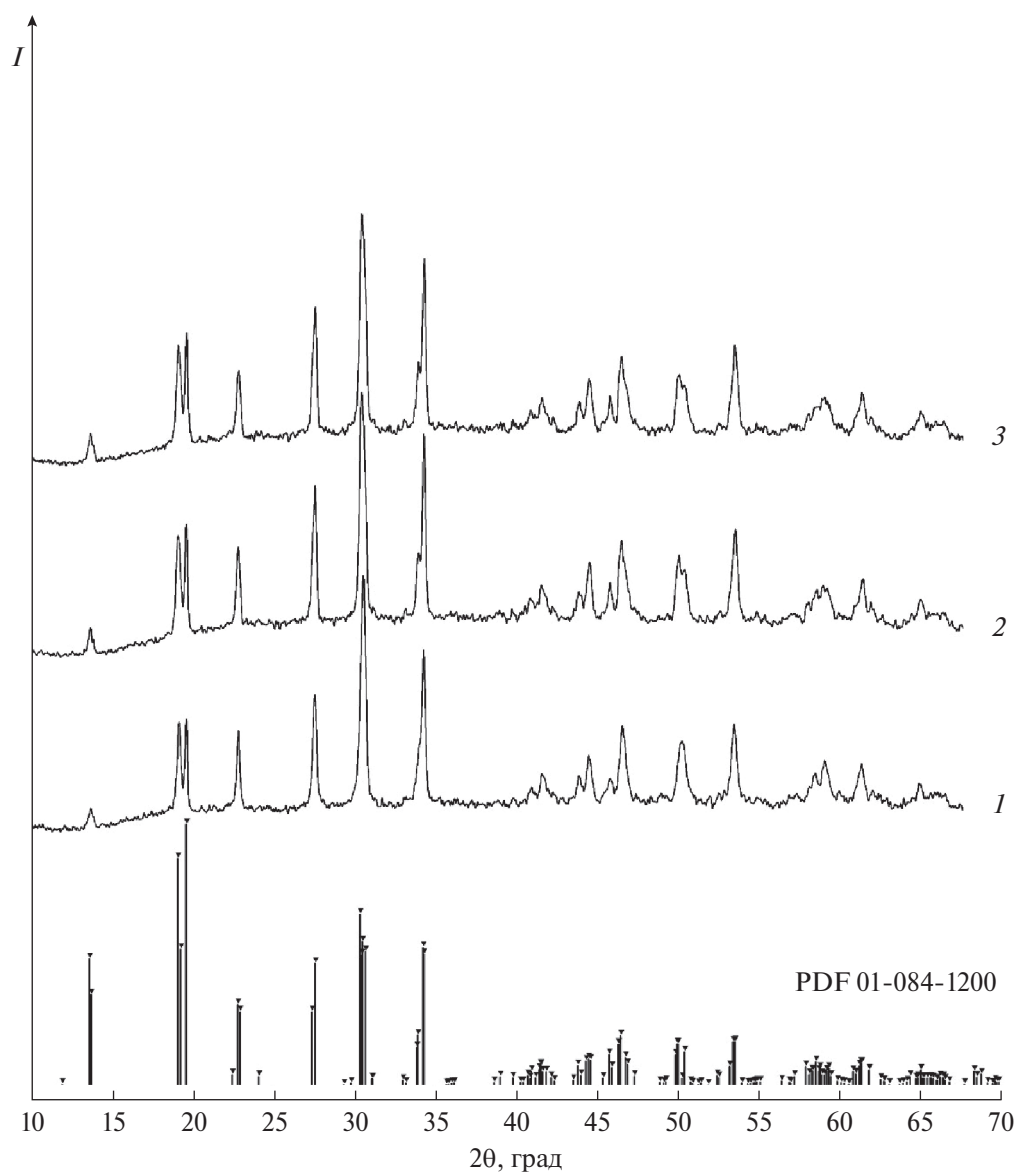


Рис. 6. Дифрактограммы образцов (состав **10**), полученных при температурах, °C: 1000 (1), 1100 (2), 1200 (3).

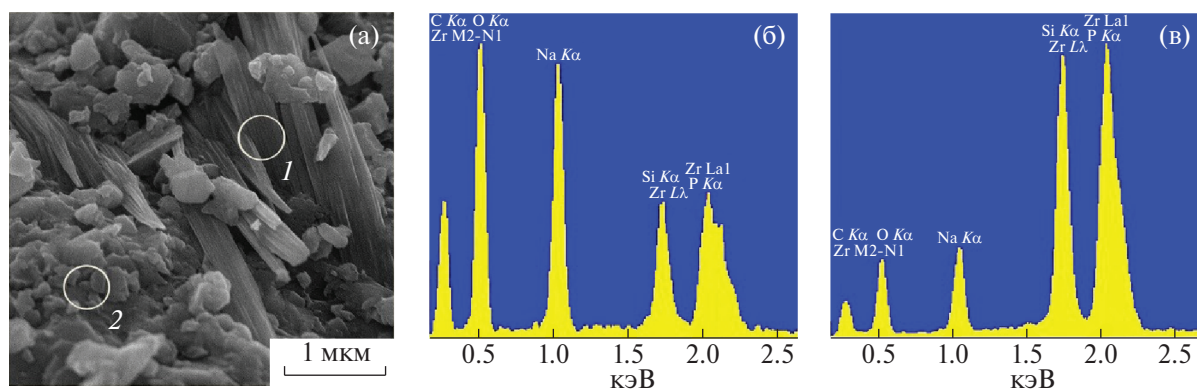


Рис. 7. Микрофотография образца **1**, полученного при температуре 1200°C (а) и его энергодисперсионные спектры в областях сканирования: **1** (б), **2** (в).

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток образцов, полученных при температуре 1100°C

Образец	Превышение стехиометрического состава прекурсора, мол. %		Параметры элементарной ячейки				Полученный состав
	Na	P	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	
2	0	25	15.6225(11)	9.0365(7)	9.2189(8)	123.698(5)	$\text{Na}_{2.88}(\text{Na}_{0.32}\text{Zr}_{1.68})\text{Si}_{1.84}\text{P}_{1.16}\text{O}_{11.54}$
5	5	25	15.6396(14)	9.0492(7)	9.2244(8)	123.667(6)	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.93}\text{Si}_{1.9}\text{P}_{1.1}\text{O}_{11.91}$
9	10	25	15.6552(15)	9.0557(7)	9.2251(8)	123.782(4)	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

увеличении содержания рентгеноаморфной фазы с повышением температуры обжига материала до 1200°C.

Периодически в литературе встречается информация о потерях Na в процессе синтеза NASICON вследствие испарения [10, 14]. В действительности соединения натрия не являются летучими. Необходимость добавления его сверх стехиометрических количеств, скорее всего, связана с образованием рентгеноаморфной фазы, а также других соединений, незначительных по содержанию и не обнаруживаемых РФА. Так, методом электронной микроскопии в некоторых образцах установлено присутствие нетипичных для NASICON кристаллов с формой уплощенных призм, средний размер которых составляет $0.2 \times 0.5 \times 2$ мкм. Наблюдается неравномерность распределения кристаллов в образце: в основном это единичные кристаллы (рис. 5в), но встречаются и скопления (рис. 7а). Энергодисперсионные спектры выявляют существенно большее количество Na в их составе (рис. 7б) по сравнению с основной фазой (рис. 7в). Принадлежность кристаллов к определенному соединению затруднительна ввиду спектрального рассеяния от прилегающих зон. Указанная примесная кристаллическая фаза находится вне пределов обнаружения РФА, поэтому ее количество незначительно. Следует отметить, что

эти кристаллы обнаружены только в образцах, отожженных при температуре 1200°C. Увеличение стеклофазы в образце с повышением температуры обжига материала (рис. 5) и одновременное уменьшение количества Na и P в кристаллической фазе NASICON, обнаруженное при температуре 1100°C, — еще один аргумент в пользу участия этих элементов в основном в образовании рентгеноаморфной фазы.

Известно [6], что состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ имеет максимальную ионную проводимость среди составов NASICON с общей формулой $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Для исследования влияния дополнительных количеств натрия и фосфора на изменение ионной проводимости материала выбраны составы **4**, **5**, **6**, отожженные при 1000°C (параметры элементарных ячеек кристаллических решеток указаны в табл. 2, состав — в табл. 3) и **2**, **5**, **9**, отожженные при 1100°C (параметры элементарных ячеек и составы указаны в табл. 4). Ионная проводимость исследована на двух группах образцов: с изменением Na и изменением P. Результаты исследования отражены в табл. 5. Обжиг в течение 3 ч позволяет получить более плотную структуру за счет роста зерен и уменьшения их границ [9], при этом фазовый состав не претерпевает значимых изменений [11]. Как следует из табл. 5, плотность близких по составу структур зависит от

Таблица 5. Результаты исследования плотности и электрической проводимости твердотельных образцов

Образец	Превышение стехиометрического состава прекурсора, мол. %		Температура обжига, °С	Плотность, ρ , г/см ³	Удельная электропроводность, σ_b , См/см	Удельная электропроводность, σ_{gb} , См/см	Общее сопротивление, R_t , кОм см
	Na	P					
2	0	25	1100	2.860	3.48×10^{-4}	5.90×10^{-5}	19.83
5	5	25	1100	2.901	4.19×10^{-4}	8.20×10^{-5}	14.58
9	10	25	1100	2.876	4.87×10^{-4}	8.57×10^{-5}	13.73
4	5	20	1000	2.502	9.58×10^{-4}	15.5×10^{-5}	7.49
5	5	25	1000	2.443	6.92×10^{-4}	7.83×10^{-5}	14.22
6	5	30	1000	2.439	5.86×10^{-4}	9.58×10^{-5}	11.91

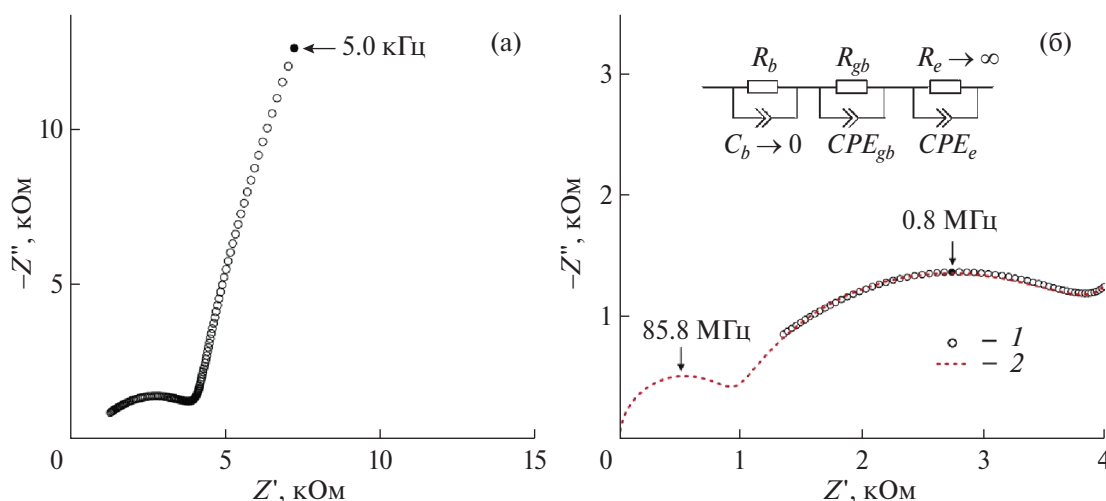


Рис. 8. Импедансный спектр образца 4 (а), высокочастотная область спектра с эквивалентной схемой (б): 1 — экспериментальный спектр, 2 — кривая, моделирующая спектр в расширенном частотном диапазоне.

температурных условий обработки прекурсора. Средняя плотность полученных образцов, отожженных при 1100°C, составляет 2.88 г/см³, а при 1000°C — 2.46 г/см³.

Согласно исследованиям, увеличение натрия при постоянной температуре обжига 1100°C (образцы 2, 5, 9) сопровождается повышением ионной проводимости. Увеличение фосфора при постоянной температуре обжига 1000°C (образцы 4, 5, 6) приводит к ее уменьшению. Как видно из табл. 2–4, объясняется это изменением переменного значения x в общей формуле $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Как и следовало ожидать, максимальную ионную проводимость в каждой из групп имеют образцы 4 и 9 состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Проводимость в группе образцов, полученных при 1000°C, больше, чем в группе образцов, полученных при 1100°C. Так, у образца 9 проводимость существенно ниже, чем у 4, несмотря на аналогичный состав продукта синтеза. Как видно из табл. 5, состав прекурсора сравниваемых образцов различен. По-видимому, дополнительные количества Na и P образуют в межзеренном пространстве

рентгеноаморфную фазу, негативно влияющую на проводимость. Снижение проводимости с увеличением температуры обжига материала демонстрирует состав 5. Причина — изменение x полученного силикофосфата, а также увеличение рентгеноаморфной фазы при повышении температуры. Удельная электропроводность границ зерен в целом повторяет изменение электропроводности зерен. Однако образец 6 нарушает зависимость в своей группе. Как было отмечено ранее, этот образец имеет сверхизбыточные количества P в составе прекурсора, которые не включаются в кристаллическую решетку образца, что, вероятно, влияет на значение проводимости границ зерен за счет изменения состава стеклофазы межзеренного пространства. Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают, что главным условием высокой проводимости является минимальное количество примесей и стеклофазы, а также образование кристаллической фазы, отвечающей составу $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

На рис. 8 представлен импедансный спектр образца (состав 4). Остальные образцы имеют ана-

логичные спектры. Анализ годографов импеданса указывает на наличие полуокружности с центром, лежащим ниже абсцисс (высокочастотная область) и типичный пик, отвечающий за поведение блокирующих ионы электродов (область пониженных частот). Низкочастотная область спектра (в терминах эквивалентных электрических схем, применяемых к образцам, обладающим значительной ионной проводимостью) моделировалась одним элементом постоянного угла сдвига фаз CPE_e (CPE — constant phase element) [15]. Основным интерес представляет высокочастотная область, позволяющая рассчитать сопротивление и емкость зерен (R_b и C_b) и границ зерен (R_{gb} , CPE_{gb}) поликристаллического образца (рис. 8а). При расчете проводящих свойств материала использовали традиционную параллельную двух-, трехцепочечную схему, предложенную в работах [16, 17] и используемую для характеристики керамических поликристаллических материалов методом импедансной спектроскопии (рис. 8б). При этом для описания объемных свойств зерен в расчет брали лишь элемент сопротивления R_b , поскольку значения емкости зерен C_b зачастую лежат вне пределов регистрации анализатора частотного отклика ($C_b < 10^{-12}$ Ф). На основании литературных данных [18] и моделирования можно предположить, что значения емкости зерен материала могут быть оценены в пределах 10^{-13} – 10^{-12} Ф. Более точно указанные значения могут быть определены из переменноточковых измерений импеданса материала при пониженных температурах. Анализ импедансных спектров указывает на то, что полуокружность, описывающая границы зерен образца, имеет достаточно вытянутую форму. Это может свидетельствовать о наличии протяженной (непрерывной) стеклообразной межзеренной фазы, что находит подтверждение на СЭМ-изображениях (рис. 5). Подобный характер спектров схож с данными, полученными для стеклокерамики [18]. Спектры Найквиста синтезированных керамик демонстрируют достаточно низкие значения общего импеданса (в пределах 1.7–3.3 кОм для образцов с переменным содержанием Na и 2.0–5.2 кОм для образцов с переменным содержанием P), близкие к значениям, характерным для материалов NASICON, получаемых различными способами [19–21]. Моделирование полуокружности в области сверхвысоких частот ($f > 10^{11}$ Гц) позволяет достаточно точно определить импеданс зерен, соответствующий внутренней части кристалла (рис. 8б). Следует отметить, что величина $C_{gb}/C_b > 10^2$ указывает на малый размер зерен и сравнительно большую толщину межзеренной границы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия фазообразования в системе $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ с использованием метода пиролиза раствора олеата натрия, ацетилацетоната циркония, трибутилфосфата и тетраэтоксисилана в расплаве канифоли. Установлено, что для получения NASICON состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ требуется превышение стехиометрических количеств Na на 5 мол. %, P на 20 мол. % при обжиге 1000°C и Na на 10 мол. %, P на 30 мол. % при обжиге в интервале 1000–1200°C. Согласно исследованиям, изменение натрия от 0 до 10 мол. % и фосфора от 15 до 35 мол. % выше стехиометрических значений в зависимости от условий обжига позволяет получать NASICON с составами в интервале $1.84 < x < 2.12$. При прочих равных условиях увеличение натрия в смеси исходных компонентов приводит к получению соединения с более высоким переменным значением x в общей формуле $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, а увеличение фосфора — с более низким.

Согласно результатам, приведенным в настоящей работе, изменением состава NASICON при увеличении концентрации Na и P в прекурсор объясняется изменение ионной проводимости изученных составов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № (0205)-2023-0003, тема № (0205)-2023-0004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
2. Hong H.Y-P. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90073-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90073-8)
3. Li C., Li R., Liu K. et al. // Interdiscip. Mater. 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1002/idm2.12044>
4. Guin M., Tietz F. // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 1056. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.137>
5. Lalere F., Leriche J.B., Courty M. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 975. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051>
6. Fergus J.-W. // Solid State Ionics. 2012. V. 227. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.019>

7. Narayanan S., Reid S., Butler S., Thangadurai V. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 331. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.003>
8. Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. // *Solid State Ionics*. 2021. V. 366–377. P. 115671.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115671>
9. Wang H., Zhao G., Wang S. et al. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 3. P. 823.
<https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>
10. Naqash S., Tietz F., Yazhenskikh E. et al. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 336. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.017>
11. Грищенко Д.Н., Курявый В.Г., Подгорбунский А.Б., Медков М.А. // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601043>
12. Fuentes R.O., Marques F.M.B., Franco J.I. // *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 1999. V. 38. № 6. P. 631.
13. Zhang S., Quan B., Zhiyong Z., Zhao B. // *Materials Letters*. 2004. V. 58. № 1. P. 226.
14. Yang G., Zhai Y., Yao J. et al. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 4023. <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
15. Brug G.J., van den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1984. V. 176. P. 275.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1)
16. Bauerle J.E. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30. P. 2657.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90039-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90039-0)
17. Bauerle J.E., Hrizo J. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30. P. 565.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90011-0)
18. Kim S.K., Mao A., Sen S., Kim S. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 5695.
<https://doi.org/10.1021/cm502542p>
19. Suzuki K., Noi K., Hayashi A., Tatsumisago M. // *Scr. Mater.* 2018. V. 145. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.010>
20. Ren K., Cao Y., Chen Y. et al. // *Scripta Mater.* 2020. V. 187. P. 384.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.055>
21. Ngo Q.Q., Nguyen V.N., To V.N. et al. // *Интеллектуальная электротехника*. 2022. № 2. С. 16.
https://doi.org/10.46960/2658-6754_2022_2_16

EFFECT OF SUPERSTOICHIOMETRIC AMOUNTS OF SODIUM AND PHOSPHORUS ON THE PHASE COMPOSITION AND IONIC CONDUCTIVITY OF ZIRCONIUM AND SODIUM SILICOPHOSPHATES (NASICON)

D. N. Grishchenko^{a,*}, A. B. Podgorbunsky^a, M. A. Medkov^a

^a*Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

Using the method of pyrolysis of solutions in a melt, the phase formation of sodium and zirconium silicophosphates $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ was studied depending on the concentrations of sodium and phosphorus in the precursors. The influence of the content of these components, as well as firing conditions on the change in the ionic conductivity of NASICON was studied. Methods of X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, full-profile Rietveld analysis, and electrochemical impedance spectroscopy were used. The specific values of grain conductivity (σ_b) and grain boundaries (σ_{gb}) of the samples were calculated. It was found that the reason for the change in ionic conductivity is a change in the composition of NASICON with increasing concentrations of sodium and phosphorus in the precursor. The main condition for high conductivity of the material is the formation of a crystalline phase corresponding to the composition $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, as well as a minimum amount of impurities and glass phase. The conductivity of the NASICON sample ($x = 2$) under certain processing conditions is $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Keywords: NASICON, ionic conductors, pyrolysis of solutions in the melt, phase composition

УДК 541.64:546.65:535

СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ДОДЕКАНА, ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. М. А. Зарудских^а, Е. Г. Ильина^а, А. С. Манкевич^б, В. П. Смагин^{а, *}

^аАлтайский государственный университет, пр-т Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия

^бЗАО “СуперОкс”, Научный пр-д, 20, Москва, 117246 Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 28.10.2023 г.

Легированный ионами Mn^{2+} сульфид цинка синтезирован в гомогенной среде додекана методом возникающих реагентов. Методами химического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной микросондовой микроскопии выполнена идентификация продуктов, получены фотографии поверхности частиц порошка (СЭМ). По совокупности результатов сделан вывод об образовании наноразмерных объектов, имеющих политипную структуру с преобладанием искаженных кубических кристаллов, образующих агломераты размером до 10 мкм в порошке ZnS и до 100 мкм в порошке ZnS–Mn. Образование наноразмерных частиц ZnS подтверждено спектральными данными. Влияние ионов марганца на фотолюминесценцию (ФЛ) порошка проявляется в изменении вида ниспадающей ветви полосы ФЛ ZnS–Mn, это связано с рекомбинационными процессами на уровнях дефектов, образованных ионами Mn^{2+} в структуре ZnS при их малой концентрации.

Ключевые слова: сульфид цинка, легирование, ионы марганца(II), неводный гомогенный синтез, додекан, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24020038 EDN: ZIHAFN

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды металлов широко применяются в качестве основы люминесцентных материалов разного цвета свечения в радиоэлектронике, электрооптике, вычислительной и измерительной технике [1–3]. Особое внимание исследователей направлено на разработку сложных полупроводниковых структур наноразмерного диапазона [1, 3, 4]. Востребованным люминофором, а также одним из перспективных полупроводниковых компонентов матриц полупроводниковых структур является сульфид цинка. Индивидуальные и легированные крупнокристаллические и наноразмерные порошки ZnS, пленки и сложные структуры [5–13] представляют научный и практический интерес. Массивный ZnS хорошо исследован и применяется в оптическом приборостроении в качестве электро- и фотолюминофоров [1, 3, 8, 14, 15]. Его люминесценция определяется дефектностью кристаллов. Большое значение имеет атомарное соотношение S^{2-}/Zn^{2+} . Авторы [16] отмечают, что максимальная интенсивность свечения ZnS достигается при двойном избытке ионов серы над ионами цинка. Спектр люминесценции ZnS зависит от легирования ионами металлов, состояния поверхности частиц, а также от внешних факторов

[7, 14, 17, 18]. Действие всего комплекса факторов определяет структуру и морфологию кристаллов ZnS. Для построения энергетической диаграммы ZnS применяются схемы Шена–Классенса и Ламбе–Клика [19, 20].

Ионы Mn^{2+} внедряют в матрицу ZnS в качестве оптических и магнитных модификаторов [1, 3, 21, 22]. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) ZnS– Mn^{2+} наблюдается полоса ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронного перехода ионов Mn^{2+} [15, 22, 23]. Она перекрывается с длинноволновыми полосами рекомбинационной ФЛ ZnS. При малых концентрациях ионов Mn^{2+} действует механизм резонансного переноса энергии полупроводниковой матрицы на возбужденные уровни энергии ионов марганца. При увеличении концентрации Mn^{2+} доминирует “электронный” механизм. Он связан с переходами электронов между “собственными” уровнями энергии ионов Mn^{2+} . При непосредственном возбуждении в полосы поглощения ионов Mn^{2+} , максимумы которых расположены в диапазоне длин волн 390–535 нм, в спектрах ФЛ ZnS– Mn^{2+} наблюдается полоса “марганцевой” люминесценции [24]. Кроме того, ионы Mn^{2+} внедряются в структуру полупроводниковой матрицы. В ней они создают дефекты,

уровни которых участвуют в рекомбинационных процессах.

Оптические свойства полупроводниковых структур зависят от состава и строения активаторных центров, которые образуются в процессе синтеза и зависят от его условий [1, 3, 14, 15]. В литературе описаны различные способы получения сульфидов металлов [1, 5, 8, 12, 13, 24–27]. В качестве сульфидизаторов применяются сероводород, сульфид натрия и органические серосодержащие соединения. Одним из недостатков синтеза, основанного на осаждении сероводородом или сульфидом натрия из водных растворов солей металлов, является образование аморфных или частично кристаллических осадков, содержащих гидроксоформы продуктов. В результате гидротермального синтеза может проходить гидролиз целевых продуктов, в ряде случаев их вообще невозможно выделить. Кроме того, этот метод синтеза предполагает применение высоких температуры и давления, что приводит к необходимости проведения процесса в автоклаве. Для синтеза полупроводниковых структур также применяются золь-гель технологии, для получения пленок — различные варианты метода Ленгмюра–Блоджетт [1, 28]. На начальной стадии синтеза в ряде случаев образуются коллоидные растворы [29–31]. При синтезе порошков их образование усложняет очистку и порой приводит к сложностям в получении монофазного продукта. Подача в реакционную среду газообразного сероводорода нетехнологична и неэкологична. При использовании сульфида натрия результаты синтеза в большой степени зависят от кислотности среды.

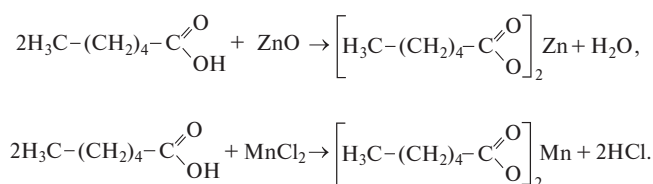
В литературе описаны способы синтеза сульфидов металлов, основанные на взаимодействии солей металлов с сероводородом в среде предельных углеводородов [31–37]. Сероводород образуется непосредственно в реакционной среде предельного углеводорода при его взаимодействии с растворенной элементарной серой. При проведении такого синтеза применяются нитраты, ацетаты, трифторацетаты металлов [31–34]. Схемы синтеза и уравнения химических реакций, протекающих при его проведении, приведены в работах [34, 37]. Надо отметить, что в большинстве случаев реакционные системы являются гетерогенными. Это объясняется ничтожно малой растворимостью применяемых солей металлов в неполярных предельных углеводородах. Это значительно усложняет синтез и очистку продуктов, препятствует равномерному распределению компонентов, особенно легирующих, в реакционной системе, а следовательно, в продуктах синтеза. В от-

личие от указанных выше солей, алканоаты металлов достаточно хорошо растворяются в предельных углеводородах с количеством атомов углерода в углеводородной цепи >5 . Авторами [32–34, 37] приведены результаты идентификации и определен выход продуктов такого синтеза. Однако оптические свойства сульфидов, а также возможности применения данного способа синтеза и легирования для получения структур оптоэлектронного применения практически не исследованы.

Цель настоящей работы — проведение неводного синтеза сульфида цинка, легированного ионами Mn^{2+} , в гомогенной среде путем взаимодействия гексаноатов металлов с сероводородом, образующимся при протекании реакции элементарной серы с додеканом, одновременно являющимся реакционной средой для получения сульфидов металлов, и исследование его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественников сульфидов металлов использовали соли гексановой (капроновой) кислоты $CH_3(CH_2)_4COOH$. Гексаноаты цинка и марганца синтезировали по методике [38] взаимодействием оксида и хлорида металла с двукратным избытком гексановой кислоты, которая одновременно являлась реагентом и реакционной средой, при температуре ее кипения $205^\circ C$ в течение 1.5 ч:



Гексановую кислоту предварительно очищали простой перегонкой при атмосферном давлении. Чистоту контролировали по температуре кипения, показателю преломления и ИК-спектрам. Полученные осадки солей отфильтровывали, промывали горячим гексаном для удаления остатков кислоты и сушили на воздухе. Гексан предварительно очищали от возможного присутствия перекисных соединений по методике [39]. В результате получены бесцветные кристаллические вещества, которые идентифицировали методами химического и ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектры солей регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracal FT 801 в диапазоне волновых чисел $4000-500\text{ см}^{-1}$ (таблетки KBr), рис. 1.

Содержание металлов в гексаноатах металлов определяли методом комплексонометрического титрования по методикам [40, 41]. Содержание цинка

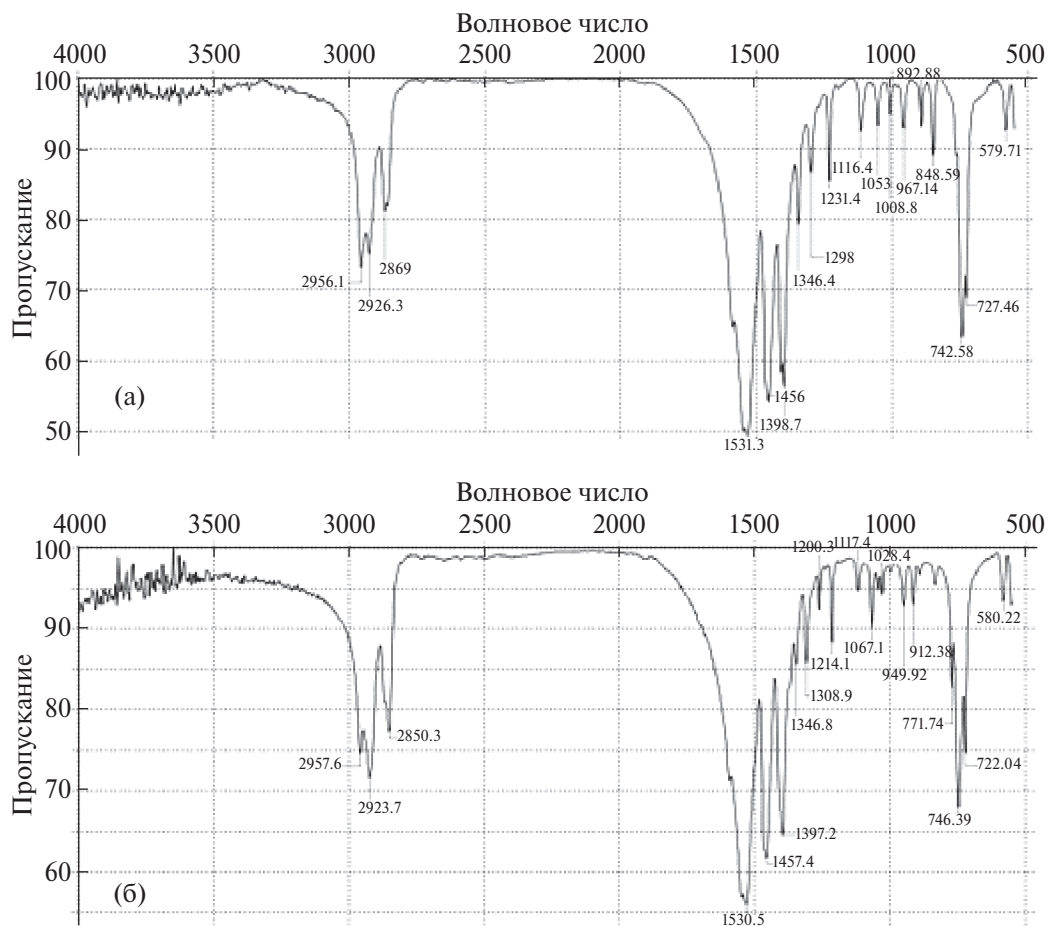
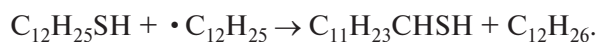
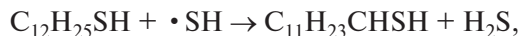
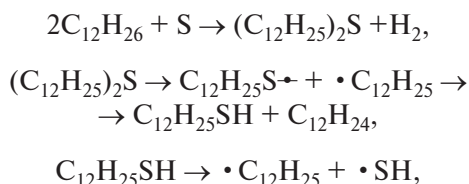


Рис. 1. ИК-спектры гексаноатов цинка (а) и марганца(II) (б), таблетки КВг.

составило $(21.9 \pm 0.2)\%$ при теоретическом содержании 22.1% в соединении состава $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$, содержание марганца в гексаноате марганца — $(17.6 \pm 0.2)\%$ при теоретическом содержании 17.3% в соединении $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$.

Сульфид цинка синтезировали по методике [37] взаимодействием гексаноата цинка с сероводородом в среде додекана при температуре кипения додекана 216°C в течение 3.5 ч. Додекан квалификации “ч.” предварительно очищали перегонкой по методике [39]. Сероводород образовывался непосредственно в реакционной среде при взаимодействии элементной серы квалификации “ос. ч.” с додеканом. Аналогично работе [34], где на примере *n*-декана описан радикально-цепной механизм взаимодействия серы с *n*-углеводородами с образованием сероводорода, приведем последовательность реакций:



Продуктами взаимодействия серы с *n*-алканами являются тиолы и органические сульфиды. В результате реакции тиолов и сульфидов, а также их термодеструкции образуется сероводород [34].

В процессе реакции изменялась окраска исходного раствора и образовывался характерный для сульфида цинка кристаллический осадок белого цвета. На начальной стадии реакции при формировании зародышей будущих кристаллов отмечено коллоидообразование. По истечении указанного времени синтеза осадок отфильтровывали и промывали горячим гексаном. Затем его высушивали в эксикаторе до постоянной массы и идентифицировали методами химического и ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектр сульфида цинка приведен на рис. 2. Он соответствует данным работ [42, 43]. Содержание Zn, по результатам комплексонометрического титрования, составило $(66.5 \pm 0.4)\%$ при его теоретическом содержании в сульфиде цинка 67.1%. Содержание серы определено гравиметрическим методом [44]. Оно

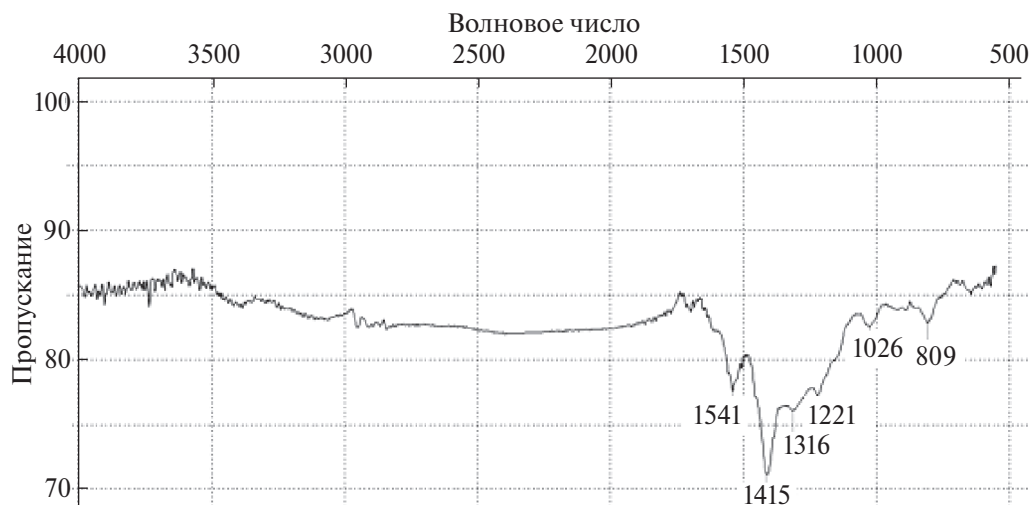


Рис. 2. ИК-спектр сульфида цинка, таблетка КВг.

составило $(31.4 \pm 0.1)\%$ при теоретическом содержании серы в сульфиде цинка 32.9%.

Синтез сульфида цинка, легированного 0.050 ат. % ионов марганца (ZnS-Mn^{2+}), проводили по аналогичной методике. В реакционную колбу одновременно помещали навески гексаноатов цинка и марганца, добавляли серу и додекан. По мере течения реакции образовывался осадок серовато-белого цвета, который по истечении времени синтеза отфильтровывали, промывали горячим гексаном и высушивали в эксикаторе до постоянной массы.

Микроструктуру ZnS и ZnS-Mn исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа Iridium Ultra (IXRF Systems). Изображения получены с детектора вторичных электронов (SEI) на ускоряющем напря-

жении 10 или 20 кВ. Рентгенофазовый анализ порошков продуктов синтеза проводили на дифрактометре XRD-6000 (CuK_α -излучение) с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полного профиля анализа POWDER CELL 2.4. Спектры диффузного отражения, фотолюминесценции и возбуждения ФЛ регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC по методике [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии порошков ZnS и ZnS-Mn приведены на рис. 3, 4. Порошок сульфида цинка состоит из зерен размером до 8 мкм искаженной кубической формы с достаточно однородным распределением по размерам (рис. 3). На поверхности частиц наблюдается незначительный слой структурно неформировавшегося вещества.

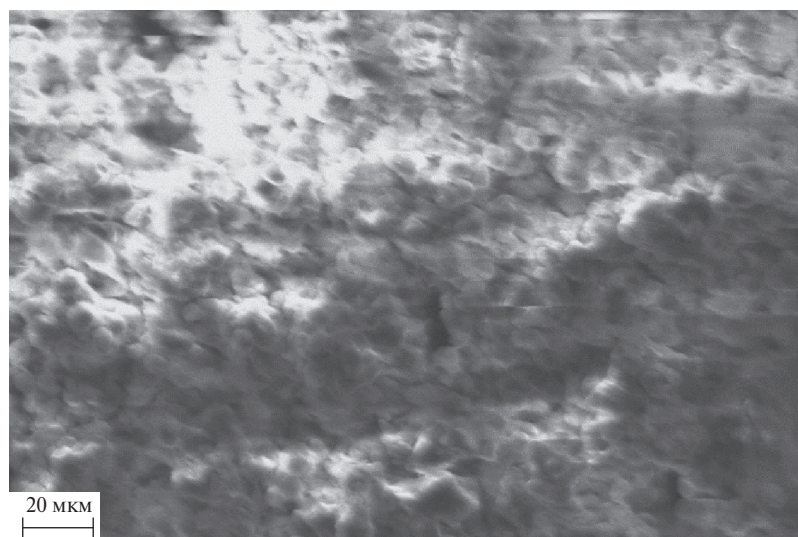


Рис. 3. Электронная фотография (СЭМ) порошка сульфида цинка.

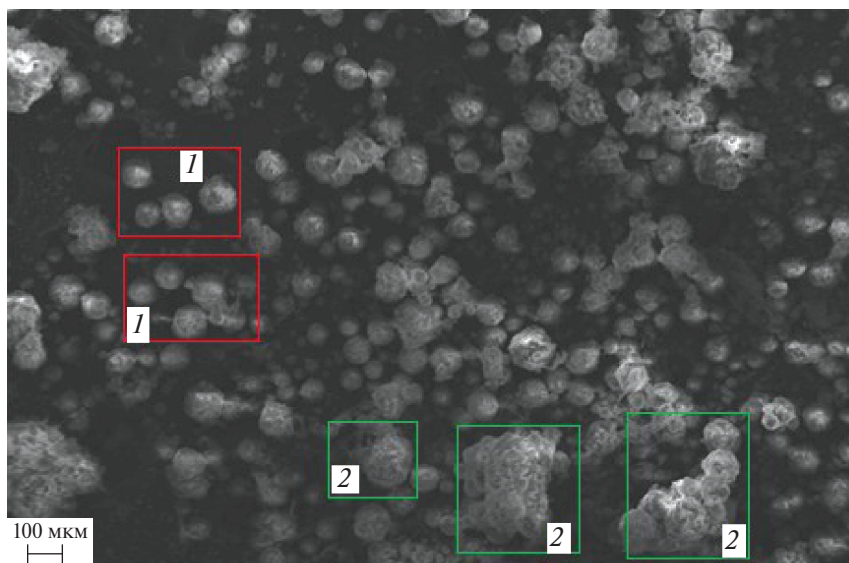


Рис. 4. Электронная фотография (СЭМ) порошка ZnS–Mn.

Порошок ZnS–Mn состоит из глобул, которые образуют округлые октаэдрические агрегаты размером 10–100 мкм, например выделенные области 1 и 2 (рис. 4). Агрегаты, в свою очередь, объединены в более крупные вытянутые агломераты, например выделенные области 2 (рис. 4). Поверхность глобул, как и на рис. 3, покрыта слоем слабоструктурированного вещества. Вид частиц (рис. 3, 4) позволяет предположить образование политипных кристаллов, включающих элементы кубической и гексагональной структурных форм сульфида цинка.

Результаты электронно-зондового микроанализа образцов ZnS и ZnS–Mn приведены на рис. 5–8. На электронных фотографиях (рис. 5, 7) выделены области (прямоугольники) и точки (крестики) измерений, размер которых составляет ~1 мкм. Типичные энергодисперсионные спектры образцов ZnS и ZnS–Mn приведены на рис. 6 и 8. Результаты электронно-зондового анализа подтверждают элементный состав продуктов синтеза, а также их распределение на поверхности частиц ZnS. Уширение сигналов в спектрах может быть связано со структурной неоднородностью вещества, что, в свою очередь, косвенно подтверждает ранее высказанное предположение о политипной структуре формирующихся кристаллов.

Детальный анализ процесса формирования структуры ZnS рассмотрен в обзоре [8]. В момент зарождения частиц и в частицах, размер которых составляет единицы нанометров, отмечается возможность образования политипной слоистой структуры ZnS [3, 6, 8, 45]. Авторами [9] показано образование пленок ZnS кубической или гексагональной

структуры при легировании различными металлами. Отмечается, что тип образующейся структуры зависит от вида легирующего катиона [9]. Например, при легировании ионами Cu^{2+} образуются кристаллы легированного ZnS кубической модификации, при легировании ионами Fe^{2+} зарегистрированы кристаллы гексагональной модификации. Сформированность структуры авторы связывают с концентрацией легирующего компонента [9]. Синтез из водных растворов и результаты исследования порошков кубического ZnS и гетероструктур ZnS/Ag₂S приведены в работе [46]. Результаты синтеза и структурного исследования пленок гексагонального ZnS на углеродных подложках обсуждаются в работе [47].

Авторами [45] синтезированы порошки ZnS микроволновым методом в водно-этанольной среде при нагревании и исследована структура продуктов в зависимости от температуры синтеза до 150°C. Согласно выводам, сделанным на основе сопоставления теоретических и экспериментальных рентгенограмм, а также результатов спектроскопии, получен гексагональный ZnS с пр. гр. $P6_3mc$ и размером частиц 2.6–3.7 нм [45]. При этом отмечается сложность идентификации продуктов из-за значительного уширения, приводящего к перекрыванию рефлексов вследствие малого размера частиц [45].

Экспериментальные рентгенограммы порошков ZnS и ZnS–Mn, синтезированных в ходе данной работы, приведены на рис. 9 и 10. Рефлексы на рентгенограммах значительно уширены. Общий вид рентгенограммы (рис. 9) близок к виду рентгенограмм, приведенных в работах [9, 45, 46]. С учетом данных [9, 46, 47] он соответствует ZnS кубической

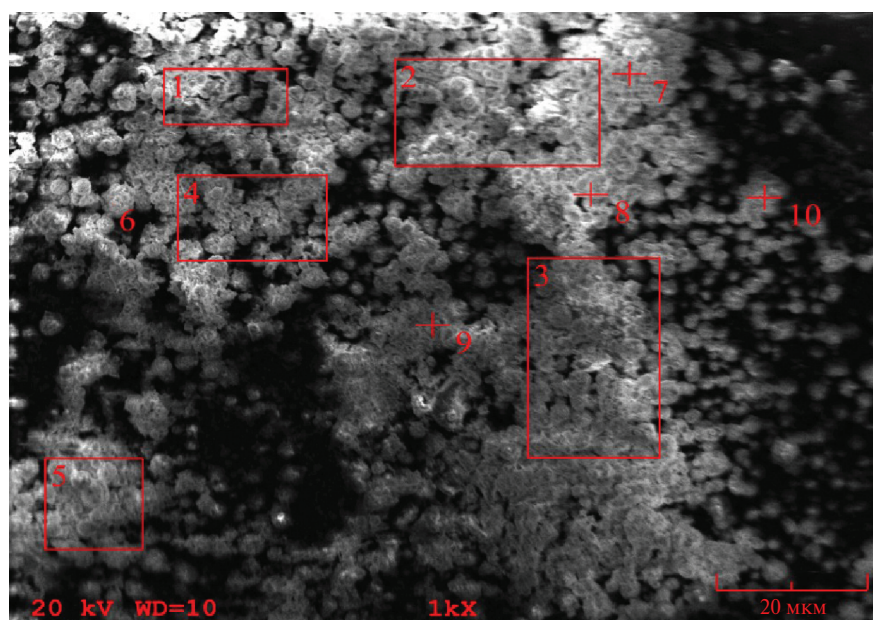


Рис. 5. Фотография с обозначением мест проведения электронно-зондового микроанализа порошка ZnS действием нефокусированного (прямоугольники) и фокусированного (крестики) рентгеновского излучения.

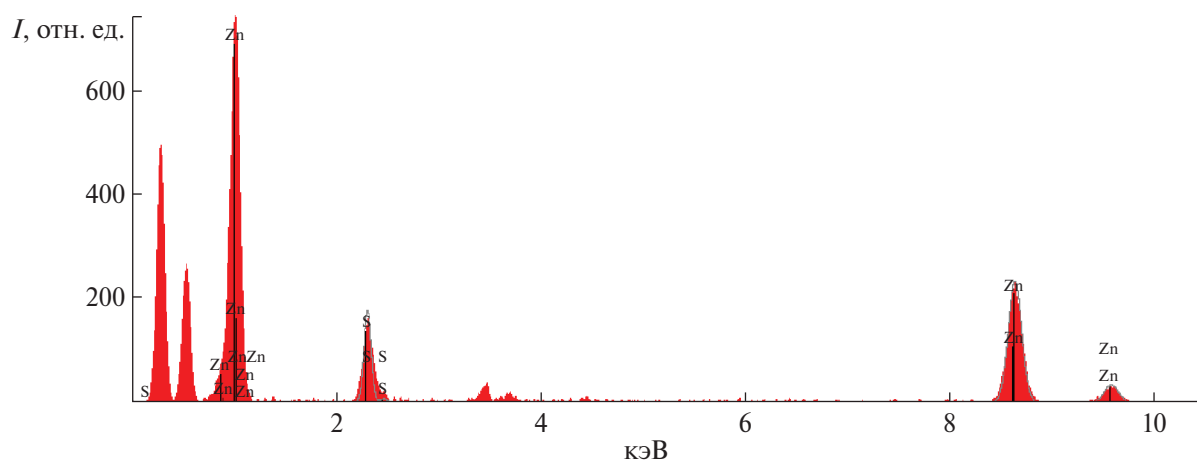


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр поверхности порошка ZnS для области регистрации 1 (рис. 5).

структуры с пр. гр. $F43m$. Расчет, исходя из образования кубического ZnS, дает значение трансляционного параметра 0.53814 нм. Его отличие от табличного значения 0.54109 нм [46] связано с искажением структуры. Однако анализ рентгенограммы с использованием программы POWDER CELL 2.4, как и в [45], позволил идентифицировать в составе продукта фазу ZnS гексагональной структуры с сильно искаженным параметром решетки c , его величина $c = 3.1280$ нм в 5 раз превышает табличное значение 0.6260 нм. Величина параметра $a = 0.3803$ нм практически совпадает с табличным значением, равным 0.3802 нм. Увеличение интенсивности рефлексов в области 30° , 50° и 60° связано с аддитивным суммированием интенсивностей при наложении перекрывающихся полос кристаллов гексагональной и

кубической модификации. На их фоне малоинтенсивная полоса гексагонального ZnS в области 52.5°C (103) практически незаметна.

При сопоставлении экспериментальных результатов с данными [9, 45–47] учитывались различия в условиях синтеза (додекан, 216°C , 3.5 ч) и в состоянии продуктов — порошки, прошедшие стадию коллоидообразования в органической среде. Кроме того, были приняты во внимание результаты микроскопии (образование частиц, на поверхности которых наблюдается слой слабоструктурированного вещества (рис. 3, 4)) и спектроскопии диффузного отражения. На основании этого сделан вывод об образовании кристаллов со сложной политипной структурой, объединенных в агломераты размером <10 мкм для ZnS и <100 мкм для ZnS–Mn.

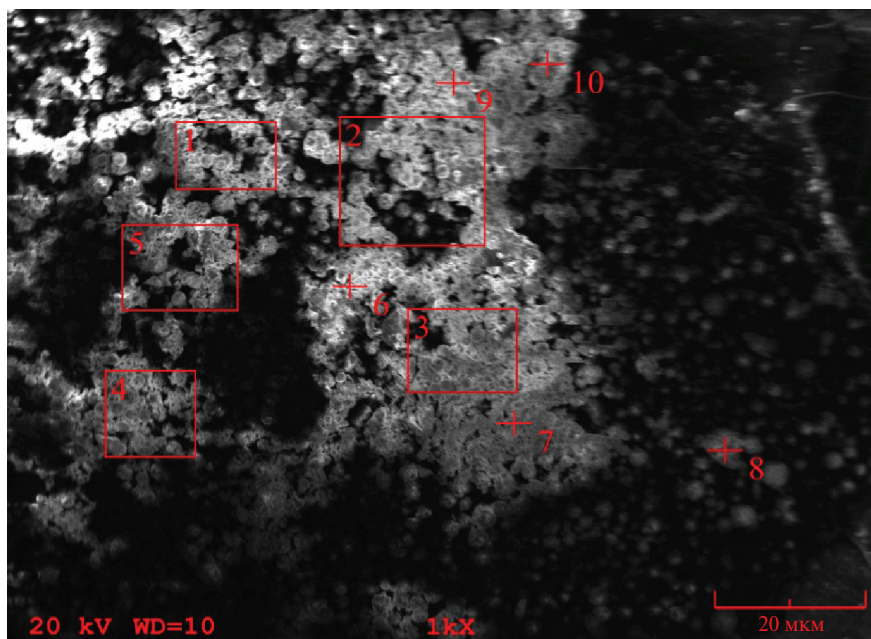


Рис. 7. Фотография с обозначением мест проведения электронно-зондового микроанализа порошка ZnS–Mn действием нефокусированного (прямоугольники) и фокусированного (крестики) рентгеновского излучения.

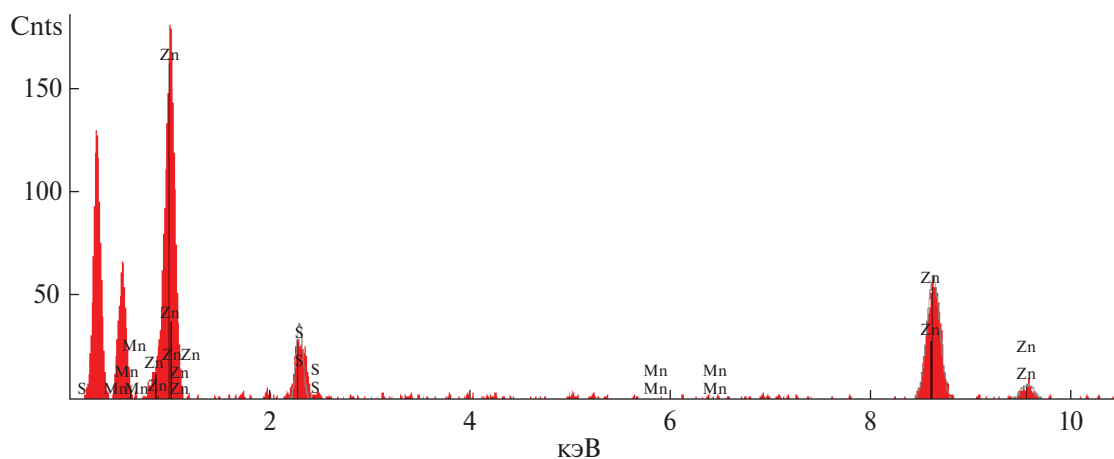


Рис. 8. Энергодисперсионный спектр поверхности порошка ZnS–Mn для области регистрации 1 (рис. 7).

Данное предположение подтверждается изменениями, зафиксированными на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10). После легирования наблюдается уменьшение ширины рефлексов. Это, вероятно, связано с лучшим оформлением фаз. Согласно данным микроскопического анализа, размер частиц в системе ZnS–Mn после агломерации увеличивается. Разрешение мультиплета в области 30° на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10), в отличие от рис. 9, под влиянием ионов марганца проявляется в большей степени, хотя и остается слабовыраженным, отличающимся от представленного на рентгенограммах пленок легированного ZnS [9, 47]. Эту тенденцию отмечаем и для высокоугловых рефлексов (рис. 10). Полнопрофильный анализ рентгеног-

раммы также показывает наличие фазы гексагонального ZnS. Кроме того, факторами, влияющими на усложнение полос на рентгенограмме ZnS–Mn (рис. 10), может быть образование локальных областей сульфида марганца, приводящих к искажению формы кристаллов.

В спектре диффузного отражения образцов порошков ZnS и ZnS–Mn наблюдается полоса интенсивного поглощения при $\lambda < 250$ нм, ниспадающая ветвь этой полосы распространяется в область 350 нм. Полоса при $\lambda < 250$ нм связана с фундаментальным поглощением сульфида цинка. Поглощение в области >280 нм соответствует образованию частиц нанометрового размерного диапазона [1, 5, 21, 22, 31], которые, по всей видимости, и формируют наб-

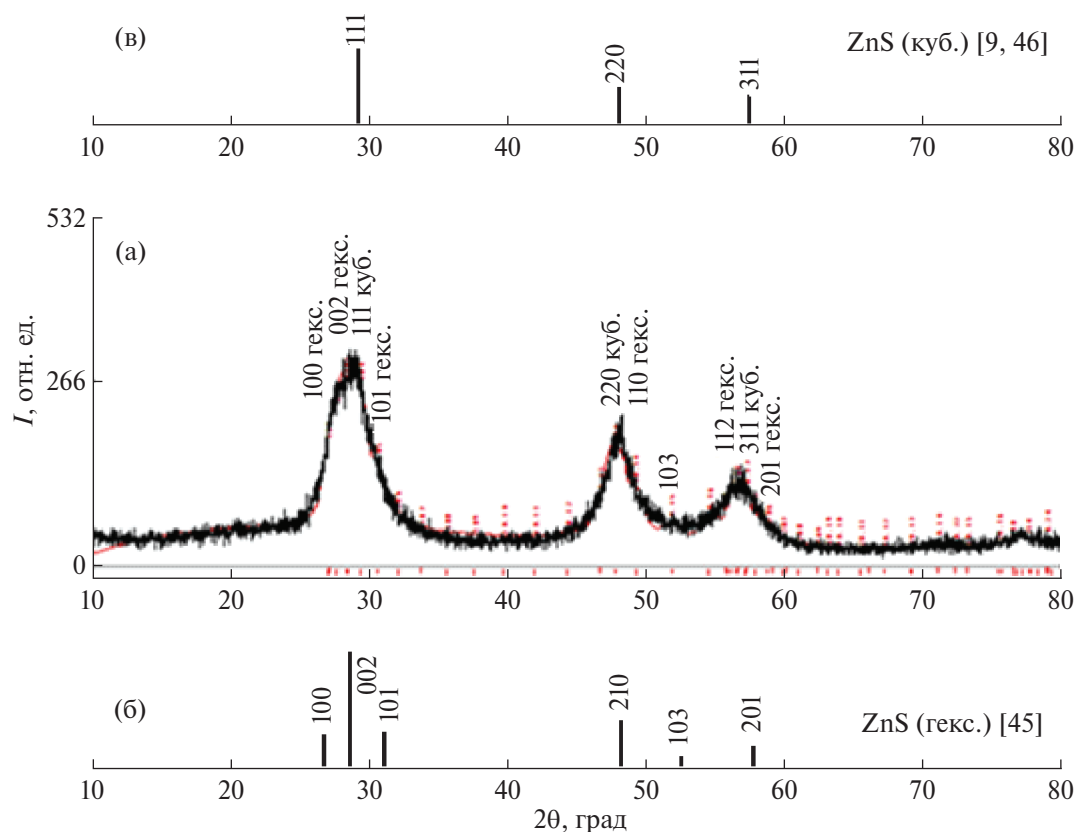


Рис. 9. Экспериментальная рентгенограмма порошка ZnS: а — отнесение рефлексов исходя из присутствия кристаллов кубической и гексагональной структур; б — отнесение рефлексов гексагональной структуры в соответствии с работой [45]; в — отнесение рефлексов кубической структуры в соответствии с работами [9, 46].

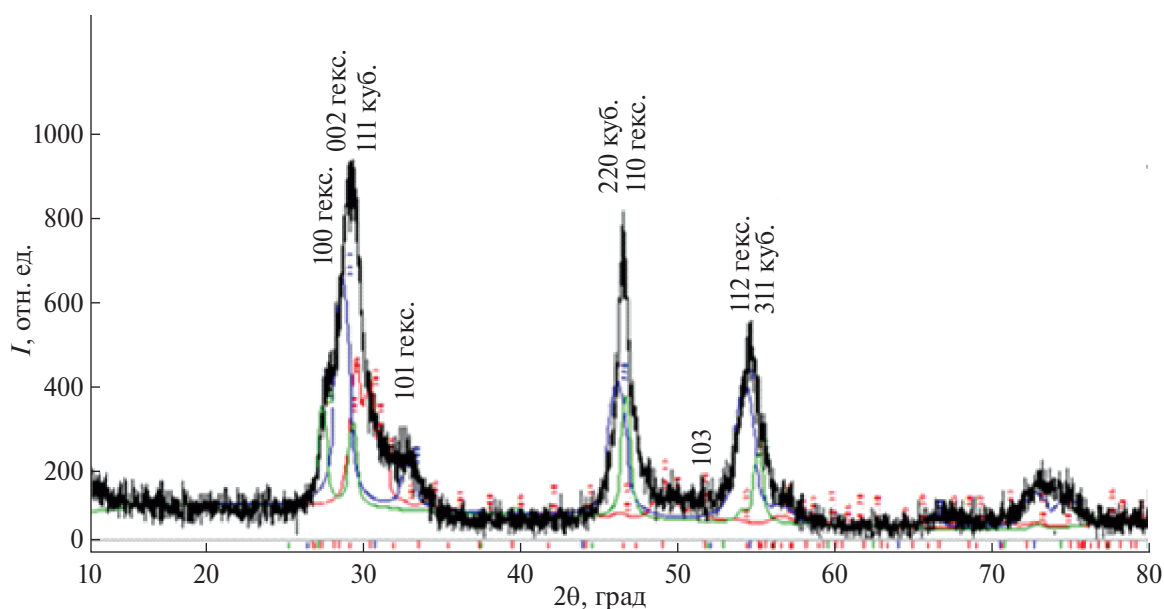


Рис. 10. Рентгенограмма порошка ZnS–Mn.

людающиеся на электронных фотографиях глобулы и агломераты различного размера. Введение в сульфид цинка ионов Mn^{2+} проявляется увеличением интенсивности полосы в области длин волн >300 нм. Это обстоятельство связано с увеличением дефект-

ности кристаллов ZnS при вхождении в их состав ионов Mn^{2+} . Собственные полосы поглощения ионов Mn^{2+} в спектре не проявляются из-за их малой концентрации (0.050 ат. % ионов Mn^{2+}) при соответствующих ионам Mn^{2+} невысоких коэффициен-

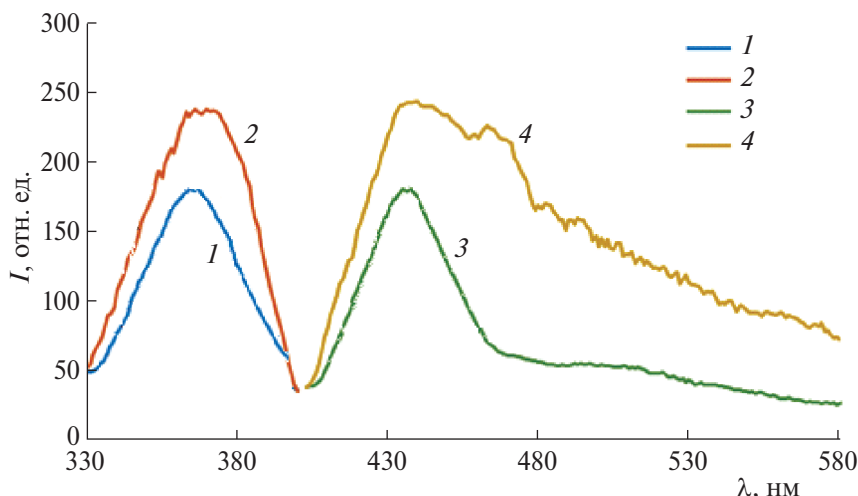


Рис. 11. Спектры возбуждения фотолюминесценции (1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) образцов ZnS (1, для люминесценции $\lambda_d = 450$ нм, 3, при возбуждении $\lambda_b = 360$ нм) и ZnS–Mn (2, для люминесценции $\lambda_d = 469$ нм, 4, при возбуждении $\lambda_b = 360$ нм).

тах поглощения. Полученные результаты соотносятся с данными работы [31], полученными для продуктов подобного синтеза.

Фотолюминесценция порошков ZnS и ZnS–Mn зарегистрирована при фотовозбуждении излучением, соответствующим поглощению первичных частиц наноразмерного диапазона 360 нм (рис. 11). Спектры возбуждения зарегистрированы для ФЛ 450 нм порошка ZnS и 469 нм порошка ZnS–Mn. Во втором случае батохромное смещение длины волны связано с ходом ниспадающей ветви полосы ФЛ под влиянием ионов Mn^{2+} . Исходя из положения и вида полосы (рис. 11, спектр 3), возникновение люминесценции ZnS при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм можно объяснить протеканием рекомбинационных процессов на уровнях дефектов в полупроводниковых кристаллах [1, 19, 20, 26]. По данным [14, 48], в интервале длин волн 400–480 нм полосу ФЛ связывают с однократно отрицательно заряженными вакансиями цинка (V_{Zn}'). Полосы люминесценции в зеленой области спектра связывают с двухзарядными вакансиями ионов цинка (V_{Zn}'') [1, 4] и вакансиями серы (V_S) [14, 48, 49]. Максимуму полосы (V_S) приписывают значение длины волны в области 520 нм [49]. Также при длинах волн >500 нм в спектрах наблюдаются полосы, связанные с дефектами, которые создают атомы кислорода. Они достаточно легко занимают вакансии и замещают атомы в узлах подрешетки серы [50].

Область возбуждения люминесценции ZnS соответствует переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости и на уровни высоколежащих дефектов кристаллов. Значительное неоднородное уширение полос в спектрах люминесценции и воз-

буждения люминесценции (рис. 11, спектры 1 и 3) подтверждает представленные выше результаты и соответствующее им заключение о неоднородности структуры частиц порошка.

Полоса ФЛ порошка ZnS–Mn более широкая и сложная (рис. 11, спектр 4). Ее ниспадающая ветвь поднята относительно полосы ФЛ порошка ZnS (рис. 11, спектр 3). В спектральной области >450 нм, вероятно, проявляется влияние низкорасположенных в запрещенной зоне энергетической диаграммы кристаллов ZnS уровней дефектов, которые создают ионы Mn^{2+} . При больших длинах волн возможно проявление люминесценции, связанной непосредственно с переходами между уровнями энергии ионов марганца. Аддитивность интенсивностей полос, связанных с этими процессами, определяет ход ниспадающей ветви в спектре ФЛ порошка ZnS–Mn. Полоса возбуждения ФЛ порошка ZnS–Mn (рис. 11, спектр 2) батохромно смещена относительно полосы возбуждения ФЛ порошка ZnS (рис. 11, спектр 1). Это связано с появлением новых дефектов и соответствующих им уровней энергии на диаграмме сульфида цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе Методом возникающих реагентов в гомогенной среде додекана синтезирован легированный ионами Mn^{2+} порошок сульфида цинка. Методом электронной микроскопии с применением микрозондового, рентгенофазового и химического анализа исследован элементный состав, структура и морфология порошка. Вид спектров диффузного отражения, возбуждения ФЛ и фотолюминесценции образцов порошков ZnS и ZnS–Mn подтверждает

заклучение о многоуровневой политипной структуре вещества и позволяет высказать предположения о причинах возникновения ФЛ образцов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников межрегионального центра коллективного пользования Томского государственного университета за регистрацию рентгеновских спектров и ЗАО “СуперОкс” (г. Москва) за проведение электронных микроскопических исследований синтезированных образцов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125.
2. Сергеева Н.М., Богданов С.П., Омаров Ш.О. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 46 (72). С. 56.
3. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. Р. 474.
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674>.
4. Lu W., Guo X., Luo Y. et al. // Chem. Eng. J. 2019. № 355. Р. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.132>
5. Ramya E., Rao M.V., Rao D.N. // Physica E. 2019. V. 107. Р. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.010>
6. Садовников С.И., Ищенко А.В., Ваништейн И.А. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1183.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090147>
7. Kumar S., Bhushan R., Kumar S.R., Rajpal S. // Chalcogenide Lett. 2022. V. 19. № 1. Р. 1.
<https://doi.org/10.15251/CL.2022.191.1>
8. Садовников С.И. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 6. С. 571. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4867?locatt=label:RUSSIAN>
9. Shakil M.A., Das S., Rahman M.A. et al. // Mater. Sci. Appl. 2018. V. 9. Р. 751. <http://www.scirp.org/journal/msa>
10. Hurta T. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1161. Р. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.070>
11. Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Марков В.Ф. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 319.
12. Селянина А.Д., Маскаева Л.Н., Воронин В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 26.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601213>
13. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 4. С. 363.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23040061>
14. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. С. 192.
15. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 3. Р. 416.
16. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41.
17. Огуцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1188.
18. Othman A.A., Osman M.A., Ali M.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. Р. 1752.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02693-z>
19. Vineeshkumar T.V., Rithesh Raj D., Prasanth S. et al. // Opt. Mater. 2014. № 37. Р. 439.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.037>
20. Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari N. et al. // Optik. 2016. № 127. Р. 7958.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.05.011>
21. Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 1. С. 172.
22. Сагдеев Д.О. Автореф. ... канд. хим. наук. Казань, 2019. 20 с.
23. Patel N.H., Deshpande M.P., Chaki S.H., Keharia H.R. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2017. V. 28. № 15. Р. 10866.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-6865-y>
24. Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 6. С. 745.
25. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 185 с.
26. Denzler D., Olschewski M., Sattler K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 5. Р. 2841.
27. Kunstman P., Coulon J., Kolmykov O. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. Р. 760.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.047>
28. Зарубанов А.А., Журавлев К.С. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 392.
29. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1734.
30. Исаева А.А., Смагин В.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1020.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100064>
31. Затонская Л.В., Смагин В.П., Харнутова Е.П., Игнатов Е.В. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 6. С. 570.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.06.52591.9820>
32. Перов Э.И., Ирхина Е.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 7. С. 120.
33. Перов Э.И., Ирхина Е.П., Ильина Е.Г. и др. Способ получения сульфида металла. Пат. РФ 2112743.
34. Ирхина Е.П. Автореф. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2000. 19 с.

35. Мощенская Н.В., Дерябина И.В., Перов Э.И. // Изв. АлтГУ. 2000. № 3 (17). С. 19.
36. Харнудова Е.П., Перов Э.И. // Изв. АлтГУ. 2010. № 3—2 (67). С. 186.
37. Ильина Е.Г., Смагин В.П., Затонская Л.В., Харнудова Е.П. // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 107.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2020.02.020>
38. Ильина Е.Г., Санталова Н.А., Дунаева К.М. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 1297.
39. Гордон А., Форд Р. Спутник химии. М.: Мир, 1976. С. 441.
40. Живописцев В.П., Селезнёва Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. С. 51.
41. Лаврухина К.А., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. С. 25.
42. Kharkov A.M., Sitnikov M.N., Begisheva O.B. et al. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2021. P. 1118.
43. Караксина Э.В. Автореф. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород, 2004. 40 с.
44. Фадеева В.И., Шеховцова Г.Н., Иванов В.И. и др. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2001. 463 с.
45. Кравцова А.Н., Будник А.П., Цатурян А.А. и др. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1435.
<https://doi.org/10.26902/JSC20170717>
46. Садовников С.И., Попов И.Д. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 11. С. 1787.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.11.50106.107>
47. Liao W-H., Hu Q-Q., Cheng M. et al. // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 33344.
<https://doi.org/10.1039/d1ra06427d>
48. Кучакова Т.А., Весна Г.В., Макап В.А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 11. С. 1316. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5654>
49. Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 9. С. 1025.
<https://doi.org/10.1134/1.1797471>
50. Морозова Н.К., Каретников И.А., Мидерос Д.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1185.
<https://doi.org/10.1134/S106378260610006X>

SYNTHESIS AND ALLOYING OF ZINC SULFIDE IN A HOMOGENEOUS SYSTEM BASED ON DODECANE, ITS IDENTIFICATION AND OPTICAL PROPERTIES

M. A. Zarudskikh^a, E. G. Ilina^a, A. S. Mankevich^b, V. P. Smagin^{a, *}

^aAltai State University, Russia, 656049 Barnaul, Lenin Ave., 61

^bZAO "SuperOx", Russia, 117246 Moscow, Scientific Ave., 20

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Zinc sulfide doped with Mn²⁺ ions was synthesized in a homogeneous dodecane medium by the method of emerging reagents. By methods of chemical and X-ray phase analysis, IR spectroscopy, electron microprobe microscopy, identification of products was carried out, photographs of the surface of powder particles (SEM) were recorded. Based on the totality of the results, a conclusion is made about the formation of nanoscale objects having a polytype structure with a predominance of distorted cubic crystals forming agglomerates up to 10 microns in size in ZnS powder and up to 100 microns in ZnS—Mn powder. The formation of nanoscale ZnS particles is confirmed by spectral data. The effect of manganese ions on the photoluminescence (FL) of the powder is manifested by a change in the type of the descending branch of the ZnS—Mn FL band, it is associated with recombination processes at the levels of defects formed by Mn²⁺ ions in the ZnS structure at their low concentration.

Keywords: zinc sulfide, alloying, manganese (II) ions, non-aqueous homogeneous synthesis, dodecane, photoluminescence

УДК 547-38+546.87

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ГАЛОВИСМУТАТОВ ПИРИДИНИЯ

© 2024 г. П. А. Буйкин^{a, b, *}, А. С. Жаворонков^b, А. Б. Илюхин^b, В. Ю. Котов^{a, b}^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: peterzz@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 23.09.2023 г.

Принята к публикации 06.10.2023 г.

Выделены из водных растворов и структурно охарактеризованы твердые растворы бром-иодовисмутатов пиридиния. Установлено, что состав образующихся твердых растворов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) зависит от соотношений органический катион/висмут и бром/иод в исходном растворе. Показано существование в системе пяти полиморфных модификаций для составов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$, две из которых относятся к иодовисмутату $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, твердые растворы, галовисмутаты, пиридиний

DOI: 10.31857/S0044457X24020046 EDN: ZIGTLG

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных гибридных галовисмутатов (~1200 структур по данным CSD [1]) одними из наиболее изученных являются галовисмутаты однозарядных катионов производных пиридиния (~400 структур по данным CSD) [2–7]. В кристаллической структуре некоторых из этих полупроводниковых соединений имеются 1D-цепи анионов $[\text{BiX}_4]_n^{n-}$ [8–10] или $[\text{BiX}_5]_n^{2n-}$ [2, 11, 12] ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), наличие которых обуславливает низкие значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g). По-видимому, именно это побудило авторов [5] к созданию бессвинцовой перовскитной солнечной ячейки, в которой светопоглощающим веществом являлся иодовисмутат пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$. Однако эффективность полученной солнечной ячейки на основе иодовисмутата пиридиния (0.9%) оказалась существенно ниже эффективности свинцовых перовскитных солнечных ячеек. В литературе в основном изучены кристаллическая структура и свойства индивидуальных галовисмутатов и производных пиридиния. Так, для пиридиния известны бинарные хлоровисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiCl}_4$ [13], $[\text{HPy}]_3\text{BiCl}_6$ [14], $[\text{HPy}]_6\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}$ [15] и $[\text{HPy}]_2\text{BiCl}_5\text{Py}$ [16], бромовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ [17] и $[\text{HPy}]_6\text{Bi}_4\text{Br}_{18}$ [18], а также иодовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$ [5] и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [19]. В настоящей работе получены различные твердые растворы бром-иодовисмутатов пиридиния, изучены их кристаллическое строение и оптические свойства, показано влияние замещения Br на I в твердых рас-

творях на значения E_g полупроводниковых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез галовисмутатов пиридиния p0–p8. К 26 мл 0.5 М раствора нитрата пиридиния, содержащего 0.3 моль азотной кислоты, добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0.1 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 моль галогенидов калия ($\text{KBr} + \text{KI}$, p0 — 0 мол. % KI, p1 — 2.5 мол. % KI, p2 — 5 мол. % KI, p3 — 7.5 мол. % KI, p4 — 10 мол. % KI, p5 — 12.5 мол. % KI, p6 — 30 мол. % KI, p7 — 60 мол. % KI, p8 — 100 мол. % KI). Выпавшие осадки отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Продукт синтеза p2 содержал более крупные оранжево-красные (p2a) и более мелкие оранжевые кристаллы (p2b). Разделение проводили путем декантации взвеси мелких кристаллов. По данным РФА (рис. S2), выделенные продукты p0, p3–p8 являются однофазными. При этом $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ (p0) кристаллизуется в пр. гр. $I2/a$, $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ (p1 и p2a) состоят из двух фаз, которые кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$ и $Pbca$, а $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (p2b, p3–p8) — в пр. гр. $Pnma$. Выход однофазных продуктов составил: 60% (p0), 51% (p3), 65% (p4), 67% (p5), 87% (p6), 89% (p7), 86% (p8).

Синтез галовисмутатов пиридиния p9–p13. К 0.5 мл 0.5 М раствора нитрата пиридиния, содержащего 0.3 моль азотной кислоты, добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0.1 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и

2 моль галогенидов калия (KBr + KI, **p9** — 12.5 мол. % KI, **p10** — 15 мол. % KI, **p11** — 30 мол. % KI, **p12** — 60 мол. % KI, **p13** — 100 мол. % KI). Выпавшие осадки отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S2), выделенные продукты [HPy]BiX₄ (**p11–p13**) являются однофазными и кристаллизуются в пр. гр. *Pbcn*. Выход составил: 48% (**p11**), 51% (**p12**), 80% (**p13**). При содержании иодида калия в смеси галогенидов <12.5% осадки галовисмутатов не образуются.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Экспериментальные данные для соединений **I–V** собраны на дифрактометре Bruker D8 Venture ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$, графитовый монохроматор) [20]. Поглощение учтено полумпирическим методом по эквивалентам в программе SADABS [21] или TWINABS [22]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных атомов галогена получены при анизотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов. Структуры уточнены полноматричным анизотропным МНК. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [23]. Длины связей Bi–X (X = Br, I) приведены в табл. S2.

Поскольку матрица 0 0 0.5/1 0 0/0 1 0 переводит ячейку III в IV, мы обработали массив IV в удвоенной ячейке (табл. S3), статистика интенсивностей рефлексов однозначно указала на правильность выбора ячейки соединения IV.

Экспериментальные данные для структур **I–V** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2280117–2280122, 2296769); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α , позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение) при комнатной температуре. Диапазон измерений $2\theta = 5^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом 0.02° . Полнопрофильный анализ порошков выполняли с помощью программы TOPAS 4.2 [24].

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 в диапазоне частот $11\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелка–Мунка [25] от энергии света согласно уравнению:

$$(F(R_d) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g),$$

где коэффициент γ равен 1 (выбран как среднее значение между величинами данного коэффициента для прямозонных и непрямозонных полупроводников, поскольку неизвестен тип проводимости). Функция Кубелки–Мунка была получена с использованием уравнения:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d},$$

где $F(R_d)$ — абсолютное отражение слоя образца. Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) оценивали экстраполяцией линейной части, соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). Спектры EDX для соединений **p0–p13** были получены на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм^2) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Данные EDX были получены с области образца ($0.5 \times 0.6\text{ мкм}$) для получения усредненного состава. По данным EDX образцов **p0, p1, p2a, p9–p13**, отношение Bi : X (сумма галогенов) составляет $1 : 4.00 \pm 0.05$, для образцов **p3–p8** — $1 : 4.46 \pm 0.07$. Ошибка определения весовой доли атомов галогенов ~1%. Мольную долю иода среди галогенов в выделяемых продуктах, по данным EDX, определяли из соотношения сигналов галогенов:

$$I_{\text{EDX}} = \frac{I, \%}{I, \% + \text{Br}, \%}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все выделенные галовисмутаты пиридиния были получены в результате смешения водного раствора, содержащего нитрат висмута и смесь галогенидов калия, и подкисленного раствора нитрата пиридиния. Для получения бромовисмутата пиридиния [HPy]BiBr₄ [14] использовали соотношение $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 13 : 1$, так как соотношения от 1 : 4 до 4 : 1 не привели к получению нужной фазы. Детали уточнения дифрактограммы выделенного [HPy]BiBr₄ (**p0**): пр. гр. *I2/a*, $a = 7.4518(7)$, $b = 13.5162(6)$, $c = 11.8004(5)\text{ Å}$, $\beta = 96.744(6)^\circ$, $V = 1180.32(13)\text{ Å}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.553\%$, $R_{\text{exp}} = 3.62\%$, $R_{\text{wp}} = 8.27\%$, $R_p = 6.13\%$, $\text{GOF} = 2.29$. При соотношении концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 13 : 1$ и доле иода в исходном растворе 2.5 и 5 мол. % были выделены кристаллические порошки тетрагаловисмутатов пиридиния [HPy]BiBr_{2.87}I_{1.13} (**p1**) и [HPy]BiBr_{2.63}I_{1.37} (**p2a**) соответственно. Из полученных образцов были отобраны отдельные кристаллы для установления кристаллической структуры этих соединений. По данным рентгеноструктурного анализа была установлена

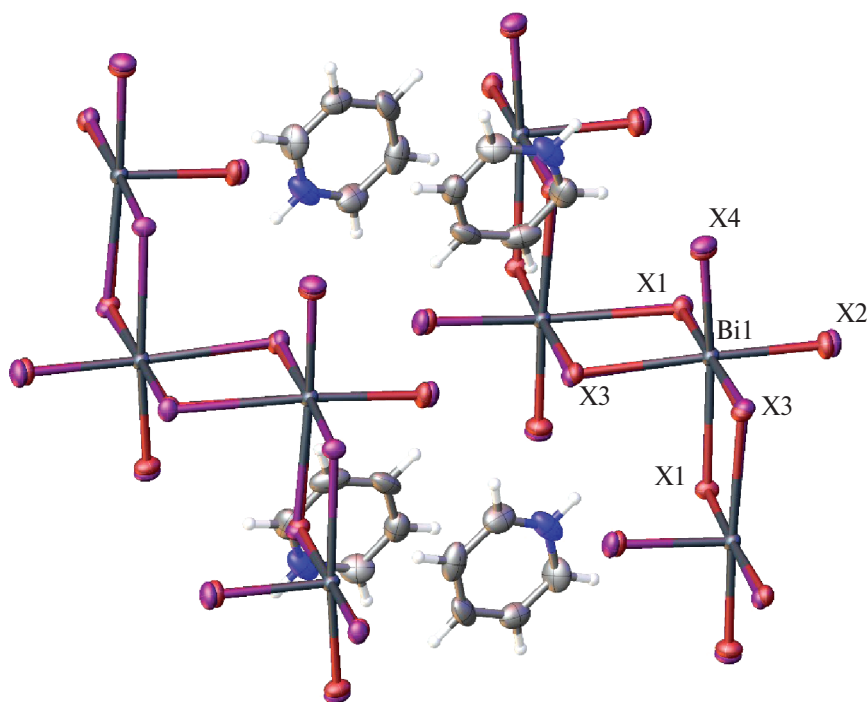


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

структура кристалла $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{3.376}\text{I}_{0.624}$ (**I**), взятого из порошка **p1**, а также структуры $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{2.838}\text{I}_{1.162}$ (**IIa**, $P2_1/c$) и $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{3.052}\text{I}_{0.948}$ (**IIb**, $Pbca$) из порошка **p2a**. Детали уточнения дифрактограмм:

p1: (фаза I, 91.5%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.4976(9)$, $b = 13.3702(16)$, $c = 7.5469(10)$ Å, $\beta = 107.024(10)^\circ$, $V = 1205.8(2)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.686\%$, (фаза IIb, 8.5%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.5122(12)$, $b = 7.5156(12)$, $c = 23.903(3)$ Å, $V = 2427.4(6)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 1.037\%$, $R_{\text{exp}} = 7.47\%$, $R_{\text{wp}} = 10.68\%$, $R_p = 6.04\%$, $\text{GOF} = 1.43$;

p2a: (фаза IIa, 27.6%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.660(3)$, $b = 13.648(4)$, $c = 7.560(5)$ Å, $\beta = 107.36(3)^\circ$, $V = 1246.7(9)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 2.931\%$, (фаза IIb, 72.4%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.420(3)$, $b = 7.587(3)$, $c = 24.166(6)$ Å, $V = 2460.5(13)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 6.719\%$, $R_{\text{exp}} = 5.57\%$, $R_{\text{wp}} = 13.13\%$, $R_p = 9.87\%$, $\text{GOF} = 2.36$.

Образование твердых растворов в результате добавления ионов иода приводит к понижению симметрии структуры с $I2/a$ на $P2_1/c$. Кристаллы I, IIa и IIb не претерпевают фазовых переходов при охлаждении до 100 К. Атомы иода преимущественно заполняют мостиковые позиции в структуре (20% по сравнению с 11% для I, 42% по сравнению с 19% для IIa и 27% по сравнению с 21% для IIb). При этом позиция X1 в IIa (рис. 1) заселена атомами иода на 53% при содержании иода в маточном растворе всего 5%. Похожую ситуацию ранее наблюдали для твердых растворов галовисмутатов бис-4-пиколиноэтана [26], а также для ряда других соединений, например

в [27, 28]. Стоит отметить, что внедрение атомов иода в структуру приводит к увеличению расстояний между соседними цепями $[\text{BiX}_4]_n^{n-}$. В результате галогенные взаимодействия между двумя цепями ослабевают.

При доле иода в исходном растворе ≥ 5 мол. % выделяются твердые растворы со структурой $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [19], а при доле $> 7.5\%$ они являются основным продуктом взаимодействия: $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.44}\text{I}_{4.56}$ (**p3**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{3.52}\text{I}_{5.48}$ (**p4**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{2.54}\text{I}_{6.46}$ (**p5**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.36}\text{I}_{8.64}$ (**p6**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.09}\text{I}_{8.91}$ (**p7**) и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.04}\text{I}_{8.96}$ (**p8**). Детали уточнения **p3**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1631(11)$, $b = 22.7520(9)$, $c = 8.2232(5)$ Å, $V = 3398.2(3)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.437\%$, $R_{\text{exp}} = 3.73\%$, $R_{\text{wp}} = 6.46\%$, $R_p = 4.63\%$, $\text{GOF} = 1.73$; **p4**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1933(16)$, $b = 22.7400(16)$, $c = 8.3018(6)$ Å, $V = 3434.6(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.484\%$, $R_{\text{exp}} = 8.01\%$, $R_{\text{wp}} = 9.20\%$, $R_p = 7.26\%$, $\text{GOF} = 1.15$; **p5**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.2140(14)$, $b = 22.7870(16)$, $c = 8.3888(6)$ Å, $V = 3481.7(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.491\%$, $R_{\text{exp}} = 8.28\%$, $R_{\text{wp}} = 9.35\%$, $R_p = 7.30\%$, $\text{GOF} = 1.13$; **p6**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.7859(10)$, $b = 23.7410(11)$, $c = 10.0856(7)$ Å, $V = 3540.4(4)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.514\%$, $R_{\text{exp}} = 9.25\%$, $R_{\text{wp}} = 10.77\%$, $R_p = 8.39\%$, $\text{GOF} = 1.16$; **p7**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8071(6)$, $b = 23.8047(8)$, $c = 10.1026(4)$ Å, $V = 3561.0(2)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.463\%$, $R_{\text{exp}} = 6.48\%$, $R_{\text{wp}} = 7.94\%$, $R_p = 6.12\%$, $\text{GOF} = 1.23$; **p8**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8080(5)$, $b = 23.8081(5)$, $c =$

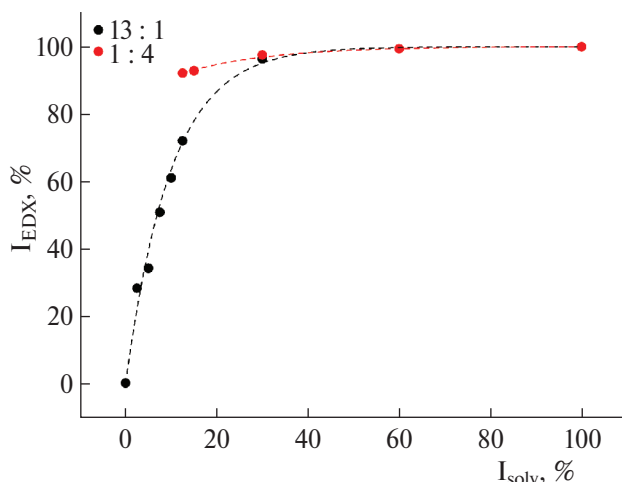


Рис. 2. Зависимость доли иода в твердых растворах (I_{EDX}) от содержания иода в маточном растворе (I_{solv}) с различным соотношением $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+}$.

$= 10.0996(3) \text{ \AA}$, $V = 3560.60(18) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.383\%$, $R_{\text{exp}} = 4.09\%$, $R_{\text{wp}} = 6.00\%$, $R_p = 4.56\%$, $\text{GOF} = 1.47$. Все выделенные порошки **p3–p8** не содержали достаточно крупных монокристаллов для уточнения их кристаллической структуры. Однако, по данным РФА, при доле иода в исходном растворе 5 мол. % в **p2b** были обнаружены мелкие оранжевые кристаллы **Пс**, соответствующие кристаллической ячейке **p3–p5**. Детали уточнения **p2b**: (фаза **Пс**) пр. гр. $Pnma$, $a = 18.142(3)$, $b = 22.690(3)$, $c = 8.2353(12) \text{ \AA}$, $V = 3389.9(8) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.928\%$, (фаза **IIa**) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.6438(11)$, $b = 13.4369(17)$, $c = 7.6532(9) \text{ \AA}$, $\beta = 106.959(7)^\circ$, $V = 1243.7(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.491\%$, $R_{\text{exp}} = 7.48\%$, $R_{\text{wp}} = 8.98\%$, $R_p = 6.90\%$, $\text{GOF} = 1.20$. При охлаждении кристаллов **Пс** до 100 К наблюдается фазовый переход $Pnma \rightarrow P\bar{1}$. К сожалению, кристаллы **Пс** имеют слишком маленький размер и отражают до $2\theta = 30^\circ$. В связи с этим качество полученной структуры позволяет судить лишь о структурной формуле соединения и приблизительном составе выбранного кристалла твердого раствора — $[\text{HPy}]\text{Bi}_2\text{Br}_{7.7}\text{I}_{1.3}$.

Изменение соотношения концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+}$ на 1:4 в исходном растворе привело к образованию галовисмутатов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$. Из систем с долей иода в исходном растворе 12.5, 15, 30, 60 и 100 мол. % были выделены кристаллические порошки тетрагаловисмутатов пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.33}\text{I}_{3.67}$ (**p9**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.30}\text{I}_{3.70}$ (**p10**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.11}\text{I}_{3.89}$ (**p11**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.04}\text{I}_{3.96}$ (**p12**) и $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$ (**p13**) соответственно. Детали уточнения **p9**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5220(8)$, $b = 14.1534(16)$, $c = 7.7312(10) \text{ \AA}$, $V = 1370.2(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.736\%$, $R_{\text{exp}} = 4.20\%$, $R_{\text{wp}} = 8.84\%$, $R_p = 6.49\%$, $\text{GOF} = 2.10$; **p10**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5690(9)$, $b = 14.1847(9)$, $c = 7.7445(8) \text{ \AA}$, $V =$

$= 1380.7(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.293\%$, $R_{\text{exp}} = 2.95\%$, $R_{\text{wp}} = 12.96\%$, $R_p = 9.53\%$, $\text{GOF} = 4.40$; **p11**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7562(6)$, $b = 14.2169(10)$, $c = 7.7597(6) \text{ \AA}$, $V = 1407.26(16) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.460\%$, $R_{\text{exp}} = 7.63\%$, $R_{\text{wp}} = 13.75\%$, $R_p = 10.44\%$, $\text{GOF} = 1.80$; **p12**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7767(9)$, $b = 14.2428(11)$, $c = 7.7620(7) \text{ \AA}$, $V = 1412.49(19) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.169\%$, $R_{\text{exp}} = 9.50\%$, $R_{\text{wp}} = 12.96\%$, $R_p = 10.01\%$, $\text{GOF} = 1.36$; **p13**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7798(6)$, $b = 14.2545(10)$, $c = 7.7609(6) \text{ \AA}$, $V = 1413.80(17) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.754\%$, $R_{\text{exp}} = 4.18\%$, $R_{\text{wp}} = 9.69\%$, $R_p = 7.10\%$, $\text{GOF} = 2.32$. Доля иода среди галогенов в выделяемых продуктах (I_{EDX}) существенно больше, чем в исходном растворе, при этом I_{EDX} для систем с соотношением концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 1:4$ существенно превышает I_{EDX} для систем с соотношением концентраций 13:1 (рис. 2).

Кристаллы иодовисмутата пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$, отобранные из **p12**, претерпевают обратимый фазовый переход $Pbcn$ (**V**) $\rightarrow P2_1/c$ при охлаждении $< 250 \text{ K}$, подтверждая данные [5]. Тем не менее кристаллы твердого раствора $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.601}\text{I}_{3.399}$ (**III**), отобранные из образца **p10**, при температуре 100 К кристаллизуются в пр. гр. $Pbca$ с удвоенным параметром ячейки. Отметим еще раз, что высокотемпературные фазы для **III–V** изоструктурны. Полиморф **V** имеет похожую упаковку, как и у низкотемпературной фазы $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$ [5]. При этом короткие контакты $\text{I} \cdots \text{I}$ остаются в том же диапазоне ($3.90 \text{ \AA}$), что и в низкотемпературном полиморфе ($3.82\text{–}3.97 \text{ \AA}$). В структурах **III** и **IV** сохраняется тенденция преимущественного заполнения мостиковых позиций галогенов, как это было отмечено для структур **I** и **IIa**. Однако из-за высокого содержания иода разница в заселенностях мостиковых и терминальных положений атомами иода не столь существенная (79% по сравнению с 91% для **III** и 90% по сравнению с 96% для **IV**).

Оптические свойства полученных твердых растворов определяются типом кристаллической структуры и содержанием иода в гибридных галовисмутатах. Для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, имеющего изолированные анионы, величина E_g практически линейно (рис. 3) зависит от содержания иода в анионе, снижаясь от 2.28 эВ для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.44}\text{I}_{4.56}$ до 2.11 эВ для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.04}\text{I}_{8.96}$. Для соединений состава $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ характерно изменение E_g от 2.79 эВ для $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ до 1.98 эВ для $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из водных растворов, содержащих галовисмутат-анионы и катионы пиридиния, при стоянии выделяются галовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$. При

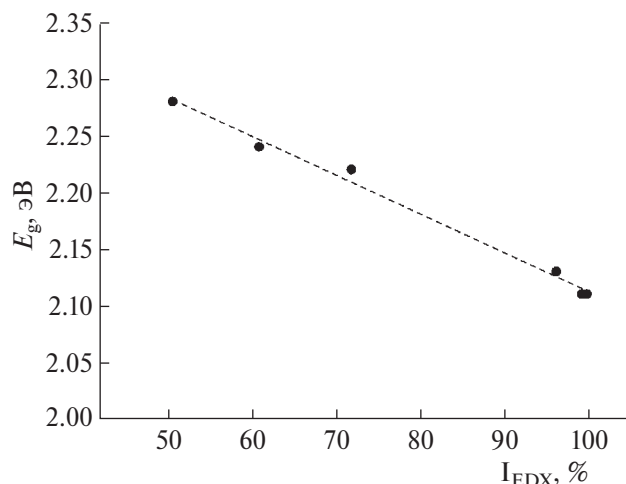


Рис. 3. Зависимость значений оптической ширины запрещенной зоны (E_g) от доли иода в твердых растворах $p3-p8$ (I_{EDX}). По оси у E_g , эВ.

комнатной температуре соединения $[Hpy]BiX_4$ кристаллизуются в четырех полиморфных модификациях: $I2/a$, $P2_1/c$, $Pbcn$ и $Pbca$. Иодовисмутат $[Hpy]BiI_4$ при охлаждении претерпевает обратимый фазовый переход $Pbcn \rightarrow P2_1/c$. Ранее в работе [5] данные РФА светопоглощающей пленки $[Hpy]BiI_4$ были сопоставлены с расчетной дифрактограммой этого вещества при низкой температуре для доказательства нанесения этой фазы на подложку. Ввиду наличия фазового перехода можно предположить, что идентификация $[Hpy]BiI_4$ в составе солнечного элемента и соотнесение рефлексов по данным РФА были выполнены в этой работе некорректно. Кроме того, величина E_g светопоглощающей пленки в [5] составляет 2.19 эВ, что значительно превосходит величину E_g для кристаллического $[Hpy]BiI_4$ (1.98 эВ) и близка к значениям, присущим иодовисмутатам с островными анионами. По-видимому, авторам [5] не удалось нанести $[Hpy]BiI_4$ на подложку в процессе сборки солнечного элемента. В этом случае для окончательного вывода об эффективности солнечных элементов на основе $[Hpy]BiI_4$ следует найти другую методику его нанесения на подложку, возможно, используя для этого сольваты иодовисмутатов пиридиния. Нами также обнаружено, что для твердых растворов $[Hpy]_3Bi_2X_9$, в отличие от ранее изученных твердых растворов [26], зависимость E_g от I_{EDX} имеет линейный характер. Изучение причин подобного различия является предметом дальнейшего исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова за предоставленную возмож-

ность проведения рентгеноструктурного и рентгенофазового экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания 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/S0044457X24020046>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Chem. — A Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. <https://doi.org/10.1002/chem.201703747>
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Buikin P.A. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 537. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.020>
- Robertson B.K., McPherson W.G., Meyers E.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3531. https://doi.org/10.1021/J100870A028/ASSET/J100870A028.FP.PNG_V03
- Li T., Hu Y., Morrison C.A. et al. // Sustain. Energy Fuels. 2017. V. 1. № 2. P. 308. <https://doi.org/10.1039/c6se00061d>
- Balabanova S.P., Buikin P.A., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070038>
- Usoltsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1482. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100193>
- Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Baranchikov A.E. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 490. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.012>
- Li A., Wu M., Zhang J. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 16. P. 5065. <https://doi.org/10.1039/D3DT00210A>
- Hu X., Wang J., Mao W. et al. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. № 5. P. 1099. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202004010>
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. <https://doi.org/10.1039/c7nj04948j>
- Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>

13. Józko J., Medycki W., Zaleski J. *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 15. P. 3222. <https://doi.org/10.1039/B102697F>
14. Tarasiewicz J., Jakubas R., Bator G. *et al.* // *J. Mol. Struct.* 2009. V. 932. № 1–3. P. 6. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2009.05.034>
15. Aurivillius B., Stålhandske C., Eriksen T.E. *et al.* // *Acta Chem. Scand.* 1978. V. 32a. P. 715. <https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.32A-0715>
16. James S.C., Lawson Y.G., Norman N.C. *et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000. V. 56. № 4. P. 427. <https://doi.org/10.1107/S0108270100000263/AV1032IISUP3.HKL>
17. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. *et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 139. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.002>
18. Li S.G., Chen L., Xiang Y. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1130. P. 617. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.025>
19. Möbs J., Gerhard M., Heine J. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14397. <https://doi.org/10.1039/D0DT03427D>
20. Bruker // APEX3 2016. Madison.
21. Sheldrick G.M. // *Programs Scaling Absorpt. Correct. Area Detect. Data*, 1997.
22. Sheldrick G.M. // *TWINABS* 2012/1, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 2012.
23. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
24. Coelho A. // Bruker AXS GmbH 2009.
25. Kubelka P., Munk F. // *Z. Tech. Phys.* 1931. V. 12. № 1930. P. 593. <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>
26. Kotov V.Y., Lunkov I.S., Buikin P.A. *et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. № 5. P. 2666. <https://doi.org/10.1039/D2NJ05184B>
27. Leblanc N., Mercier N., Allain M. *et al.* // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
28. Hu Y.Q., Hui H.Y., Lin W.Q. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 24. P. 16346. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01439>

SOLID SOLUTIONS OF PYRIDINIUM HALOBISMUTHATES

P. A. Buikin^{a, b, *}, A. S. Zhavoronkov^b, A. B. Ilyukhin^b, V. Yu. Kotov^{a, b}

^aHSE University, 101000, Moscow, Russian Federation

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

*e-mail: peterzz@mail.ru

Solid solutions of pyridinium bromo-iodobismuthates were isolated from aqueous solutions and structurally characterized. The composition of the resulting solid solutions [HPy]BiX₄ and [HPy]₃Bi₂X₉ (X = Br, I) was found to depend on the ratios of pyridinium/bismuth and bromine/iodine in the initial solution. The existence of five polymorphic modifications in the system for [HPy]BiX₄ compounds was shown. Two different polymorphs were found for iodobismuthate [HPy]BiI₄.

Keywords: crystal structure, solid solutions, halobismuthates, pyridinium

УДК 548.31

ФТОРООКСАЛАТОУРАНИЛАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. Н. Сережкин^{a, *}, М. С. Григорьев^b, М. В. Сукачева^a,
В. Ю. Лосев^a, Л. Б. Сережкина^a

^aСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
ул. Академика Павлова, 1, Самара, 443011 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 1, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Методом рентгеноструктурного анализа впервые изучено строение кристаллов $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ (II), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV). Урансодержащими структурными единицами являются комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$ (для I и II), $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$ (III) и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (IV) с кристаллохимическими формулами $\text{A}(\text{B}^{01})\text{M}^1$, $\text{A}(\text{B}^{01})_2\text{M}^1$ и $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$ ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$; B^{01} или $\text{Q}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{M}^1 = \text{F}^-$) соответственно. Во всех соединениях атомы U(VI) реализуют пентагонально-бипирамидальную координацию, причем в I–III комплексы уранила имеют одноядерное строение, а в кристаллах IV – цепочечную структуру, аналогичную известной для $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты позволяют считать, что резкий рост растворимости тригидрата оксалата уранила в водных растворах при добавлении фторидов обусловлен эффектом структурной деполимеризации координационных полимеров в присутствии фторид-ионов. Выполнен полуэмпирический расчет и сопоставлены рассчитанные и экспериментальные частоты колебаний в ИК-спектрах II и IV.

Ключевые слова: комплексы уранила, фториды, оксалаты, кристаллическая структура, ИК-спектры

DOI: 10.31857/S0044457X24020054 **EDN:** ZHSYUR

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, фторсодержащие соединения урана образуются на некоторых стадиях химической переработки урансодержащих руд и материалов, в частности при растворении ТВЭЛ в смеси плавиковой и азотной кислот [1]. В отличие от “тяжелых” галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-), фторид-ионы реализуют очень прочные связи с катионами UO_2^{2+} и поэтому занимают одно из первых мест в известном ряду взаимного замещения лигандов в координационной сфере ионов уранила [1–4]. Поскольку при гидротермальном синтезе кристаллов соединений U(VI) в последние десятилетия часто используют водные растворы HF, неудивительно, что фторид-ионы содержатся в структуре кристаллов разнообразных комплексов урана. В частности, в кристаллоструктурных базах данных [5, 6] в настоящее время имеются сведения для ~130 соединений U(VI), содержащих ~200 координационных полиэдров (КП) состава UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$.

Несмотря на значительный объем накопленной информации, исследование топологии структурных

группировок, образованных атомами U(VI), F и O, независимо от природы, состава и строения кислородсодержащих лигандов, было проведено только недавно [7]. Выяснилось, что в подавляющем большинстве известных комплексов UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$ атомы U(VI) проявляют координационное число (КЧ) 7 и образуют КП в виде пентагональной бипирамиды, на главной оси которой находятся атомы кислорода почти линейного иона UO_2^{2+} с $d(\text{U}=\text{O}) \sim 1.77 \text{ \AA}$. В то же время альтернативное КЧ 8 и КП в форме гексагональной бипирамиды, считавшиеся некоторое время наиболее вероятными для фторсодержащих комплексов U(VI) [1], реализуются очень редко. Так, на сегодняшний день известны только три структуры такого рода: UO_2F_2 {31630} [8], $(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ {UJUBEG} [9] и $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_6[(\text{UO}_2)_5(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\text{F}_4]_2$ {TONDAC} [10]. В фигурных скобках здесь и далее указан числовой или буквенный код соединения в базе кристаллоструктурных данных [5] или [6] соответственно.

Цель настоящей работы — исследование строения и некоторых свойств фторооксалатоура-

нилатов $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ (II), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV). К настоящему времени рентгенографически охарактеризован только триклинный $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ {DIKKOX} (V) [11], который отличается от I не только степенью гидратации, но и симметрией кристаллов. Как известно, при аффинажных операциях в химии U(VI) иногда используют осаждение малорастворимого $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (VI), растворимость которого в присутствии фторида натрия из-за образования I (или V) увеличивается в ~1000 раз [1, 12]. К сожалению, из-за недостаточно высокого качества кристаллов V авторы [11] не смогли установить позиции атомов водорода, что осложняет понимание на атомарно-молекулярном уровне причины указанного резкого увеличения растворимости при переходе от VI к V или I. Отметим также, что в работе [11] указаны параметры ячейки триклинного III, который зарегистрирован в CSD с рефкодом {DIKLOY}, хотя для этих кристаллов не были определены пространственная группа симметрии и координаты каких-либо атомов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. В работе [13] приведена методика синтеза кристаллов $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая заключается в предварительном растирании твердых $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NaF, взятых в стехиометрических количествах, дальнейшем растворении сухой смеси в воде и испарении полученного раствора на воздухе до кристаллизации. Выделившиеся кристаллы быстро отфильтровывали под вакуумом, промывали водой, быстро спиртом и эфиром и помещали в плотно закрытые бюксы (по данным авторов, хранение кристаллов на воздухе приводило к их выветриванию, помутнению и разрушению) [13]. Для синтеза фторооксалатоуранилата натрия нами была использована видоизмененная методика. К тригидрату оксалата уранила приливали при перемешивании водный раствор NaF (реагенты имели квалификацию “ч. д. а.”, мольное отношение $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{NaF} = 3$). Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 4–5 сут формировались желтые кристаллы, которые отфильтровывали, быстро промывали только холодной водой и высушивали выдерживанием на воздухе. В итоге вместо триклинного гексагидрата V был получен ромбический тетрагидрат $\text{Na}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I). Структура соединения определена с помощью РСА и изучены некоторые свойства. Выход составил 71%. Ниже представлены результаты химического анализа.

Для I вычислено, %: U 42.81.

Найдено, %: U 41.9.

Синтез II. К предварительно полученному по методике [1] $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (0.200 г, 0.227 ммоль) добавляли $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., 0.213 г, 2.27 ммоль) в мольном соотношении 1 : 10. Реакционную смесь растворяли при перемешивании и нагревании до 80–90°C в минимальном количестве воды (рН раствора 4). Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 8–10 сут выделялись желтые пластинчатые кристаллы. Выход ~64%. Ниже даны результаты химического анализа.

Для $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ вычислено, %: U 44.74.

Найдено, %: U 44.1.

Синтез III. $\text{K}_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F} \times 3\text{H}_2\text{O}$ получен по методике [13]. Результаты химического анализа показаны ниже.

Для III вычислено, %: U 37.42.

Найдено, %: U 37.9.

Отметим, что все линейные параметры триклинной элементарной ячейки III (табл. 1) оказались меньше указанных для {DIKLOY} [11] в среднем на ~1%, что и следовало ожидать, поскольку съемка дифракционной картины III была выполнена при температуре на 200 К ниже, чем для {DIKLOY}.

Синтез IV. В качестве исходных веществ в синтезе использовали $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и CsF, чистота которых отвечала квалификации “ч. д. а.”. К $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2073 г, 0.503 ммоль) и CsF (0.2290 г, 1.508 ммоль) приливали 10 мл воды и нагревали полученную смесь на кипящей водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 3, рН раствора был равен 3. Полученный раствор подвергали медленному испарению на воздухе. Через 3–4 сут из раствора формировались игольчатые желтые кристаллы. Выход составил ~68 %. Ниже представлены результаты химического анализа.

Для IV вычислено, %: U 45.08.

Найдено, %: U 44.3.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [14]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [15] для кристаллов I, III, IV и TWINABS [16] для двойникового кристалла II. В кристалле II второй домен повернут

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ (II), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV)

Параметр	I	II	III	IV
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр., Z	$Pnnt$, 4	$P\bar{1}$, 4	$P\bar{1}$, 2	$P2_1$, 4
a , Å	7.9967(6)	9.6816(14)	6.6530(7)	5.4954(4)
b , Å	21.0920(15)	10.2744(15)	9.1049(10)	16.2258(12)
c , Å	7.2524(5)	10.6125(15)	12.1197(13)	9.6277(6)
α , град	90	104.008(5)	96.372(4)	90
β , град	90	97.041(5)	90.714(4)	98.509(2)
γ , град	90	108.774(5)	93.193(4)	90
V , Å ³	1223.24(15)	946.4(2)	728.35(14)	849.03(10)
ρ , г/см ³	3.020	3.736	2.902	4.130
Излучение (λ , Å)	MoK α (0.71073)			
μ , мм ⁻¹	13.458	18.522	12.075	23.360
T , К	100(2)			
Размеры кристалла, мм	0.40 × 0.08 × 0.06	0.18 × 0.14 × 0.04	0.30 × 0.16 × 0.01	0.14 × 0.06 × 0.04
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2			
θ_{max} , град	29.996	29.999	29.999	29.992
Область h, k, l	$-11 < h < 11$	$-13 < h < 13$	$-9 < h < 9$	$-7 < h < 7$
	$-29 < k < 29$	$-14 < k < 14$	$-12 < k < 12$	$-22 < k < 22$
	$-10 < l < 8$	$-14 < l < 14$	$-17 < l < 15$	$-13 < l < 13$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c \text{ I} > 1.96\sigma(\text{I})$ (N_2)	20194/1913, 0.0621/1705	23086/13231, 0.0845/9991	12407/4226, 0.0786/3322	18570/4936, 0.0398/4645
Число уточняемых параметров	112	272	199	230
R_1 по N_2	0.0228	0.0768	0.0496	0.0261
wR_2 по N_1	0.0481	0.2202	0.1060	0.0447
S	1.117	1.035	0.999	1.044
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	−2.499/1.613	−7.929/6.607	−3.030/2.966	−1.245/1.304

относительно первого на 180° вокруг нормали к плоскости (100). Структура IV псевдоцентросимметрична, однако уточнение в центросимметричной пр. гр. $P2_1/n$ не позволяет получить R_1 ниже ~0.17. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [17] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [18] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н в структурах I и IV локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний О–Н. В структуре III атомы Н не локализованы.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостоверности для кристаллов I–IV приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы КР атомов урана(VI) и параметры водородных связей в I и IV указаны в табл. 2. КЧ атомов в структурах рассчи-

таны с помощью метода пересекающихся сфер [19]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2283794, 2283795, 2283796 и 2283797 для I, II, III и IV соответственно.

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах I и III содержится по одному, а в II и IV — по два кристаллографически независимых атома U(VI). В кристаллах I они занимают частные позиции с точечной симметрией C_S , а во всех остальных случаях находятся в общих позициях с симметрией C_1 . По данным метода пересекающихся сфер, все атомы урана имеют КЧ = 7 и обра-

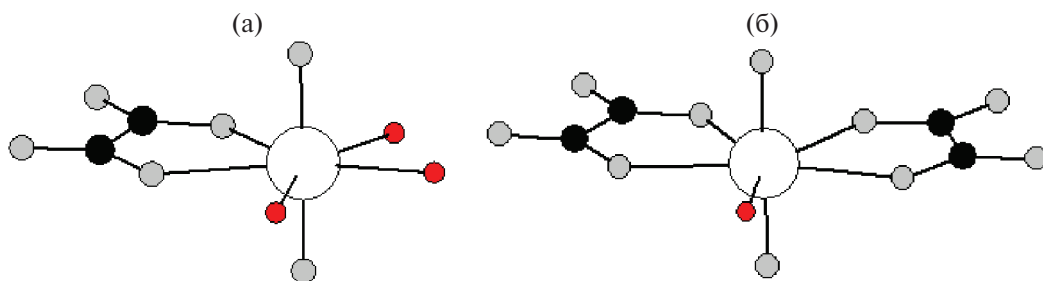


Рис. 1. Строение одноядерных комплексов $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$ в структурах I или II (a) и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$ в структуре III (б).

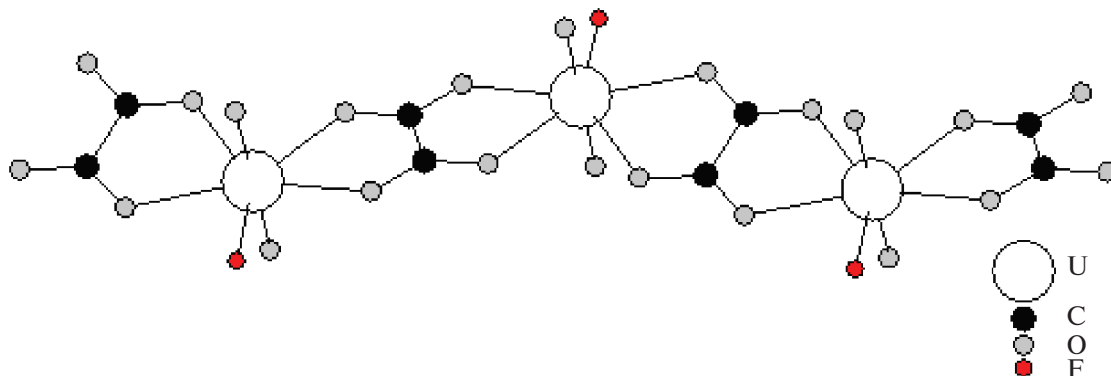


Рис. 2. Фрагмент цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ в структуре IV.

зуют КП в виде пентагональных бипирамид. На главной оси этих бипирамид находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} , для которых $d(\text{U}=\text{O})$ лежат в области 1.768–1.810 Å (табл. 2). Из пяти экваториальных атомов в структурах I, II (рис. 1a), III (рис. 1б) и IV (рис. 2) соответственно 3, 3, 1 и 1 являются фторид-ионами, а остальные представляют собой атомы кислорода оксалат-ионов. Все фторид-ионы по отношению к урану являются монодентатными концевыми лигандами и, согласно [20], имеют тип координации M^1 . В кристаллах I–III оксалат-ионы проявляют наиболее характерный для них бидентатный тип координации B^{01-5} [20], при котором возникает пятичленный металлоцикл (рис. 1). И только в структуре IV оксалат-ионы реализуют мостиковый *бис*-бидентатный (или квадридентатный) тип координации Q^{02-55} , при котором одновременно образуются пятичленные металлоциклы с двумя атомами урана.

В структурах I–IV экваториальные связи $\text{U}-\text{O}$ (2.35–2.48 Å) длиннее, чем связи $\text{U}-\text{F}$ (2.19–2.30 Å, табл. 2). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов U(VI) , которые имеют форму пентагональной призмы и в структурах I и II дуальны КП состава $\text{UO}_2(\text{O}_2\text{F}_3)$, лежит в области 8.76–8.80 Å³ (среднее 8.77(2) Å³). Для КП $\text{UO}_2(\text{O}_4\text{F})$ в структурах III и IV объем ПВД атомов урана находится в диа-

пазоне 9.02–9.21 Å³ (в среднем 9.11(10) Å³). В пределах погрешности указанные объемы ПВД хорошо согласуются с известными средними значениями для атомов U(VI) в комплексах *цис*- $\text{UO}_2(\text{O}_2\text{F}_3)$ (8.79(13) Å³) и $\text{UO}_2(\text{O}_4\text{F})$ (9.01(9) Å³) [7]. Данные для I–IV подтверждают, что для гетеролигандных комплексов UO_bF_c при $b \geq 2$ и $c \neq 0$ объем ПВД атомов U(VI) закономерно уменьшается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$ [7].

Уранилсодержащими группировками в изученных кристаллах являются одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$ (I и II) (рис. 1a), $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$ (III) (рис. 1б) и цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (IV) (рис. 2) с кристаллохимическими формулами $\text{A}(\text{B}^{01})\text{M}_3^1$, $\text{A}(\text{B}^{01})_2\text{M}^1$ и $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$ соответственно, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, B^{01} или $\text{Q}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{F}^-$. В структурах I–IV комплексные урансодержащие анионы связаны в трехмерный каркас электростатическими взаимодействиями с внешнесферными катионами R ($\text{R} = \text{Na}^+$, K^+ или Cs^+), а также совокупностью координационных связей $\text{R}-\text{F}$ или $\text{R}-\text{O}$, в образовании которых участвуют фторид-ионы, а также атомы кислорода ионов уранила, оксалат-ионов или молекул воды.

Структуры I–IV содержат 3, 6, 3 и 2 кристаллографически независимых атома R соответственно. Каждый из них образует гетеролигандные КП со-

става $\text{RF}_x\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z$, при этом сумма $x + y + z$ определяет КЧ атомов R, которое лежит в диапазоне от 6 до 9. Как и следовало ожидать, объем ПВД атомов R в ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Cs}$ закономерно увеличивается и, независимо от КЧ, в среднем равен 14.0(8), 19.6(1.0) и 26.4(2) Å³. За счет связей R–F и R–O в структуре I атомы Na образуют шестиядерные цепочечные centrosимметричные группировки состава $\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ (рис. 3). В безводной структуре II атомы K и связанные с ними атомы O и F образуют 3D-каркас состава $\text{K}_3\text{F}_3\text{O}_6$, в пустотах которого размещаются атомы U и C. В то же время в родственном кристаллогидрате III атомы K и связанные с ними атомы O и F образуют 2D-слои состава K_3FO_{12} , перпендикулярные направлению [001]. В пустотах таких слоев находятся все атомы U и половина атомов C. Вторая половина атомов углерода располагается на поверхности указанных слоев и соединяет их в 3D-каркас за счет ковалентных связей C–O, поскольку два атома кислорода каждой карбоксильной группы поверхностных оксалат-ионов принадлежат разным соседним слоям. На поверхности слоев K_3FO_{12} находятся также и атомы кислорода молекул воды (O_w), которые связаны с ионами калия. Отметим, что для III не удалось определить позиции атомов H. Однако

с учетом данных [21, 22] наличие граней ПВД, отвечающих межслоевым контактам с $d(\text{O}_w - \text{O}_w) \sim 2.9$ Å с телесными углами в области 13–16% от полного телесного угла 4πстерадиан, дает основание считать, что соседние слои K_3FO_{12} в III соединены между собой также и за счет водородных связей с участием молекул воды.

В структуре IV атомы Cs содержатся в составе цепей $\text{Cs}_2\text{F}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, которые проходят параллельно направлению [001]. В этой же структуре ионы уранила и оксалат-ионы входят в состав цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (рис. 2) с кристаллохимической формулой $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$, которые имеют такое же строение, как и цепи $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ в тригидрате оксалата уранила. Благодаря принадлежности к той же самой кристаллохимической группе $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$ период повторяемости для цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (они распространяются параллельно направлению [101]) в охарактеризованных кристаллах $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23–25] или дейтерированном аналоге $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ [26] почти совпадает с установленным для фторидсодержащего комплекса IV. Так, для цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (в IV они распространяются параллельно направлению [101]) период повторяемости равен 11.771 Å. В то же время в тригидрате оксалата

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структурах фторооксалатоуранилатов

Na ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄)F ₃] × 4H ₂ O (I)						
Связь	d, Å	Ω, % *		Угол	ω, град	
Пентагональные бипирамиды UO ₄ F ₃						
U—O1	1.789(3)	20.60		O1UO2	178.48(17)	
U—O2	1.807(3)	20.76		O3UO3	65.49(11)	
U—O3 × 2	2.416(2)	10.38		O3UF2 × 2	71.64(8)	
U—F1	2.298(3)	12.19		F1UF2 × 2	75.76(6)	
U—F2 × 2	2.240(2)	12.86				
Параметры водородных связей (BC)**						
D—H…A	Расстояние, Å			Угол	Ω(D—H), %	Ω(H…A), %
	D—H	H…A	D…A	D—H…A, град		
O5—H1…O4	0.825	2.169	2.969	163.39	32.54	17.49
O6—H2…F1	0.838	1.882	2.718	174.89	32.67	20.85
O6—H3…F2	0.851	2.242	3.011	150.14	31.89	18.22
O7—H4…O4	0.845	2.022	2.834	161.08	32.66	17.76
K ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄)F ₃] (II)						
Связь	d, Å	Ω, % *		Угол	ω, град	
Пентагональные бипирамиды UO ₄ F ₃						
U1—O1	1.805(11)	20.31		O1U1O2	178.7(6)	
U1—O2	1.787(11)	20.73		O3U1O5	65.1(4)	
U1—O3	2.481(14)	10.57		O3U1F1	75.0(4)	
U1—O5	2.425(14)	9.89		F1U1F2	75.8(4)	
U1—F1	2.204(10)	13.26		F2U1F3	74.8(4)	

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % *	Угол	ω, град		
U1–F2	2.235(12)	12.35	O5U1F3	72.8(4)		
U1–F3	2.226(9)	12.89				
U2–O7	1.804(11)	20.32	O7U2O8	175.7(6)		
U2–O8	1.810(11)	20.69	O9U2O11	64.5(4)		
U2–O9	2.463(13)	9.42	O9U2F4	67.6(4)		
U2–O11	2.466(14)	9.57	F4U2F5	82.2(4)		
U2–F4	2.201(9)	13.33	F5U2F6	78.1(4)		
U2–F5	2.224(12)	13.63	O11U2F6	67.7(4)		
U2–F6	2.229(9)	13.04				
K ₃ [UO ₂ (C ₂ O ₄) ₂ F]·3H ₂ O (III)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % *	Угол	ω, град		
Пентагональные бипирамиды UO ₆ F						
U–O1	1.793(5)	20.96	O1UO2	179.1(2)		
U–O2	1.788(5)	21.11	O3UO5	66.4(2)		
U–O3	2.352(6)	11.79	O5UO7	67.12(19)		
U–O5	2.419(6)	10.52	O7UO9	66.6(2)		
U–O7	2.424(6)	10.45	O3UF	81.2(2)		
U–O9	2.374(5)	11.30	O9UF	78.7(2)		
U–F	2.209(5)	13.87				
Cs[UO ₂ (C ₂ O ₄)F]·H ₂ O (IV)						
Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % *	Угол	ω, град		
Пентагональные бипирамиды UO ₆ F						
U1–O1	1.777(7)	21.45	O1U1O2	179.1(5)		
U1–O2	1.774(7)	21.14	O5U1O7	66.3(3)		
U1–O5	2.411(7)	11.04	O7U1O11	72.3(3)		
U1–O7	2.428(8)	10.66	O9U1O11	66.9(3)		
U1–O9	2.434(7)	10.53	O5U1F1	79.5(2)		
U1–O11	2.397(8)	11.09	O9U1F1	76.4(2)		
U1–F1	2.191(6)	14.09				
U2–O3	1.780(7)	21.24	O3U2O4	179.5(5)		
U2–O4	1.768(7)	21.66	O6U2O8	66.2(3)		
U2–O6	2.441(7)	10.73	O6U2O10	72.0(3)		
U2–O8	2.440(7)	10.85	O10U2O12	66.7(2)		
U2–O10	2.442(7)	10.74	O8U2F2	79.7(2)		
U2–O12	2.435(7)	10.68	O12U2F2	76.8(2)		
U2–F2	2.195(8)	14.11				
Параметры водородных связей (BC)**						
D–H⋯A	Расстояние, Å			Угол D–H⋯A, град	Ω(D–H), %	Ω(H⋯A), %
	D–H	H⋯A	D⋯A			
O13–H1⋯O10	0.861	2.847	3.472	130.85	31.36	12.83
O13–H2⋯F2	0.858	1.935	2.781	168.57	31.51	24.83
O14–H3⋯F1	0.849	1.970	2.753	152.83	33.29	24.88
O14–H4⋯O4	0.842	2.667	3.366	141.27	33.02	13.11

* Ω — телесный угол (выражен в процентах от 4π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

**Представлены ВС с $d(\text{H}\cdots\text{A}) < 3 \text{\AA}$, углом $\text{D–H}\cdots\text{A} > 130^\circ$ и $\Omega > 10\%$.

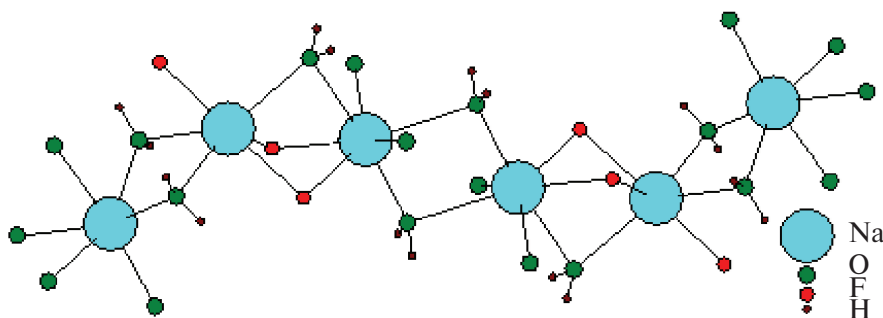


Рис. 3. Структура шестиядерной группировки $\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ в структуре I.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ (II), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV)

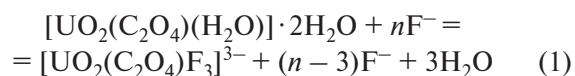
Волновое число, см ⁻¹ *						Отнесение
I	II		III	IV		
эксп.	эксп.	расч.	эксп.	эксп.	расч.	
3575 с. 3508 с. 3436 с. 3254 ср.			3543 ср.	3638 ср. 3464 ср. 3135 ср.	3438 3436	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1724 пл. 1714 пл. 1691 с.	1679 с. 1639 сл. 1610 сл.	1681 1640 1614	1724 сл. 1711 сл.	1680 ср.	1684	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1624 с.			1663 с.	1625 с. 1594 с.	1627 1614	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$
1456 с. 1400 сл.	1435 ср. 1401 сл.	1436 1424	1421 с.	1400 ср. 1359 сл.	1395 1351	$\rho(\text{CO})_{\text{oop}}$
1306 с.	1291 сл. 1280 сл.	1290 1280	1282 ср.	1316 ср.	1326	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
908 с.	891 с. 874 ср.	891	896 с.	920 с.	924	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
836 сл.				848 сл.	861	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
798 ср.	781 ср. 773 ср.	754 753	792 ср.	801 ср.	801	$\delta(\text{OCO}), \delta(\text{CCO})$
				740 сл.		$\delta(\text{OCO})$

*Интенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо.

уранила период повторяемости для цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ равен 11.709 Å {54788} [23], 11.676 Å {109977} [24] или 11.671 Å {172778} [25], а для дейтерированного аналога $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{D}_2\text{O})]$ — 11.679 Å {СИКЕВ} [26].

Полученные данные о структуре I дают основание считать, что упомянутый в начале статьи резкий рост растворимости кристаллов $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в присутствии NaF является следствием известного эффекта структурной деполимеризации координационных полимеров в присутствии фторид-ионов, которые выявлены в работах [27, 28]. Поскольку фторид-ионы в ряду замещения лигандов в координационной сфере ионов уранила [1–4] находятся

значительно левее оксалат-ионов или молекул воды, в водном растворе равновесие реакции



обязательно смещено вправо. В результате процесса (1) одномерный полимер $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, имеющий строение, аналогичное таковому для цепей $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (рис. 2), распадается в водном растворе на одноядерные комплексы $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$ (рис. 1a). Наличие в структуре I шестиядерных комплексов $[\text{Na}_6\text{F}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_8]$ не изменяет ситуацию. Так, если из состава этого гексамера исключить восемь молекул воды, которые играют роль мости-

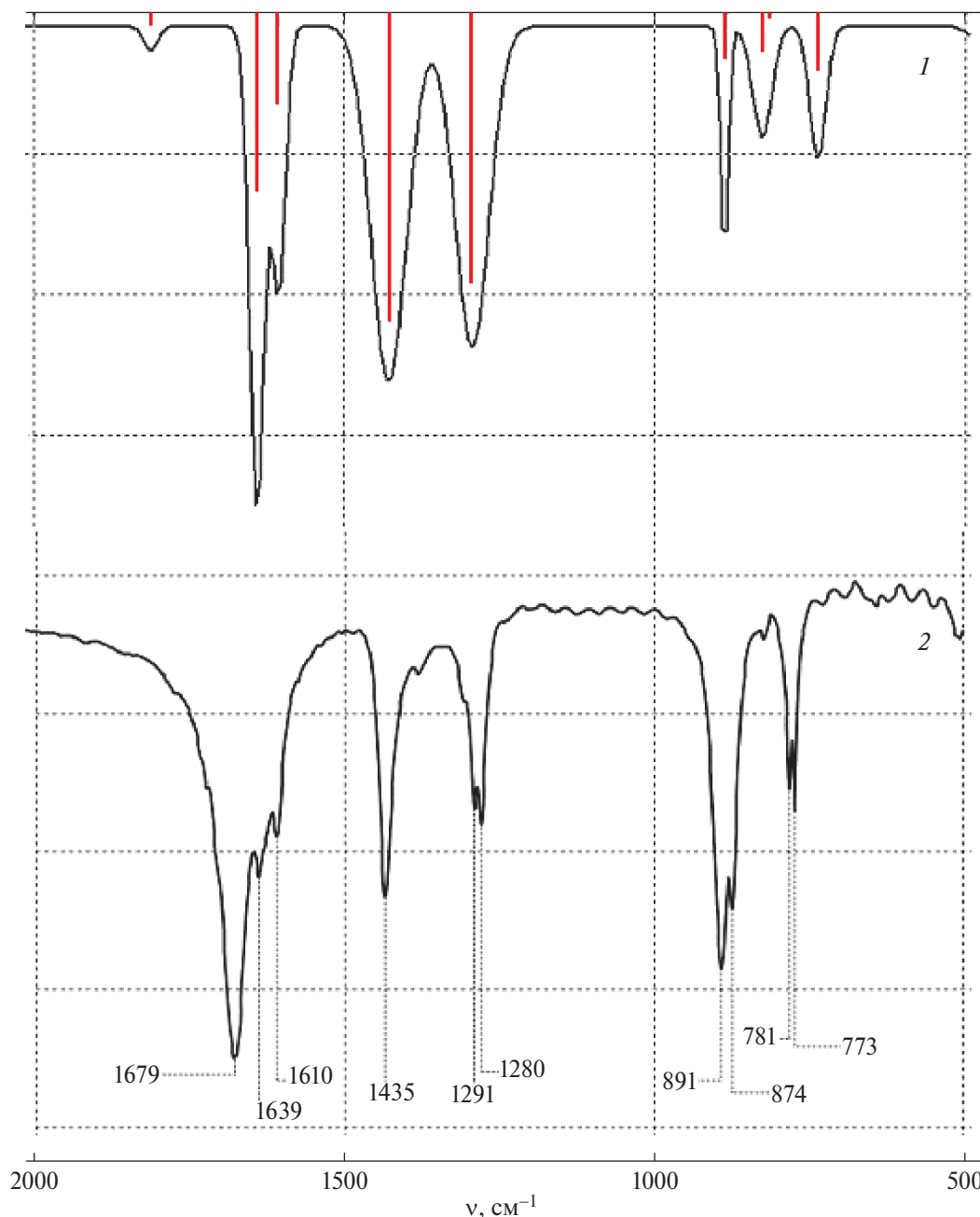


Рис. 4. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК-спектры $K[UO_2(C_2O_4)F]$ (II). Красные отрезки отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

ковых лигандов (рис. 3), то указанный гексамер превратится в два двухъядерных и два одноядерных комплекса.

Для интерпретации частот колебаний в ИК-спектрах соединений был проведен расчет спектров $K_3[UO_2(C_2O_4)F_3]$ (II), который является одним из трех островных комплексов, и $Cs[UO_2(C_2O_4)F] \cdot H_2O$ (IV), имеющего цепочечное строение. С помощью программы IR-spectr-3.1. [29], созданной авторами с использованием алгоритмов, описанных в [30], выполнен полуэмпирический расчет колебательных

спектров. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных частот колебаний в ИК-спектрах II и IV (табл. 3, рис. 4, 5) свидетельствует о приемлемом согласии имеющихся данных. Различия в значениях частот чаще всего не превышают нескольких обратных сантиметров, а в ряде случаев рассчитанные и экспериментальные значения совпадают. Интенсивности полос в экспериментальных спектрах близки к рассчитанным значениям интегральных интенсивностей. С учетом полученных результатов для II и IV проведено отнесение полос поглощения

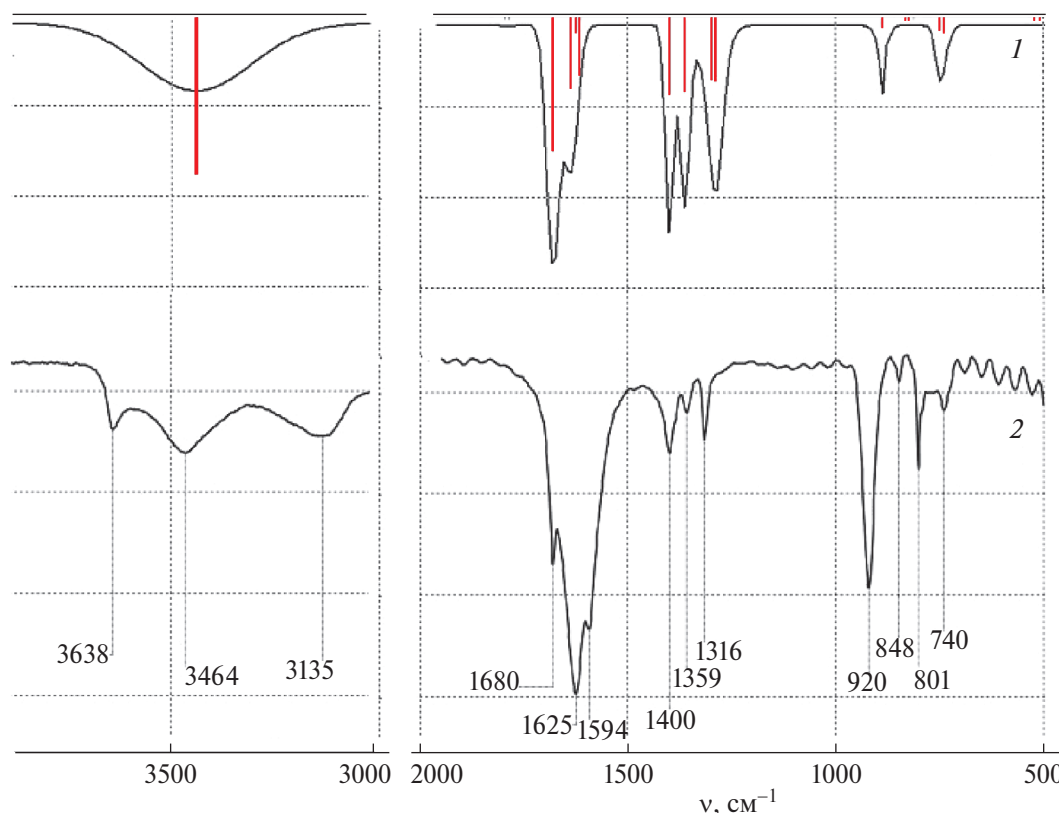


Рис. 5. Теоретический (1) и экспериментальный (2) ИК-спектры $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV). Красные отрезки отвечают рассчитанным частотам и интенсивностям колебаний.

и в ИК-спектрах I, III (табл. 3). К асимметричным валентным колебаниям уранильной группы отнесены интенсивные полосы в интервале $874\text{--}920\text{ см}^{-1}$. Интересно отметить, что наблюдается понижение частот колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ в обсуждаемых комплексах уранила, в которых экваториальное окружение состоит из атомов фтора и кислорода, по сравнению с таковыми для комплексов уранила, экваториальное окружение в которых включает только атомы кислорода (значения частот обычно не выходят за диапазон $910\text{--}950\text{ см}^{-1}$). Этот факт согласуется с установленной в работе [1] зависимостью частот валентных колебаний UO_2 -группы от свойств лигандов, а именно: понижением частот при усилении донорных свойств лигандов. Волновые числа максимумов основных полос поглощения, отвечающих валентным и деформационным колебаниям оксалатогруппы (табл. 3), лежат в областях их характеристических частот [31]. Результаты ИК-спектроскопического исследования I–IV согласуются с данными РСА.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ

ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 122011300061-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyaev I.I. Complex Compounds of Uranium. New York: Daniel Devy and Co. Inc., 1966.
2. Щелоков Р.Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов / Под ред. Щелокова Р.Н. М.: Наука, 1975. С. 110.
3. Михайлов Ю.Н. // Химия платиновых и тяжелых металлов / Под ред. Щелокова Р.Н. М.: Наука, 1975. С. 127.
4. Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 6. С. 5.
5. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2022.
6. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2022.
7. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2022. V. 64. № 4. P. 491.
8. Zachariasen W.H. // Acta Crystallogr. 1948. V. 1. P. 277.

9. Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D. // Dalton Trans. 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B30673>
10. Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L. // Chem. Commun. 2008. P. 6037.
11. Nguyen Quy Dao, Bkouche-Waksman I., Walewski M., Saceres D. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1984. P. 129.
12. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: Энергоатомиздат, 2004. 408 с.
13. Черняев И.И., Головня В.А., Щелоков Р.Н. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 557.
14. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. Part 1. P. 3.
16. TWINABS (Version 2012/1). Madison: Bruker AXS Inc., 2012.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
19. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
20. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. 65B. Part 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
21. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Smirnov O.P., Plakh-tii V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 10. P. 1600.
22. Serezhkin V.N., Neklyudova N.A., Smirnov O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 864.
23. Jayadevan N.C., Chackraburty D.M. // Acta Crystallogr. 1972. V. 28 B. P. 3178.
24. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Шишкина О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1448.
25. Giesting O.A., Porter N.J., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2006. V. 221. № 4. P. 252.
26. Артемьева М.Ю., Сережкин В.Н., Смирнов О.Н., Плахтий В.П. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 8. С. 1392.
27. Давидович Р.Л. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 281.
28. Давидович Р.Л. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49. https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_222_02_4
29. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Лосев В.Ю. Колебательная спектроскопия неорганических соединений. Самара: Самарский университет, 2009. 132 с.
30. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
31. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc., 2009. Part B. 419 p.

ALKALINE METAL FLUOROXALATOURANYLATES: STRUCTURE AND SOME PROPERTIES

V. N. Serezhkin^{a,*}, M. S. Grigoriev^b, M. V. Sukacheva^a, V. Y. Losev^a, L. B. Serezhkina^a

^aSamara National Research University, Samara, 443011 Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

* e-mail: serezhkin@samsu.ru

Crystal structure $\text{Na}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]$ (**II**), $\text{K}_3[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**III**) and $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**IV**) first studied by X-ray diffraction. Uranium-containing structural units are complexes $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_3]^{3-}$ (for **I** and **II**), $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}]^{3-}$ (**III**) and $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}]^-$ (**IV**), accordingly with crystal chemical formulas $\text{A}(\text{B}^{01})\text{M}^1_3$, $\text{A}(\text{B}^{01})_2\text{M}^1$ and $\text{A}(\text{Q}^{02})\text{M}^1$, where $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, B^{01} or $\text{Q}^{02} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, and $\text{M}^1 = \text{F}^-$. In all compounds U(VI) atoms implement pentagonal-bipyramidal coordination, at that in **I**–**III** uranyl complexes have single-core structure, and in **IV** crystals—chain structure which is similar for the well-known for $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The obtained results suggest that a sharp increase in the solubility of uranyl oxalate trihydrate in aqueous solutions with the addition of fluorides is due to the well-known effect of structural depolymerization of coordination polymers of d- or f-metals in the presence of fluoride ions. Semi-empirical calculation and comparison of calculated and experimental oscillation frequencies in IR spectra **II** and **IV** are carried out.

Keywords: uranyl complexes, fluorides, oxalates, crystal structure, IR spectra

УДК 546+669.5

Памяти академика АН РУз Н.А. Парпиева (1931–2021)

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИАДИАЗОЛОВ-1,3,4

© 2024 г. К. Ш. Хусенов^{a, *} (<https://orcid.org/0000-0003-2849-8229>),

Б. Б. Умаров^b (<https://orcid.org/0000-0002-0479-3090>),

К. К. Тургунов^{c, d, **} (<https://orcid.org/0000-0001-5741-6347>),

О. Ж. Бахронова^a, Т. Б. Алиев^a, Б. Т. Ибрагимов^e (<https://orcid.org/0000-0002-9700-6227>)

^aНавоийский государственный горно-технологический университет, ул. Галаба шох, 76в,
Навои, 210100 Узбекистан

^bБухарский государственный университет, ул. М. Икбола, 11, Бухара, 200117 Узбекистан

^cИнститут химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 77,
Ташкент, 100170 Узбекистан

^dТуринский политехнический университет в г. Ташкенте, Малая кольцевая дорога, 17,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^eИнститут биоорганической химии АН РУз, ул. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: kahramon.husenov71@gmail.com

**e-mail: kambarali@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 12.10.2023 г.

Принята к публикации 13.10.2023 г.

Синтезированы комплексы Zn(II) состава $[ZnL_n^2X_2]$ и $[ZnL_n^3(NO_3)_2]$, где $n = 1, 2$; $X = Cl, Br, I$; $L^1 = 2$ -аминотиадиазол-1,3,4, $L^2 = 2$ -амино-5-метилтиадиазол-1,3,4. Полученные комплексы изучены методами элементного анализа, ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии. Строение комплекса $[ZnL_2^2Br_2]$ определено методом PCA (CIF file CCDC № 2251742). Молекулы лигандов 2-амино-5-*R*-тиадиазолов-1,3,4 ($R = -H, -CH_3$) координируются монодентатно эндоциклическим атомом азота, расположенным в α -положении к аминогруппе. Полиэдром центрального атома галогенидных комплексов является слегка искаженный тетраэдр, в координационной сфере которого расположены два атома галогенида и два эндоциклических атома азота. Согласно спектральным данным, при комплексообразовании раствора комплекса $[ZnL_2^2Br_2]$ координированные лиганды L^2 подвергаются amino-иминной таутомерии в гетероциклический амин с атомом азота в гетероцикле. Полиэдром центрального атома для нитратных комплексов является слегка искаженная тригональная бипирамида, в координационной сфере которой расположены в экваториальной плоскости три атома азота лигандов и в аксиальной позиции два атома кислорода двух нитратных анионов.

Ключевые слова: 2-аминотиадиазол-1,3,4, 2-амино-5-метилтиадиазол-1,3,4, комплексы цинка, рентгеноструктурный анализ, полиэдры

DOI: 10.31857/S0044457X24020061 EDN: ZHQWXS

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы на основе гетероциклических соединений составляют обширный класс координационных соединений, интенсивно изучаемых на протяжении многих лет [1–6]. С точки зрения структурной химии он отличается большим разнообразием структурных типов [7–16] в зависимости от условий синтеза, природы металла и органических и ацидолигандов, в структуре которых содержатся координационные полимеры [17–19] и N-, O-, S-донорные атомы, образующие дискретные комплексы различной ядерности [20–25].

Интерес к химии производных циклических тиадиазольных соединений объясняется прежде всего

тем, что они являются удобными объектами для изучения взаимного влияния атомов и групп различных таутомерных превращений. Кроме того, гетероциклы, особенно пятичленные, по своему значению занимают одно из ведущих мест среди уже известных биологически активных веществ [26–28]. Среди полидентатных органических лигандов для химии комплексных соединений особый интерес представляет 2-амино-1,3,4-тиадиазол. Это связано с наличием в его составе нескольких потенциальных донорных атомов и широким применением в медицине, сельском хозяйстве, промышленности [28–30].

В данной работе синтезированы комплексы галогенидов цинка(II) (I–IV) и нитрата цинка(II)

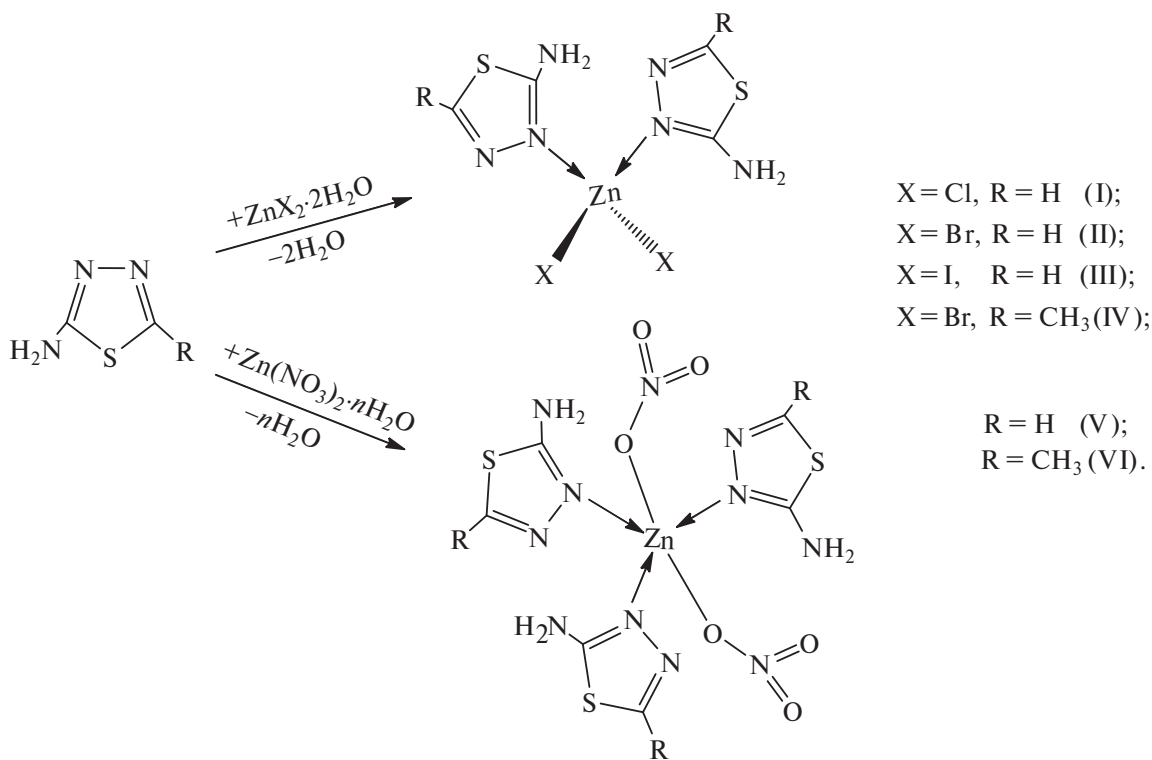


Схема 1.

(V–VI) с лигандами L^1 (2-аминотиадiazол-1,3,4) и L^2 (2-амино-5-метилтиадiazол-1,3,4) и определено их строение. Указанные комплексы получены по реакции (схема 1).

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза моноядерных галогенидных и нитратных комплексов цинка(II) с новыми лигандами, исследование их состава и строения методами элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с синтезом комплексов I–VI, проводили при температуре 70–75°C с использованием коммерчески доступных химических реактивов без дополнительной очистки: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), 2-аминотиадiazола-1,3,4 ($\geq 99.0\%$), 2-амино-5-метилтиадiazола-1,3,4 ($\geq 98.0\%$) (Alibaba.com), а также растворителя EtOH (х. ч., перегнанный).

Синтез комплекса $[\text{ZnL}_2^1\text{Br}_2]$ (II). К горячему раствору 0.606 г (0.006 моль) лиганда L^1 в 50 мл этанола добавляли при постепенном перемешивании горячий раствор 0.78 г (0.003 моль) $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 35 мл этанола, затем нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч и наблюдали образование поликри-

сталлов бежевого цвета. Через 2 сут выпавшие поликристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Аналогично были синтезированы комплексы $[\text{ZnL}_2^1\text{Cl}_2]$ (I) [31], $[\text{ZnL}_2^1\text{I}_2]$ (III) [32] и $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ (IV).

Синтез комплекса $[\text{ZnL}_3^2(\text{NO}_3)_2]$ (VI). К горячему раствору 1.036 г (0.009 моль) лиганда L^2 в 50 мл этанола добавляли при постепенном перемешивании горячий раствор 0.57 г (0.003 моль) нитрата цинка(II) в 50 мл этанола, затем нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч, отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Через сутки выпавшие кристаллы бежевого цвета отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Аналогично синтезирован комплекс $[\text{ZnL}_3^1(\text{NO}_3)_2]$ (V) [33]. Элементный анализ соединений на C, H, N выполняли на приборе EA 1108 Carlo Erba, Zn определяли на приборе Perkin Elmer 3030B. Перекристаллизацией $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ из этанола получены монокристаллы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Zn}$, пригодные для РСА.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Spectrum 3 FT-IR Spectrometer by PerkinElmer Inc в области 400–4000 cm^{-1} . Температуру плавления определяли в запаянных вакуумированных капиллярах.

L¹: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 191–192^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 23.36; H 3.13; N 41.51.

Для $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$
вычислено, %: C 23.75; H 3.00; N 41.50.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1615 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1020 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3279, 3090, 3017 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1506 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 890 $\nu(\text{C}-\text{S})$.

L²: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 225^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 32.00; H 4.49; N 37.02.

Для $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$
вычислено, %: C 31.28; H 4.38; N 36.49.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1640 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1072 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3216, 3065, 2966 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1505 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 977 $\nu(\text{C}-\text{S})$.

I: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 236^{\circ}\text{C}$, выход 0.972 г (86.0% в расчете на $[\text{ZnL}_2^1\text{Cl}_2]$).

Найдено, %: C 14.46; H 1.45; N 24.52; Zn 19.10.

Для $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$
вычислено, %: C 14.19; H 1.79; N 24.83; Zn 19.31.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1640, 1590 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1030, 1020 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3384, 3336, 3287 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1512 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 899 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 467 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

II: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 228–230^{\circ}\text{C}$, выход 1.17 г (84.0% в расчете на $[\text{ZnL}_2^1\text{Br}_2]$).

Найдено, %: C 11.04; H 1.40; N 19.29; Zn 15.43.

Для $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Zn}$
вычислено, %: C 11.24; H 1.41; N 19.66; Zn 15.29.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1639, 1598 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1100, 1042 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3385, 3339, 3291, 3106 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1523 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 894 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 452 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

III: желтые кристаллы, $t_{пл} = 224^{\circ}\text{C}$, выход 1.32 г (79.0% в расчете на $[\text{ZnL}_2^1\text{I}_2]$).

Найдено, %: C 9.43; H 2.34; N 16.51; Zn 13.19.

Для $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{I}_2\text{Zn}$
вычислено, %: C 9.21; H 1.16; N 16.12; Zn 12.54.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1638, 1588 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1038, 1025 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3376, 3324, 3265, 3111 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1539 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 897 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 449 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

IV: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 242^{\circ}\text{C}$, выход 1.224 г (83.0% в расчете на $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$).

Найдено, %: C 15.74; H 2.16; N 18.58; Zn 14.42.

Для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Zn}$
вычислено, %: C 15.82; H 2.22; N 18.45; Zn 14.35.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1598, 1550 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1080, 1046 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3364, 3250, 3188, 3167 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1550 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 972 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 455 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

V: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 183–185^{\circ}\text{C}$, выход 1.24 г (84.0% в расчете на $[\text{ZnL}_3^1(\text{NO}_3)_2]$).

Найдено, %: C 14.48; H 2.13; N 31.21; Zn 13.09.

Для $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}\text{S}_3\text{O}_6\text{Zn}$
вычислено, %: C 14.62; H 1.84; N 31.27; Zn 13.27.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1622, 1588 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1050, 1015 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3281, 3139 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1543 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 930 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 439 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

VI: бледно-желтые кристаллы, $t_{пл} = 195^{\circ}\text{C}$, выход 1.36 г (85.0% в расчете на $[\text{ZnL}_3^2(\text{NO}_3)_2]$).

Найдено, %: C 20.65; H 2.94; N 28.42; Zn 12.12.

Для $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_{11}\text{S}_3\text{O}_6\text{Zn}$
вычислено, %: C 20.21; H 2.83; N 28.81; Zn 12.22.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1644, 1560 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1085, 1035 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3440, 3290, 3190, 3112 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, 1510 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 975 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 427 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометрах JNM-ECZ400R и JNM-ECZ600R (Jeol, Япония) при 400 МГц. В качестве внутреннего стандарта в спектрах ^1H ЯМР использовали ТМС (0 м.д.). Спектры ЯМР обрабатывали с использованием программного обеспечения MestReNova 14.2.0 (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain).

Рентгеноструктурный эксперимент проводили на дифрактометре HPC XtaLAB Synergy (Rigaku, Япония) [34] с использованием CuK_α -излучения (двухзеркальный монохроматор (double-mirror monochromator), ω -сканирование).

Структуры расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELXS-97 [35]. Расчеты по уточнению структуры выполнены по программе SHELXL-2014/7 [36]. Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода при атоме углерода выявлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{iso} = nU_{eq}$, где $n = 1, 2$, а U_{eq} — эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода.

Координаты атомов и другие параметры структуры $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) (№ 2251742); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полосы поглощения $\nu(\text{Zn}-\text{N})$ в ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектрами лигандов появляются в области 427–467 см^{-1} . Спектры комплексов цинка (I–VI) также отличаются от спектров соответствующих лигандов тем, что в них интенсив-

ные полосы поглощения валентных колебаний связи $>C=N-$ при 1615 см^{-1} (L^1) и 1640 см^{-1} (L^2) расщепляются на две интенсивные полосы: $1640, 1590$ (I), $1639, 1598$ (II), $1638, 1588$ (III), $1598, 1550$ (IV), $1622, 1588$ (V) и $1644, 1560\text{ см}^{-1}$ (VI) соответственно), что можно объяснить неравноценностью связей $>C=N-$ в молекуле лиганда, координированного через один атом азота тиадиазольного цикла. Полоса колебаний $\nu(>N-N<)$ (в спектрах лигандов 1020 (L^1) и 1072 см^{-1} (L^2)) в спектрах комплексов также расщепляется на две интенсивные полосы при $1030-1100$ и $1015-1042\text{ см}^{-1}$ в случае L^1 , при $1080-1085$ и $1035-1046\text{ см}^{-1}$ в случае L^2 . Валентные колебания аминогрупп остаются неизменными, располагаясь в области $3440-3017\text{ см}^{-1}$, а деформационные частоты колебаний наблюдаются в диапазоне $1550-1505\text{ см}^{-1}$ [31, 37, 38]. Такое спектральное поведение комплексов свидетельствует об образовании монодентатной координационной структуры лигандов.

Интересные результаты были получены при исследовании лигандов и синтезированных на их основе новых комплексных соединений методом ^1H ЯМР-спектроскопии в растворе $\text{DMSO-}d_6 + \text{CCl}_4$ (400 МГц), значения химических сдвигов (δ , м.д. (ppm)) приведены на рис. 1, 2. В спектре L^2 синглетный сигнал в поле $\delta = 2.46$ м.д. относится к трем протонам CH_3 -группы, а синглетный сигнал в поле $\delta = 6.798$ м.д. принадлежит двум протонам NH_2 -группы. Синглетные сигналы при $\delta = 2.48$ м.д. относятся к протонам метильной группы в комплексе VI, а сигналы при $\delta = 6.946$ м.д. — к двум протонам аминогруппы.

В тетраэдрически окруженном комплексе IV синглетный сигнал от трех атомов водорода метильной группы регистрировали при $\delta = 2.501$ м.д., а дублетные сигналы от атома водорода иминной группы и атома водорода азометина в цикле — при $\delta = 7.196$ и 7.249 м.д. [39, 40]. Можно сделать вывод, что лиганд L^2 в растворе подвергается amino-иминной таутомерии при комплексообразовании с солью бромиды цинка, при этом один из атомов водорода в аминогруппе смещается к эндоциклическому атому азота в α -положении от аминогруппы (схема 2).

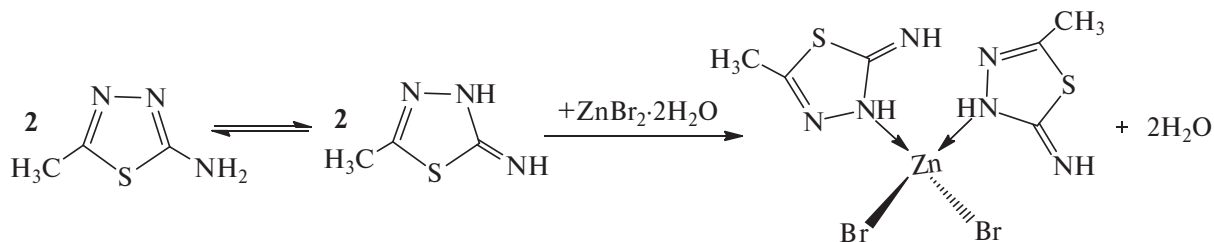


Схема 2.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{ZnC}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2$
M	455.51
T, K	293
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
a, Å	9.27376(13)
b, Å	20.3510(2)
c, Å	7.48449(11)
α , град	90
β , град	98.2811(14)
γ , град	90
V, Å ³	1397.82(3)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.164
μ , мм ⁻¹	11.85
Область сканирования по θ , град	4.3–71.4
Область индексов h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$, $-24 \leq k \leq 22$, $-9 \leq l \leq 9$
Число измеренных отражений	13854
Число независимых отражений (R_{int})	2702 (0.043)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2442
Число уточняемых параметров	172
GOOF (F^2)	1.04
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.026, 0.067
R_1, wR_2 (все отражения)	0.029, 0.069
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	0.38, -0.45

Для однозначного подтверждения сделанных выводов о строении комплексов Zn(II) (по результатам ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии) были выращены монокристаллы $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$, полученные перекристаллизацией их из EtOH. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ приведены в табл. 1.

Известно, что координационные соединения дигалогенидов цинка(II) и других двухвалентных ионов металлов I переходного ряда с монодентат-

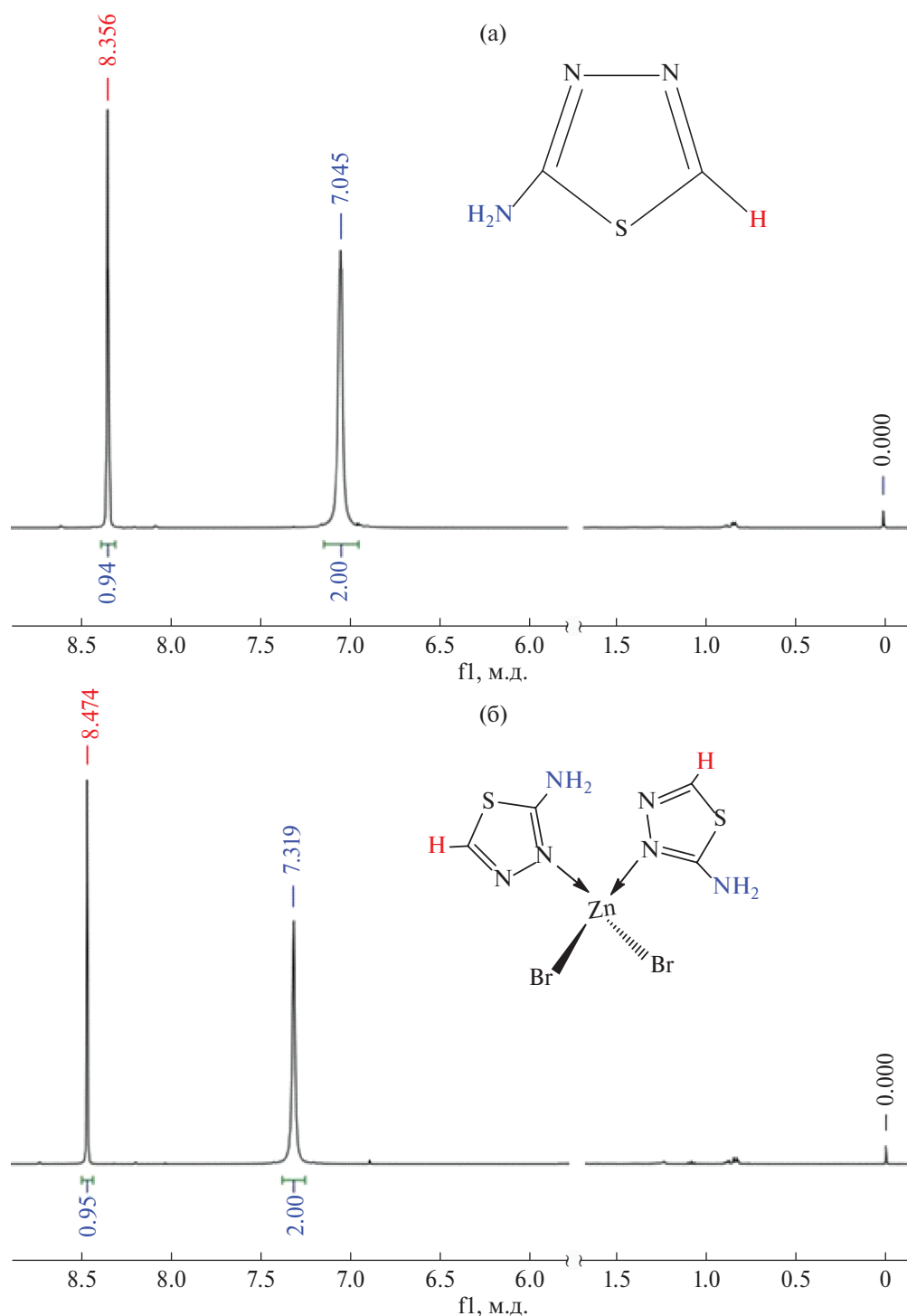


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР лиганда L^1 (а) и его комплекса II (б), 400 МГц, растворитель – $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$, 298 К.

ными лигандами представляют собой в основном кристаллы тетраэдрической структуры, искажения в которых обусловлены (при отсутствии влияния природы центрального атома, сферически симметричная d^{10} -оболочка) природой ацидо- и моноденатного лигандов, а также особенностями упаковки мономерных полиэдров в кристаллической структуре [31, 32, 41].

В синтезированных нами комплексах галогенидов цинка(II) с L^1 (I–III) также реализуется искаженная тетраэдрическая конфигурация, в вершинах которой располагаются два атома галогена и два донорных атома азота тиадиазольных колец [31, 32, 42].

Кристаллическая структура IV состоит из дискретных моноядерных молекул, связанных водородными связями (рис. 3, 4). Атом цинка координиро-

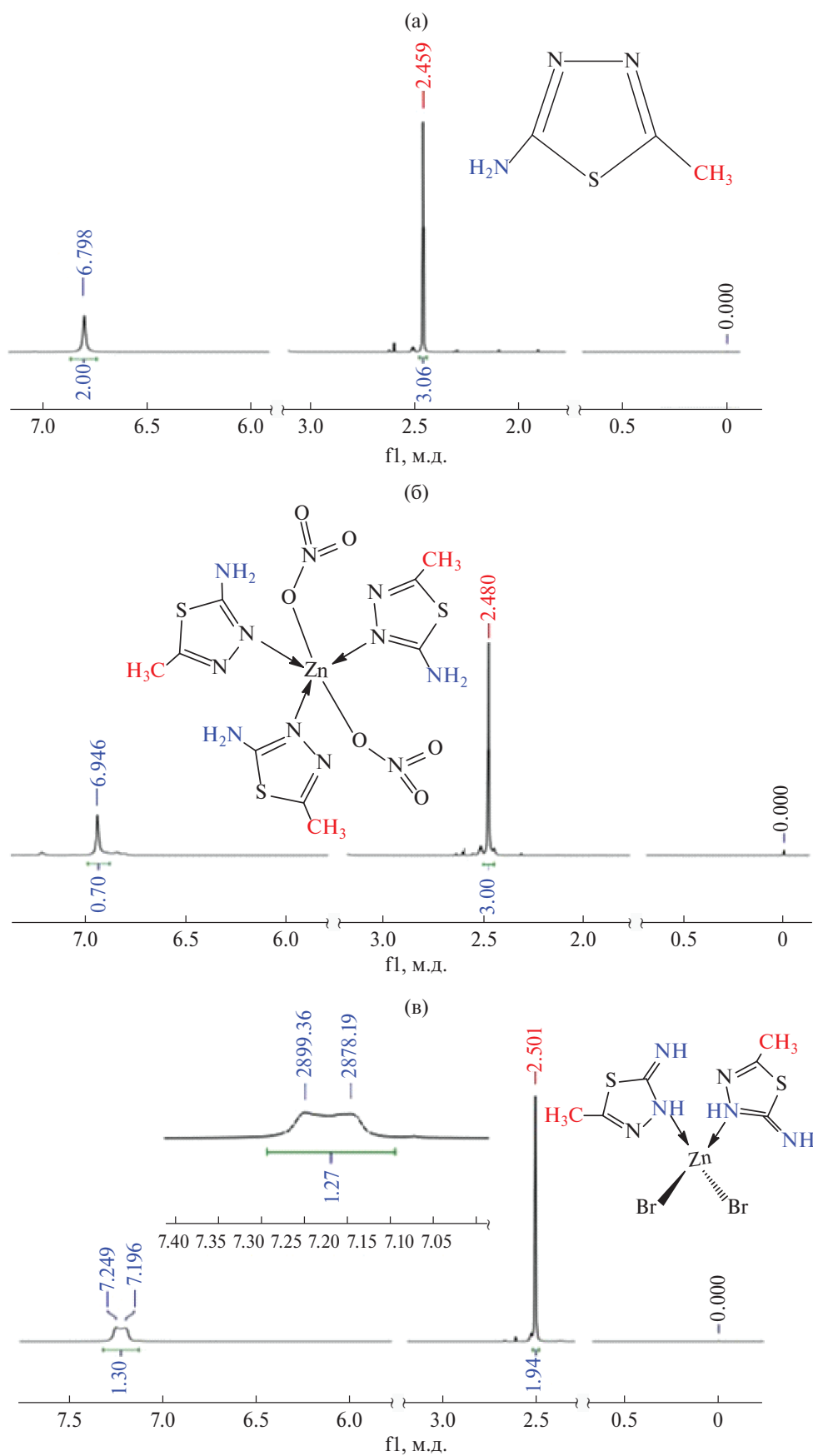


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР лиганда L^2 (а) и его комплексов VI (б) и IV (в), 400 МГц, растворитель $\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$, 298 К.

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в координационном полиэдре комплекса IV

Связь	$d, \text{\AA}$
Zn(1)–Br(1)	2.3751 (5)
Zn(1)–Br(2)	2.3938 (5)
Zn(1)–N(1A)	2.032 (2)
Zn(1)–N(1B)	2.021 (2)
Угол	$\omega, \text{град}$
Br(1)Zn(1)Br(2)	112.33 (2)
N(1A)Zn(1)N(1B)	104.46 (8)
N(1A)Zn(1)Br(2)	107.88 (6)
N(1B)Zn(1)Br(2)	112.98 (7)
N(1A)Zn(1)Br(1)	108.90 (6)
N(1B)Zn(1)Br(1)	109.92 (7)

ван с двумя ионами брома и двумя атомами эндо-азота в искаженной тетраэдрической геометрии. Длины связи Zn–Br (2.3751(5) и 2.3938(5) Å) значительно различаются (табл. 2), и только наибольшее значение близко к сумме ковалентных радиусов Zn и Br ($1.31 + 1.11 = 2.42 \text{ \AA}$, ковалентные радиусы атомов по Полингу). Две длины связи Zn–N в IV (2.032(2) и 2.021(2) Å) существенно близки к сумме ковалентных радиусов $2.05 \text{ \AA}$ [43].

Валентные углы NZnBr в структуре комплекса $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ ($107.88(6)^\circ$ – $112.98(7)^\circ$) близки к значениям в других тетраэдрических комплексах цинка. Углы NZnN и BrZnBr увеличены до $104.46(8)^\circ$ и $112.33(2)^\circ$ соответственно [31, 32, 42].

Общим для этих координационных полиэдров является то, что потенциально тридентатный лиганд аминотиадиазол координируется к атому цинка через эндоциклический атом азота, расположенный в α -положении к экзоциклическому атому азота аминогруппы. Следует отметить, что “мягкий” донорный центр в виде атома серы в кольце аминотиадиазола не участвует в координации с “мягкой” кислотой – ионом цинка(II).

С точки зрения потенциала водородной связи лиганды L^1 и L^2 имеют два акцепторных элемента – два атома водорода NH_2 -группы и два донора – атомы N1 и N2 тиадиазольного кольца [31, 44, 45], а также ионы Br^- .

NH_2 -группы в структуре комплекса IV участвуют в образовании слабых внутримолекулярных водородных связей N–H $\cdots$ Br (N(3A)–H(2) $\cdots$ Br(1) $3.410(3) \text{ \AA}$ и N(3B)–H(4) $\cdots$ Br(2) $3.611(3) \text{ \AA}$), замыкающих шестичленные M, H-циклы (M-металл), при этом в качестве донора выступают ионы галогена (Br^-). В кристаллической структуре также встречаются несимметричные межмолекулярные водородные связи (табл. 3).

Сопоставление остальных структурных данных тиадиазольных циклов соединения IV показывает, что отклонение атомов от “средней” плоскости несколько меньше (табл. 4) [45].

Нитрат цинка(II) образует с лигандами L^1 и L^2 пятикоординационное комплексное соединение.

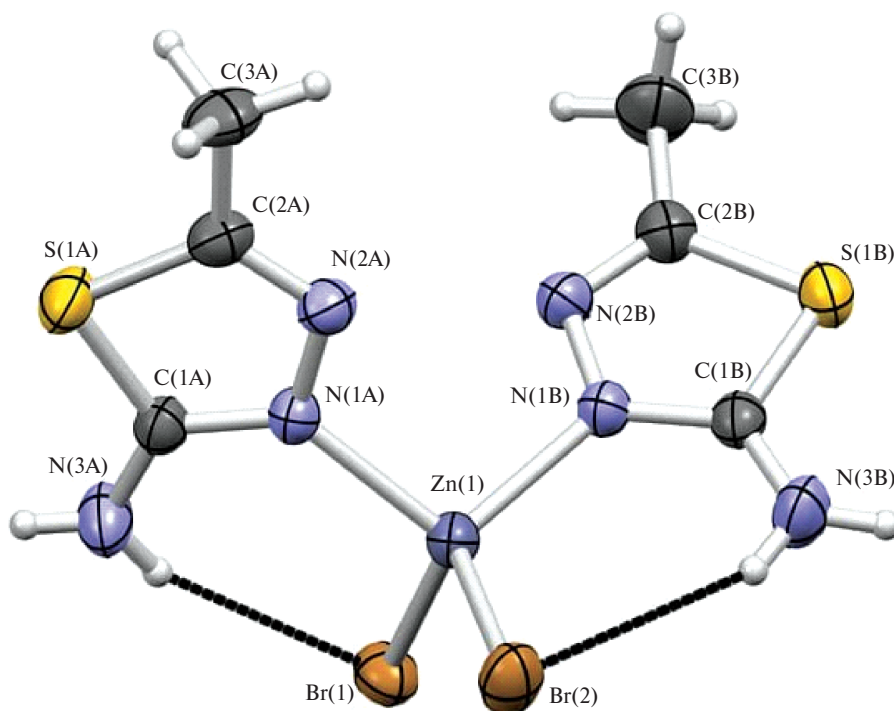
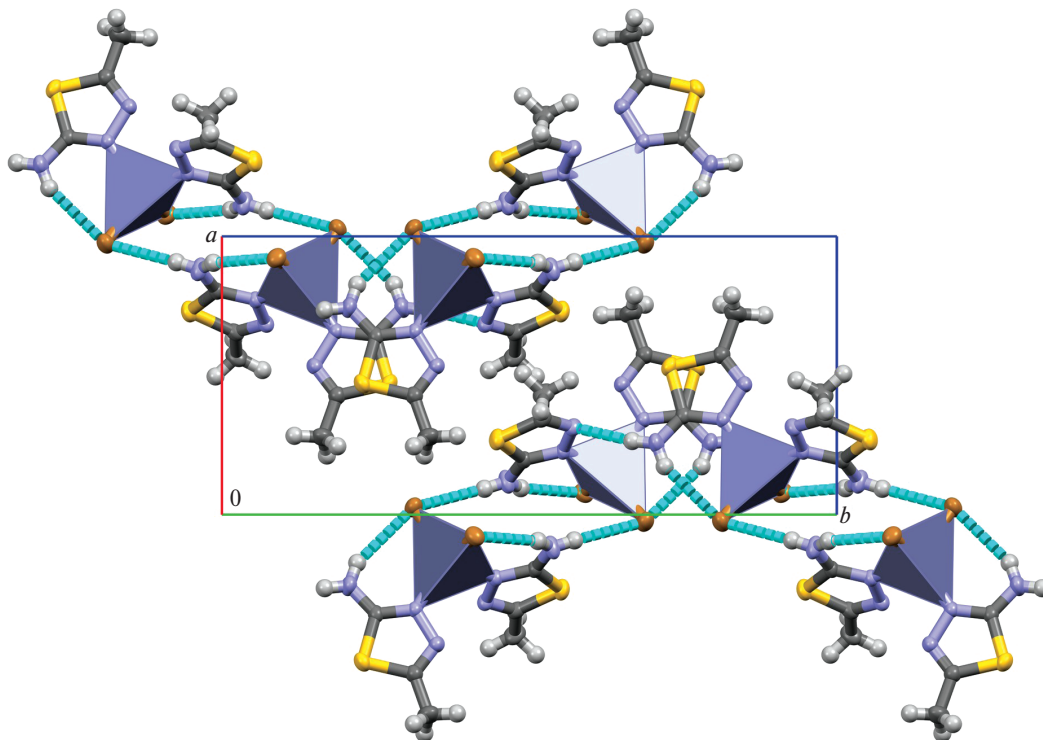
**Рис. 3.** Кристаллическая структура комплексного соединения $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$. Показаны внутримолекулярные водородные связи. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Таблица 3. Характеристика водородных связей в структуре IV (D – донор, A – акцептор)

D—H⋯A	Коды симметрии	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D—H	H⋯A	D⋯A	
BMBC					
N(3A)—H(2)⋯Br(1)	<i>x, y, z</i>	0.86(4)	2.60(4)	3.410(3)	158(3)
N(3B)—H(4)⋯Br(2)	<i>x, y, z</i>	0.85(4)	2.82(4)	3.611(3)	156(4)
MMBC					
N(3A)—H(1)⋯Br(2)	<i>−x, 1−y, 1−z</i>	0.79(4)	2.73(7)	3.531(8)	144(6)
N(3B)—H(3)⋯N2(A)	<i>x, 1/2−y, 1/2+z</i>	0.83(4)	2.30(4)	3.114(4)	165(3)

Рис. 4. Проекция кристаллической упаковки молекул $[\text{Zn L}_2^2\text{Br}_2]$ вдоль оси c . Показаны координационные полиэдры ZnN_2Br_2 .

Увеличение координационного числа в этом случае, очевидно, объясняется бóльшим отталкиванием объемистых нитрат-ионов друг от друга, в результате появляется возможность для координации к центральному атому третьей молекулы гетероцикла. Образующийся комплекс нитрата цинка(II) с аминотиадиазолом представляет собой тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой находятся три атома азота трех молекул гетероцикла; аксиальные позиции полиэдра занимают атомы кислорода двух нитрат-ионов [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что синтезированные комплексы, строение которых описывается формулами $[\text{ZnL}_2^1\text{X}_2]$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (I–III соответственно), $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ (IV), $[\text{ZnL}_3^1(\text{NO}_3)_2]$ (V) и

$[\text{ZnL}_3^2(\text{NO}_3)_2]$ (VI), исследованы методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии и PCA. Установлено, что в процессе комплексообразования лиганды координируются через эндоциклические атомы азота, которые находятся в α -положении относительно аминогруппы в твердом состоянии. Параметры спектров ^1H ЯМР комплекса $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ (IV) (в растворе координированные лиганды L^2) подвергаются amino-imino тавтомерии при комплексообразовании.

В случае галогенидных комплексов полиэдром центрального атома является слегка искаженный тетраэдр, в координационной сфере которого расположены два атома галогенида и два эндоциклических атома азота. Когда в комплексе в роли ацидолиганда присутствует нитратный анион, полиэдром центрального атома является тригональная бипирамида, в координационной сфере которой

Таблица 4. Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре IV

Атом	Отклонение, Å	Атом	Отклонение, Å
N(1A)	0.0005	N(1B)	0.002
N(2A)	–0.004	N(2B)	0.003
C(1A)	0.002	C(1B)	–0.004
C(2A)	0.004	C(2B)	–0.005
S(1A)	–0.003	S(1B)	0.004
N(3A)*	0.03	N(3B)*	–0.045
Zn(1)*	–0.1396	Zn(1)*	0.296
Br(1)*	0.503	Br(1)*	2.558
Br(2)*	–2.395	Br(2)*	–0.395

*Атомы не включены в расчет данной плоскости.

расположены три атома азота трех молекул лиганда L^2 в экваториальной плоскости и два атома кислорода нитратных анионов, находящиеся в аксиальном положении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

ИК- и ^1H ЯМР-спектры получены на оборудовании, установленном в Центре коллективного пользования Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования Института биоорганической химии им. акад. О.С. Содыкова АН РУз.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serban Georgeta, Stanasel Oana, Serban Eugenia, Bota Sanda // *Drug Des Devel Ther.* 2018. V. 12. № 5. P. 1545. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S155958>
2. Karapetyan L.V., Tokmajyan G.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 3. P. 506. <https://doi.org/10.1134/S1070363223030076>
3. Nikiforova M.E., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1343. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090102>
4. Wang Y.F., Zhang S.Q., Feng Y.X., Wang L.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 8. P. 1566. <https://doi.org/10.1134/S1070363221080193>
5. Нукифорова С.Е., Кубасов А.С., Белоусова О.Н. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68. № 6. С. 832. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260219X>
6. Kalanithi M., Rajarajan M., Tharmaraj P., Johnson Raja S. // *Med. Chem. Res.* 2015. V. 24. № 4. P. 1578. <https://doi.org/10.1007/s00044-014-1224-5>
7. Kadirova Sh.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 77. № 12. P. 2398. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120177>
8. Umirov F.E., Shodikulov J.M., Aslonov A.B., Sharipov S.Sh. // *Obog. rud.* 2023/V. 4. P. 25. <https://www.doi.org/10.17580/or.2023.04.05>
9. Chikineva T.Yu., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
10. Batyrenko A.A., Mikolaichuk O.V., Ovsepyan G.K. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 4. P. 666. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040149>
11. Li R.Y., Li Y.J., Lu X.H. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 12. P. 26. <https://doi.org/10.1134/S1070328420010042>
12. Zahoor Ayesha, Imtiaz-ud-Din, Andleeb Sohaila et al. // *J. Coord. Chem.* 2021. V. 74. № 12. P. 1978. <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1945046>
13. Yong-Hui Zhou, Dong Jiang, You-Xuan Zheng // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 876. № 12. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.09.008>
14. Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh. et al. // *Russ. J. Org. Chem.* 1999. V. 35. № 4. P. 599.
15. Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110218>
16. Ligin Chen, Huihui Duan, Xinyu Zhang et al. // *J. Heter. Chem.* 2018. V. 55. № 8. P. 1978. <https://doi.org/10.1002/jhet.3238>
17. Abdelhakim Laachir, Salaheddine Guesmi, El Mostafa Ketatni et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 74. № 12. P. 1978. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128533>
18. Song Ye, Ji Yu-Fei, Kang Mi-N-Yan, Liu Zhi-Liang // *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2012. V. 68. № 5. P. 772. <https://doi.org/10.1107/S1600536812020995>
19. Geng Ying, Zhang Wen, Song Jiang-Feng et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 528. № 12. P. 120596. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120596>
20. Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
21. Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotaev E.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010106>
22. Yousif Emad, Majeed Ahmed, Al-Sammarrae Khulood et al. // *Arab. J. Chem.* 2017. V. 10. № 5. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2013.06.006>
23. Kodirov S., Mukhiddinov B. et al. // *E3S Web of Conf.* 2023. V. 417. P. 02010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341702010>
24. Sargsyan S.H., Sargsyan T.S., Agadjanyan I.G. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.1134/S1070363221020109>

25. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Krasitskii V.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 9. P. 1457.
<https://doi.org/10.1023/A:1021646400922>
26. Markosyan A.I., Ayvazyan A.S., Gabrielyan S.H. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 3. P. 485.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223030040>
27. Önkol T., Doğruer D.S., Uzun L. et al. // J. Enzyme Inhibition Med. Chem. 2008. V. 23. № 2. P. 277.
<https://doi.org/10.1080/14756360701408697>
28. Yuhang He, Jingwen Chen, Xinran Yu et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1264.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080162>
29. Popov L.D., Borodkin S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421110038>
30. Garnovskii A.D., Burlov A.S., Vasil'chenko I.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 2. P. 81.
<https://doi.org/10.1134/S1070328410020016>
31. Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 8. P. 555.
32. Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh., Umarov B.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 11. P. 1709.
33. Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 12. P. 1841.
34. Rigaku Oxford Diffraction. *CrysAlisPRO*; Yarnton: England, 2018. Search in Google Scholar
35. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data (Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997).
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
37. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
38. Kadirova Sh.A., Nuralieva G.A., Alieva M.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 12. P. 1962.
<https://doi.org/10.1007/s11176-006-0022-2>
39. Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Трухина О.Н. и др. // Макрогетероциклы/Macroheterocycles. 2010. V. 1. № 3. С. 68.
<https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.68>
40. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 7. P. 473.
<https://doi.org/10.1134/S1070328414070094>
41. Кунерт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1975. 280 с.
42. Хусенов К.Ш., Алиев Т.Б., Бахронова О.Ж. // Int. J. Adv. Technol. Natural Sci. 2022. V. 3. № 4. С. 25.
<https://doi.org/10.24412/2181-144X-2022-4-25-35>
43. Beatriz C., Verónica G., Ana E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. Royal Soc. Chem. 2008. P. 2832.
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
44. Lynch D.E. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2001. V. 57. P. 1201.
<https://doi.org/10.1107/S0108270105040126>
45. Kadirova Sh.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 10. P. 1799.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207100210>

ZINC(II) COMPLEXES WITH THIADIAZOLE DERIVATIVES-1,3,4

K. Khusenov^{a*}, B. Umarov^b, K. Turgunov^{c, d**}, O. Bakhranova^a, T. Aliev^a, B. Ibragimov^e

^aNavoi State University of Mining and Technologies, Navoi, 210100 Uzbekistan

^bBukhara State University, Bukhara, 200117 Uzbekistan

^cYunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100170 Uzbekistan

^dTurin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, 100095 Uzbekistan

^eInstitute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: kahrmon.husenov71@gmail.com

**e-mail: kambarali@mail.ru

Zn(II) complexes of the composition $[ZnL_n^mX_2]$ and $[ZnL_3^m(NO_3)_2]$ were synthesized, where $n = 1, 2$; $X = Cl, Br, I$; $L^1 = 2$ -aminothiadiazole-1,3,4, $L^2 = 2$ -amino-5-methylthiadiazole-1,3,4. The obtained complexes were studied by elemental analysis methods, IR and 1H NMR spectroscopy. The structure of the $[ZnL_2^mBr_2]$ complex was determined by the RSA method (CIF file CCDC No. 2251742). The ligand molecules of 2-amino-5-R-thiadiazoles-1,3,4 ($R = -H, -CH_3$) are coordinated monodentately by an endocyclic nitrogen atom located in the α -position to the amino group. The polyhedron of the central atom of halide complexes is a slightly distorted tetrahedron, in the coordination sphere of which two halide atoms and two endocyclic nitrogen atoms are located. During complexation in the spectrum of the solution of the $[ZnL_2^mBr_2]$ complex, coordinated L^2 ligands undergo amino-imine tautomerization into a heterocyclic amine with a nitrogen atom in a heterocycle. The polyhedron of the central atom for nitrate complexes is a slightly distorted trigonal bipyramid, in the coordination sphere of which three nitrogen atoms of ligands are located in the equatorial plane and two oxygen atoms of two nitrate anions in the axial position.

Keywords: 2-aminothiadiazole-1,3,4, 2-amino-5-methylthiadiazole-1,3,4, zinc complexes, X-ray diffraction analysis, polyhedra

УДК 546

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С МОНО- И ДВАЖДЫ ВОССТАНОВЛЕННЫМИ
ФОРМАМИ 3,5-ДИ-ТРЕТ-ОКТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНА© 2024 г. О. Ю. Трофимова^{а, *}, А. В. Малеева^а, М. В. Арсеньев^а, Т. Н. Кочерова^а,
А. В. Черкасов^а, И. А. Якушев^б, П. В. Дороватовский^с, А. В. Пискунов^а^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тropicина, 49,
Нижний Новгород, 603950 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: olesya@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Синтезированы комплексы меди(II) на основе 3,5-ди-трет-октил-о-бензохинона (3,5-*t*-Oс-Q). Получены и охарактеризованы производные состава (3,5-*t*-Oс-SQ)₂Cu (I), (3,5-*t*-Oс-Cat)Cu(Phen) (II), (3,5-*t*-Oс-Cat)Cu(DPQ) (III) и (3,5-*t*-Oс-Cat)Cu(DPPZ) (IV), где 3,5-*t*-Oс-SQ — анион-радикал 3,5-ди-трет-октил-о-бензохинона, 3,5-*t*-Oс-Cat — дианион 3,5-ди-трет-октил-о-бензохинона, Phen — фенантролин, DPQ — дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалин, DPPZ — дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин. Молекулярное и кристаллическое строение комплексов I и II установлено методом РСА. Исследованы спектральные характеристики синтезированных производных меди(II) методом электронной спектроскопии поглощения. Кристаллографические данные для соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2291614 и 2279045 для I и II соответственно).

Ключевые слова: медь, редокс-активный лиганд, катехолат, *о*-семихинолят, фенантролин, перенос заряда, электронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24020073 EDN: ZHOJVF

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых лигандных систем для синтеза координационных металлоорганических соединений и координационных полимеров с практически полезными химическими и физико-химическими свойствами является актуальной задачей неорганической и координационной химии. В широком спектре органических редокс-активных лигандов [1–8] производные бензохинонового типа [9–12] занимают отдельную нишу. Лиганды *о*-бензохинонового типа способны существовать в трех различных редокс-состояниях. Введение *о*-хиноновых лигандов в координационную сферу непереходного металла открывает перспективы использования полученных систем в реакциях окислительного присоединения и восстановительного элиминирования за счет активности лиганда, а не металлоцентра [13, 14]. Создание устойчивых парамагнитных производных металлов с анион-радикальными формами данных лигандов дает возможность получать магнитоактивные соединения даже для представителей ряда непереходных металлов [15–17], а в производных

с переходными элементами обеспечивает наличие сильных магнитных обменных взаимодействий [18–22]. Новым направлением в химии *о*-хинонов стало введение в комплекс металла дополнительных редокс-активных лигандов отличной природы, что создает условия для фотоиндуцированного переноса заряда лиганд–лиганд (LL'CT — ligand-to-ligand charge transfer) или полного переноса электрона между ними [23–32]. В настоящий момент большинство LL'CT-комплексов известны на примере соединений переходных металлов, наиболее изученными представителями которых являются производные никеля [33–38], кобальта [25, 33], марганца [34], палладия [39–41] и платины [32, 40–45]. Проектирование новых LL'CT-комплексов открывает перспективы по созданию донорно-акцепторных хромофоров, фото- и электрохромных материалов. Наиболее хорошо изученными и часто используемыми представителями *о*-хинонов, применяемых для построения комплексов металлов различного состава, являются 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинон и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон [46]. Использо-

вание стерически загруженных систем способствует стабилизации окисленных форм *o*-хинонов в комплексах на их основе. Недавно в работах [47–49] показан синтез новых стерически экранированных лигандных систем с объемными алкильными заместителями в различных положениях хиноидного кольца, которые уже зарекомендовали себя в синтезе соединений цинка [50] и олова [51, 52].

Цель настоящей работы — синтез и изучение физико-химических свойств производных меди(II) на основе нового стерически загруженного лиганда 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона. Получены бис-*o*-семихинолят меди(II) состава (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu (I) и катехолаты меди(II) с N-донорными лигандами фенантролинового типа (3,5-*t*-Ос-Cat)Cu(Phen) (II), (3,5-*t*-Ос-Cat)Cu(DPQ) (III) и (3,5-*t*-Ос-Cat-)Cu(DPPZ) (IV), где 3,5-*t*-Ос-SQ — анион-радикал 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона, 3,5-*t*-Ос-Cat — дианион 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона, Phen — фенантролин, DPQ — дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хинокалин, DPPZ — дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле, кюветы KBr). Элементный анализ проводили на приборе Elementar Vario El cube. Электронные спектры поглощения растворов комплексов меди(II) получали на спектрофотометре СФ-2000. В работе использовали следующие коммерческие реактивы: фенантролин (Phen), тетрагидрофуран (ТГФ), толуол, N,N-диметилформамид (ДМФ). Диимины DPQ и DPPZ получали по известным методикам [53]. 3,5-Ди-*трет*-октил-*o*-бензохинон (3,5-*t*-Ос-Q) синтезировали по методике [47].

Синтез бис-*o*-семихинолята меди(II) (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu (I). Бис-*o*-семихинолятный комплекс меди(II) получали восстановлением 3,5-ди-*трет*-октил-*o*-бензохинона (3,5-*t*-Ос-Q) избытком металлической меди в анаэробных условиях в среде толуола при нагревании на водяной бане до 80°C в течение 8 ч. Цвет реакционной смеси в процессе протекания реакции менялся с зеленого на ярко-синий, а при охлаждении до комнатной температуры выпадал мелкокристаллический продукт (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu. Комплекс меди собирали на фильтре Шотта и промывали 5 мл толуола. Производное I в кристаллическом состоянии устойчиво к действию влаги и кислорода воздуха. Кристаллы (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным охлаждением горячего раствора комплекса в толуоле. Выход I составил 85%.

Найдено, %: С 72.84; Н 10.17.

Для C₄₄H₇₂CuO₄ вычислено, %: С 72.53; Н 9.96.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1748 сл, 1667 ср, 1580 с, 1520 с, 1395 ср, 1360 с, 1341 ср, 1391 ср, 1294 с, 1240 с, 1211 ср, 1181 сл, 1154 ср, 1121 сл, 1080 с, 1028 сл, 1007 ср, 998 с, 974 ср, 943 ср, 922 ср, 887 ср, 856 с, 825 с, 810 с, 787 с, 771 с, 694 сл, 669 ср, 598 с, 569 сл, 517 ср, 503 сл.

Электронный спектр поглощения (ТГФ), $\sim\lambda$, нм: 394, 730.

Синтез комплексов (3,5-*t*-Ос-Cat-)Cu(Phen) (II), (3,5-*t*-Ос-Cat-)Cu(DPQ) (III) и (3,5-*t*-Ос-Cat-)Cu(DPPZ) (IV). Синтез смешанолигандных комплексов меди(II) проводили в условиях отсутствия кислорода и влаги воздуха. К раствору (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu (0.5 ммоль, 0.364 г) в 15 мл тетрагидрофурана приливали 15 мл раствора одного из нейтральных N-донорных лигандов (0.5 ммоль, 0.09 г Phen, 0.116 г DPQ, 0.141 г DPPZ) в том же растворителе. Оба раствора предварительно нагревали до температуры 50°C. Практически сразу после смешения растворов образуется интенсивно окрашенный мелкокристаллический продукт синего цвета. Полученные образцы собирали на фильтре Шотта и промывали 5 мл ТГФ. Производные II–IV в кристаллическом состоянии устойчивы к действию влаги и кислорода воздуха. При кристаллизации из горячего раствора ТГФ получены игольчатые кристаллы II, строение которых определено методом РСА. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединение II кристаллизуется в виде димера. Выход II 90%.

Найдено, %: С 71.04; Н 7.92; N 4.71.

Для C₆₈H₈₈Cu₂N₄O₄ вычислено, %: С 70.86; Н 7.70; N 4.86.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1667 сл, 1626 ср, 1607 ср, 1583 с, 1544 с, 1517 с, 1431 с, 1412 с, 1363 с, 1345 сл, 1336 ср, 1318 сл, 1291 ср, 1267 с, 1248 с, 1226 ср, 1214 ср, 1144 ср, 1120 сл, 1101 сл, 1044 сл, 1026 сл, 1007 сл, 983 с, 970 с, 925 сл, 909 сл, 886 сл, 872 ср, 852 с, 841 с, 825 ср, 7870 с, 686 ср, 664 ср, 645 ср, 596 ср.

Электронный спектр поглощения (ТГФ), $\sim\lambda$, нм: 620. Электронный спектр поглощения (ДМФ), $\sim\lambda$, нм: 565.

Выход III 81%.

Найдено, %: С 68.99; Н 7.20; N 8.84.

Для C₃₆H₄₄CuN₄O₂ вычислено, %: С 68.82; Н 7.06; N 8.92.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1615 сл, 1579 ср, 1546 ср, 1484 с, 1413 с, 1364 ср, 1329 ср, 1309 сл, 1294 ср,

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
<i>T</i> , К	298.0(2)	100.0(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	8.0584(2)	8.4291(17)
<i>b</i> , Å	11.0311(2)	10.5513(14)
<i>c</i> , Å	12.3559(4)	17.047(4)
α , град	93.980(2)	90.423(7)
β , град	90.675(2)	98.315(12)
γ , град	101.230(2)	102.178(8)
<i>V</i> , Å ³	1074.37(5)	1465.3(5)
<i>Z</i>	1	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.126	1.306
μ , мм ⁻¹	0.546	0.900
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, град	2.42–27.10	2.496–30.564
Число наблюдаемых отражений	46264	27261
Число независимых отражений	13368	7503
<i>R</i> _{int}	0.0320	0.0441
<i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.015	1.036
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0353/0.0843	0.0400/0.1027
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем параметрам)	0.0592/0.0867	0.0480/0.1080
Коэффициент поглощения	0.564	Не опр.
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, <i>e</i> Å ⁻³	0.43/–0.41	0.674/–0.800

1268 с, 1251 с, 1212 с, 1178 сл, 1153 сл, 1147 сл, 1123 ср, 1082 с, 1067 с, 1028 сл, 998 сл, 985 с, 965 с, 920 сл, 906 сл, 883 сл, 865 сл, 849 с, 826 ср, 812 с, 765 ср, 689 ср, 664 ср, 650 сл, 630 сл, 609 ср, 593 с.

Электронный спектр поглощения (ТГФ), ~λ, нм: 655. Электронный спектр поглощения (ДМФ), ~λ, нм: 586.

Выход IV 81%.

Найдено, %: С 71.07; Н 7.00; N 8.13.

Для C₄₀H₄₆CuN₄O₂ вычислено, %: С 70.82; Н 6.83; N 8.26.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1623 сл, 1605 ср, 1582 ср, 1549 ср, 1495 с, 1416 с, 1391 ср, 1377 с, 1354 с, 1337 с, 1294 с, 1265 с, 1254 с, 1244 с, 1231 ср, 1251 ср, 1184 ср, 1148 сл, 1136 ср, 1123 сл, 1094 сл, 1074 с, 1045 ср, 1030 сл, 980 с, 968 с, 941 сл, 924 сл, 906 сл, 883 сл, 854 ср, 845 ср, 827 ср, 816 с, 769 с, 729 с, 690 сл, 665 сл, 648 сл, 632 сл, 617 ср, 596 ср, 578 ср.

Электронный спектр поглощения (ТГФ), 1, нм: 674. Электронный спектр поглощения (ДМФ), 1, нм: 590.

Рентгеноструктурное исследование соединения I выполнено на дифрактометре Rigaku OD Xcalibur E (MoK_α-излучение, ω-сканирование, λ = 0.71073 Å, *T* = 298.0(2) К). Измерение и интегрирование экс-

периментальных наборов интенсивностей, учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов CrysAlis^{Pro} [54] и SHELX [55]. Структура решена с помощью алгоритма dual-space [56] и уточнена полноматричным МНК по F^2_{hkl} как трехкомпонентный двойник с соотношением доменов 0.83/0.14/0.03 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все водородные атомы были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с фиксированными тепловыми параметрами $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.2U(\text{C})_{\text{экв}}$ ($U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5U(\text{C})_{\text{экв}}$ для метильных групп).

Данные рентгеновской дифракции для комплекса II получены на рентгеновском пучке станции “Белок” [57] Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия) при 100 К (λ = 0.7527 Å). Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей экспериментальных отражений и учет поправки на поглощение выполнены с использованием программного комплекса XDS [58]. Структуры решены прямыми методами [56] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [55] в анизотропном приближении для

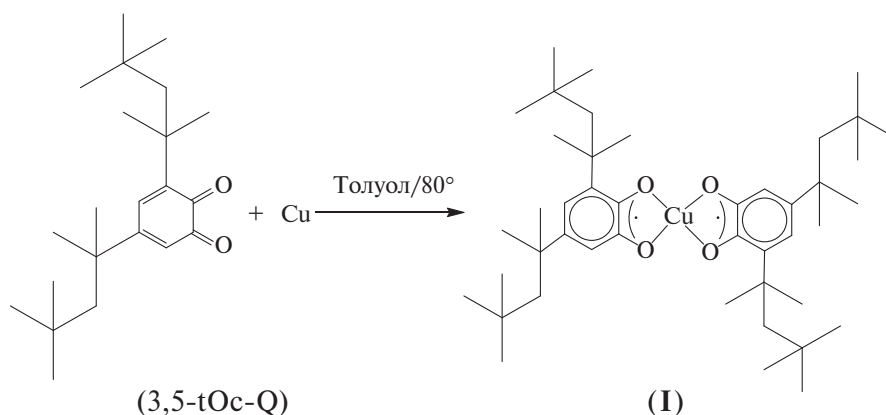


Схема 1.

всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [59].

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для I и II представлены в табл. 1, избранные длины связей — в табл. 2. Кристаллографические данные для соединений I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2291614 и 2279045 для I и II соответственно), deposit-@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/dat-a_request/-cif

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез *бис*-семихинолята меди(II) (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu (I) на основе нового стерически загруженного лиганда осуществлен в реакции восстановления

3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона металлической медью в толуоле при 80°C в течение 8 ч (схема 1). Реакция протекает в анаэробных условиях в течение суток, в результате происходит изменение цвета реакционной смеси с зеленого на темно-синий. При охлаждении полученного раствора I до комнатной температуры наблюдается выпадение кристаллического продукта. Строение синтезированного гомолептического *бис*-лигандного комплекса меди установлено методами рентгеновской дифракции на монокристаллах, а также подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Согласно данным PCA, соединение I кристаллизуется в триклинной пр. гр. *P*1̄ и представляет собой комплекс (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu (рис. 1). Аналогично ранее описанному производному меди на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (3,6-SQ)₂Cu [60, 61] комплекс I является мономером, в отличие от соединения (3,5-SQ)₂Cu на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона [62], которое представляет собой димер. Таким образом, введение более объемных *трет*-октильных вместо *трет*-бутильных в положения 3 и 5 *о*-бензохинона способствует формированию мономерного продукта.

Таблица 2. Избранные длины связей в комплексах I и II

I		II	
связь	<i>d</i> , Å	связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)–O(2)	1.900(2)	Cu(1)–O(1)	1.9029(13)
Cu(1)–O(1)	1.935(2)	Cu(1)–O(2)	1.9258(13)
O(1)–C(1)	1.289(2)	Cu(1)–N(2)	2.0193(16)
O(2)–C(2)	1.281(2)	Cu(1)–N(1)	2.0396(15)
C(1)–C(6)	1.436(2)	Cu(1)–O(2A)	2.3122(13)
C(1)–C(2)	1.456(2)	O(1)–C(1)	1.351(2)
C(2)–C(3)	1.404(2)	O(2)–C(6)	1.361(2)
C(3)–C(4)	1.365(2)	C(1)–C(6)	1.415(2)
C(4)–C(5)	1.437(2)	C(1)–C(2)	1.415(2)
C(5)–C(6)	1.361(2)	C(2)–C(3)	1.399(2)
		C(3)–C(4)	1.399(2)
		C(4)–C(5)	1.401(2)
		C(5)–C(6)	1.391(3)

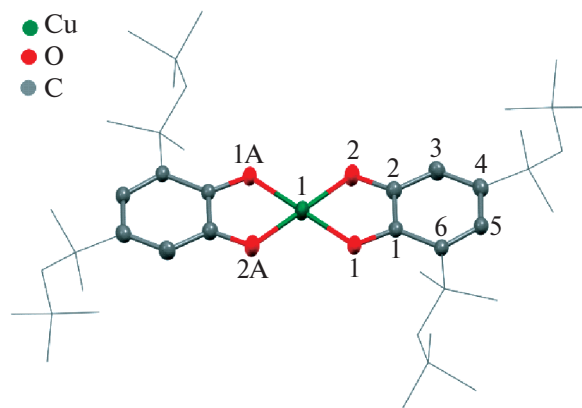


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

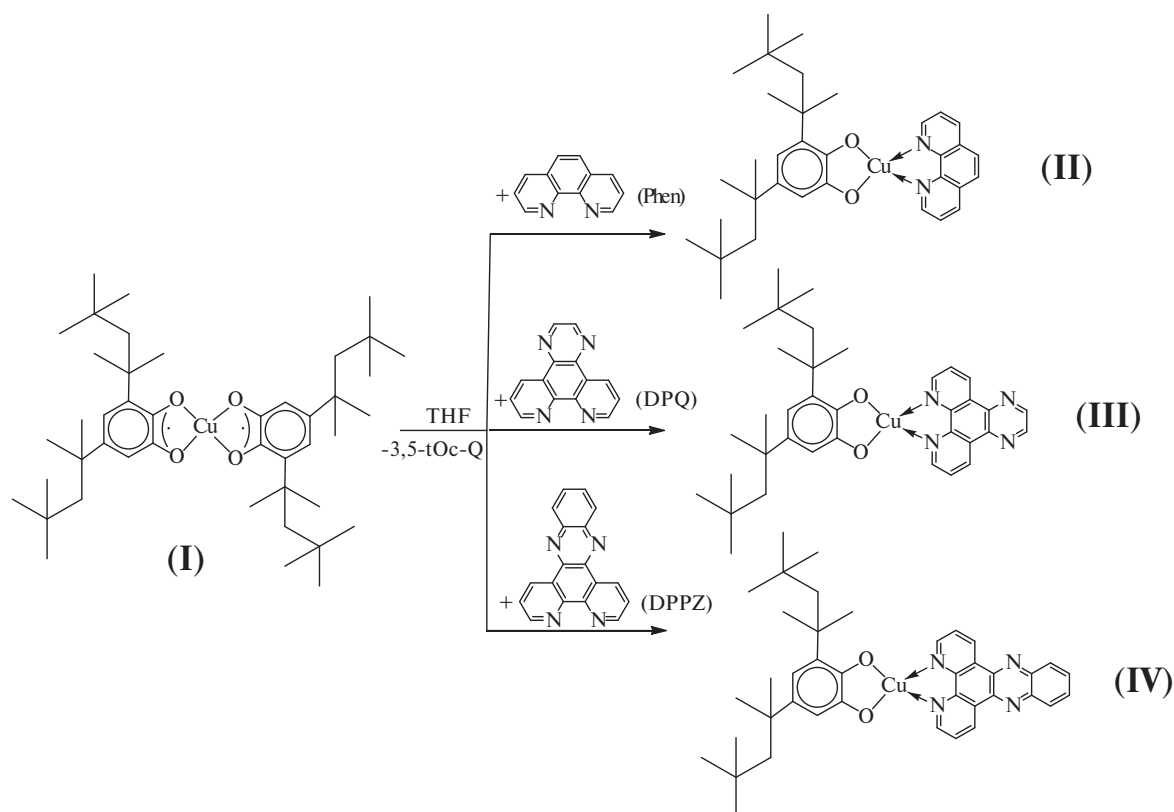


Схема 2.

Атом Cu(II) в I имеет плоскоквадратное окружение, образованное четырьмя атомами кислорода двух *o*-семихиноновых лигандов. Угол между плоскостями двух металлоциклов составляет 180.0°. Длины связей O(1)–C(1) и O(2)–C(2) (1.289(2) и 1.281(2) Å соответственно) позволяют однозначно характеризовать структуру хинонового лиганда как *o*-семихиноновую [63]. Длины связей Cu(1)–O(2) и Cu(1)–O(1) (1.900(2) и 1.935(2) Å соответственно) также отвечают значениям, характерным для семихиноновых комплексов меди(II) [60, 62].

Взаимодействие (3,5-*t*-Oс-SQ)₂Cu с нейтральными N-донорными лигандами фенантролинового типа проводили в анаэробных условиях в среде ТГФ. В результате протекания данной реакции происходит вытеснение одной молекулы хинона (3,5-*t*-Oс-Q) из координационной сферы меди и образование металлокомплексов состава (3,5-*t*-Oс-Cat-)Cu(Phen) (II), (3,5-*t*-Oс-Cat-)Cu(DPQ) (III) и (3,5-*t*-Oс-Cat-)Cu(DPPZ) (IV) (схема 2). Производные II–IV выделены из реакционной смеси в виде мелких синих игольчатых кристаллов. Составы комплексов II–IV подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Катехолаты меди(II) с фенантролиновыми лигандами в координационной сфере металла парамагнитны и плохо растворяются в большинстве органических растворителей. Спектры ЭПР

для кристаллических образцов представляют собой широкий синглет с $g_i = 2.079, 2.077$ и 2.071 для комплексов II, III и IV соответственно. Данные значения хорошо согласуются с конфигурацией d^9 иона двухвалентной меди [64] (схема 2).

Молекулярное и кристаллическое строение соединения II определено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Комплекс II является димером и кристаллизуется в триклинной группе симметрии $P\bar{1}$. Координационное окружение каждого иона меди(II) в димере представляет собой тетрагональную пирамиду, в основании которой лежат атомы кислорода катехолатного лиганда и атомы азота фенантролина, а в вершине находится атом кислорода катехолатного лиганда соседнего комплекса. Таким образом, в производном II дианион *o*-бензохинона (3,5-*t*-Oс-Cat²⁻) выступает в качестве мостикового лиганда с типом координации $\mu_2\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^2$. Координация кислорода катехолата соседней молекулы комплекса на ион меди приводит к “вытягиванию” Cu(1) из плоскости O(1)O(2)N(1)N(2) на 0.246 Å, а сумма углов, образованных связями вокруг атома меди, составляет 358.04°, что близко по значению к идеальному плоскоквадратному основанию (360°). Диэдральный угол между плоскостями O(1)C(1)C(6)O(2) и N(1)C(27)C(31)N(2) составляет 32.90°.

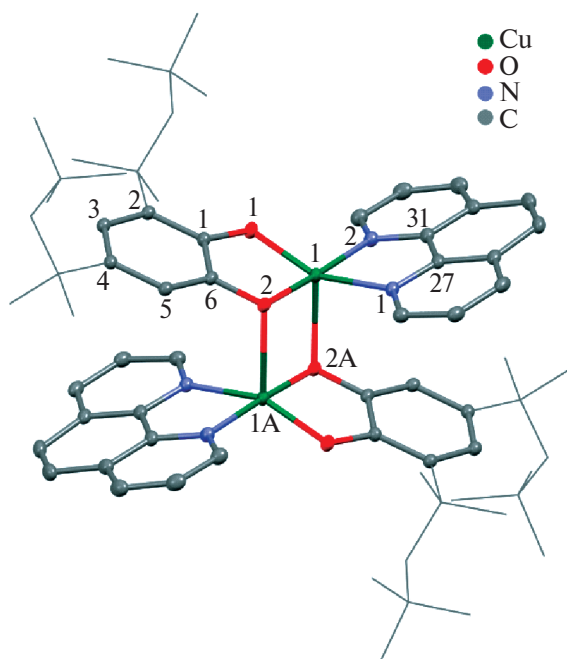


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Длины связей O(1)–C(1) и O(2)–C(6) хинонового фрагмента в комплексе II составляют 1.351(2) и 1.361(2) Å соответственно, что позволяет однозначно характеризовать структуру лиганда как катехолатную [31, 65–68]. Длины связей Cu(1)–O(1) (1.9029(13) Å) и Cu(1)–O(2) (1.9258(13) Å) также отвечают значениям, характерным для катехолатных комплексов меди(II) [31, 63, 67–69]. Связь Cu(1)–O(2A), определяющая взаимодействие между двумя молекулами II с образованием димера, существенно длиннее и характеризуется расстоянием 2.3122(13) Å (сумма ковалентных радиусов элементов составляет 1.84 Å [70]). Длины связей Cu(1)–N(1) (2.0396(15) Å) и

Cu(1)–N(2) (2.0193(16) Å) значительно превышают сумму ковалентных радиусов элементов (1.11 и 0.74 Å для Cu и N соответственно [70]), что указывает на донорно-акцепторную природу связывания феноантролина с катионом меди(II). Обращает на себя внимание различная конфигурация *трет*-октильных заместителей в комплексах меди I и II. В мономерном *о*-семихиноновом производном I разветвленные алкильные цепи располагаются по разные стороны шестичленного кольца диоксоленового лиганда и тем самым предохраняют комплекс от межмолекулярных взаимодействий, приводящих к димеризации. Однако возросшая нуклеофильность атомов кислорода в катехолатном лиганде соединения II позволяет преодолеть стерические препятствия, вызванные *трет*-октильными группами. Последние, в свою очередь, минимизируя пространственные затруднения, принимают конфигурацию, в которой располагаются по одну сторону ароматической системы лиганда.

Производные II–IV плохо растворимы в большинстве доступных органических растворителей, что обусловлено наличием большого числа коротких межмолекулярных контактов в кристаллических образцах. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, в производном II наблюдаются контакты (3.356 и 3.398 Å), представляющие собой π–π-взаимодействия между лигандами феноантролинового типа соседних димерных молекул, формируя при этом бесконечные одномерные цепи в кристалле (рис. 3).

Электронные спектры поглощения соединений I–IV получены для растворов производных в ТГФ и ДМФ, за исключением раствора I в ДМФ (рис. 4). Данные спектры характеризуются наличием широкой полосы переноса заряда в видимой и ближней ИК-областях спектра (450–800 нм).

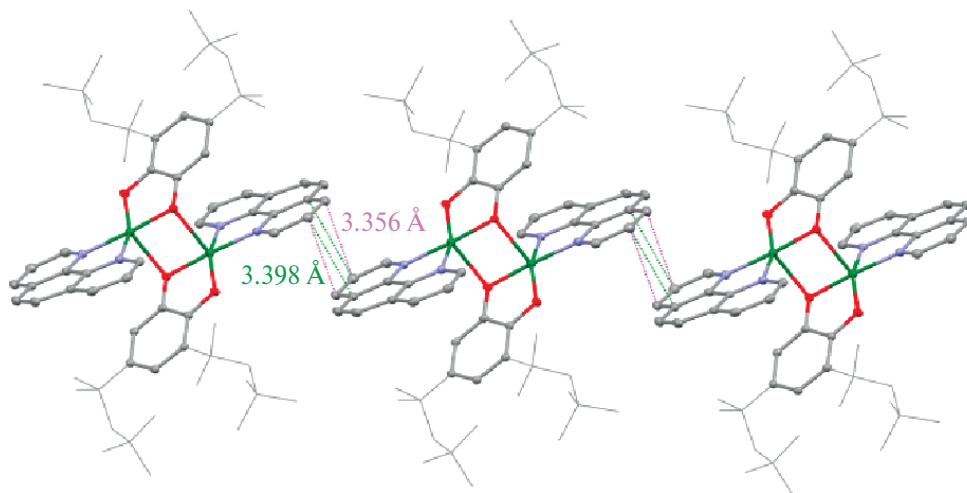


Рис. 3. Межмолекулярные контакты в II.

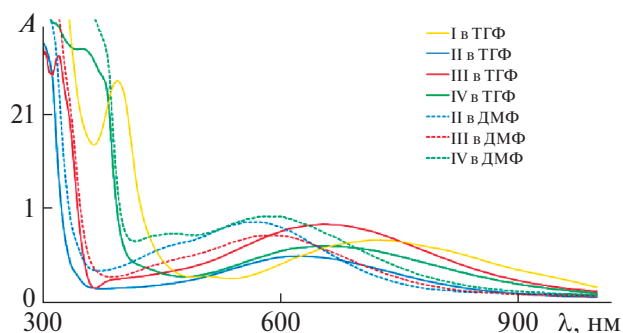


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов комплексов I, II, IV ($C = 6.3 \times 10^{-4}$ моль/л) и III ($C = 6.4 \times 10^{-4}$ моль/л).

Электронный спектр поглощения комплекса I демонстрирует наличие широкой длинноволновой полосы с максимумом при 730 нм, отвечающей спин- и диполь-разрешенному переходу лиганд–лиганд [2]. Такой вид спектра характерен для бис-*о*-(имино)семихинолятов переходных металлов [2, 62]. В электронных спектрах поглощения растворов катехолатов меди II–IV наблюдается наличие широкой полосы переноса заряда между донорным катехолатным и акцепторным дииминным фрагментами, захватывающей видимую и ближнюю ИК-области спектра (рис. 4). Подробно механизм возникновения данного электронного перехода, затрагивающего лиганд-центрированные высшую занятую и низшую вакантную орбитали комплексов рассмотрен в работах [25, 71]. Аналогично с ранее описанным 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолатом меди(II) с акцепторными N-донорными лигандами в координационной сфере металла [25, 71] для соединений II–IV наблюдается наличие выраженного отрицательного сольватохромного эффекта. Данный эффект проявляется в гипсохромном смещении на ~70 нм длинноволновых пиков поглощения при переходе от тетрагидрофурана к более полярному [72] диметилформамиду. В ряду комплексов меди с нейтральными лигандами Phen–DPQ–DPPZ наблюдается дополнительный bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения: II (620 нм в ТГФ)–III (655 нм в ТГФ)–IV (674 нм в ТГФ), связанный со стабилизацией низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), принадлежащей дииминным лигандам, при расширении ароматической системы акцепторного фрагмента комплекса. Необходимо также отметить, что введение в катехолатный лиганд разветвленных *трет*-октильных заместителей приводит к красному сдвигу длинноволнового максимума в электронном спектре поглощения синтезированных комплексов меди II–IV по сравнению с их *трет*-бутильными [25, 71] ана-

логами. Это объясняется усилением положительного индукционного эффекта алкильных заместителей для производных II–IV, что способствует повышению уровня энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), локализованной на донорном катехолатном дианионе. Таким образом, происходит сужение энергетической щели ВЗМО–НСМО и смещение полосы переноса заряда в длинноволновую область электронного спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены производные меди(II) на основе нового стерически загруженного лиганда 3,5-ди-*трет*-октил-*о*-бензохинона. Бис-*о*-семихинолят меди(II) (3,5-*t*-Ос-SQ)₂Cu получен в виде мономера, что обусловлено наличием объемных заместителей в положениях 3 и 5 *о*-бензохинонового лиганда. Синтезированы димерные смешанолигандные 3,5-ди-*трет*-октил-катехолатные комплексы меди с координированными на атом металла фенантролиновыми лигандами. По данным электронной спектроскопии поглощения установлено, что производные II–IV демонстрируют поглощение, отвечающее возникновению электронных переходов лиганд–лиганд и обусловленных введением двух разнозаряженных редокс-активных лигандов (донорного катехолатного и акцепторного дииминного) в металлокомплексы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” (Нижний Новгород, Россия). Данные рентгеновской дифракции для комплекса II получены на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данное исследование выполнено в рамках государственного задания ИМХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakada A., Matsumoto T., Chang H.-C. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 473. P. 214804. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214804>

2. Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 2213.
<https://doi.org/10.1021/ja003831d>
3. Mukherjee R. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 12961.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00240>
4. Sproules S., Wieghardt K. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1358.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.012>
5. Eisenberg R. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 825.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.003>
6. Eisenberg R., Gray H.B. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9741. <https://doi.org/10.1021/ic2011748>
7. Kusamoto T., Nishihara H. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 419.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.012>
8. Kaim W., Schwederski B. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1580.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.009>
9. Kharisov B.I., Méndez-Rojas M.A., Garnovskii A.D. et al. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. P. 745.
<http://dx.doi.org/10.1080/0095897022000001511>
10. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I. // Molecules. 2022. V. 27. P. 3928.
11. Monni N., Angotzi M.S., Oggianu M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 1548.
<https://doi.org/10.1039/d1tc05335c>
12. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00309-5)
13. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 6774.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03757>
14. Барышников С.В., Беллан Е.В., Поддельский А.И. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 1. С. 46.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217130102>
15. Piskunov A.V., Maleeva A.V., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 715.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.045>
16. Piskunov A.V., Maleeva A.V., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.030>
17. Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.001>
18. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 219–221. P. 415.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00342-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00342-3)
19. Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 2988.
<https://doi.org/10.1002/slct.201600506>
20. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. P. 338.
<https://doi.org/10.1007/s11237-020-09663-1>
21. Pierpont C.G., Buchanan R.M. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 38. P. 45.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80499-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80499-3)
22. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>
23. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Якушев И.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 412.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2260059X>
24. Ершова И.В., Малеева А.В., Айсин Р.Р. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 193.
25. Pashanova K.I., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8175.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238175>
26. Maleeva A.V., Ershova I.V., Trofimova O.Y. et al. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.027>
27. Kirk M.L., Shultz D.A., Marri A.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 21005.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c09680>
28. Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 4622.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154622>
29. Kirk M.L., Shultz D.A., Hewitt P. et al. // Chemical Science. 2021. V. 12. P. 13704.
<https://doi.org/10.1039/D1SC02965G>
30. Kirk M.L., Shultz D.A., Chen J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 10519.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c04149>
31. Черкасова А.В., Кожанов К.А., Золотухин А.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 7. С. 404.
<https://doi.org/10.1134/S0132344X19070028>
32. Sobottka S., Nöbber M., Ostericher A.L. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 1314.
<https://doi.org/10.1002/chem.201903700>
33. Chiang L., Herasymchuk K., Thomas F. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 5970.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00783>
34. Kurahashi T., Fujii H. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 8307. <https://doi.org/10.1021/ja2016813>
35. Linfoot C.L., Richardson P., McCall K.L. et al. // Solar Energy. 2011. V. 85. P. 1195.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.023>
36. Miao Q., Gao J., Wang Z. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 376. P. 619.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.046>
37. Neuthe K., Popeney C.S., Bialecka K. et al. // Polyhedron. 2014. V. 81. P. 583.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.07.015>
38. Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F. // Chemical Science. 2016. V. 7. P. 1807.
<https://doi.org/10.1039/C5SC02703A>
39. Deibel N., Schweinfurth D., Fiedler J. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 9925.
<https://doi.org/10.1039/C1DT10856E>
40. Tahara K., Ashihara Y., Higashino T. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 7367.
<https://doi.org/10.1039/C8DT05057K>

41. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 2105.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03314>
42. Deibel N., Schweinfurth D., Hohloch S. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 2388.
<https://doi.org/10.1039/C2CC15245B>
43. Yang J., Kersi D.K., Richers C.P. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 13470.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02087>
44. Shultz D.A., Stephenson R., Kirk M.L. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 1970.
<https://doi.org/10.1039/D2DT03385B>
45. Scattergood P.A., Jesus P., Adams H. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 11705.
<https://doi.org/10.1039/C4DT03466J>
46. Бубнов М.П., Пискунов А.В., Золотухин А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 204.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X20030019>
47. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Арсеньев М.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. С. 1192.
48. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Мартыанов К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. С. 2383.
49. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Шавырин А.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. С. 916.
50. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Кочерова Т.Н. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 11. С. 693.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X23600315>
51. Климашевская А.В., Арсеньева К.В., Черкасов А.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 12. С. 118910. https://doi.org/10.26902/JSC_id118910
52. Барышникова С.В., Арсеньев М.В., Дружков Н.О. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 12. (в печати)
53. Van der Tol E.B., Van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W. et al. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. P. 2315.
54. Rigaku Oxford Diffraction C.s.s., ver. 1.171.41.39a. Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland. 2020.
55. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
56. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. A71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
57. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
58. Kabsch W. // Acta Crystallogr., Sect. D. 2010. V. 66. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
59. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
60. Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10512.
<https://doi.org/10.1021/ja072463b>
61. Veber S.L., Fedin M.V., Fokin S.V. et al. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 37. P. 693.
<https://doi.org/10.1007/s00723-009-0087-2>
62. Thompson J.S., Calabrese J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1903.
<https://doi.org/10.1021/ja00268a031>
63. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1251.
<https://doi.org/10.1021/ic202764j>
64. Hathaway B.J., Billing D.E. // Coord. Chem. Rev. 1970. V. 5. P. 143.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80135-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80135-6)
65. Piskunov A.V., Maleeva A.V., Mescheryakova I.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 4318.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200535>
66. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. V. 2016. P. 3813.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600501>
67. Davidson R.A., Hao J., Rheingold A.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 136. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.10.003>
68. Жеребцов М.А., Арсеньев М.В., Баранов Е.В. и др. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 11. С. 117710. https://doi.org/10.26902/JSC_id117710
69. Verma P., Weir J., Mirica L. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9816. <https://doi.org/10.1021/ic200958g>
70. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. С. 3015.
71. Трофимова О.Ю., Пашанова К.И., Ершова И.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1154.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600846>
72. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.

COPPER(II) COMPLEXES WITH MONO- AND DOUBLY REDUCED FORMS OF 3,5-DI-*TERT*-OCTYL-*O*-BENZOQUINONE

O. Y. Trofimova^{a,*}, A. V. Maleeva^a, M. V. Arseniev^a, T. N. Kocherova^a,
A. V. Cherkasov^a, I. A. Yakushev^b, P. V. Dorovatovski^c, A. V. Piskunov^a

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

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

^cNational Research Center "Kurchatov Institute," Moscow, 123182 Russia

*e-mail: olesya@iomc.ras.ru

Copper(II) complexes on the basis of 3,5-di-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone (3,5-*tOc*-Q) have been synthesised. Derivatives of the composition: (3,5-*tOc*-SQ)2Cu (I), (3,5-*tOc*-Cat)Cu(Phen) (II), (3,5-*tOc*-Cat)Cu(DPQ) (III) and (3,5-*tOc*-Cat)Cu(DPPZ) (IV), where 3,5-*tOc*-SQ is the anion radical of 3,5-di-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone, 3,5-*tOc*-Cat is the dianion of 3,5-di-*tert*-octyl-*o*-benzoquinone, Phen is phenanthroline, DPQ is dipyrido[3,2-*d*:2',3'-*f*]quinoxaline, DPPZ — dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine. The molecular and crystal structures of complexes I and II were established by X-ray diffraction. The spectral characteristics of the synthesised copper(II) derivatives have been investigated by electronic absorption spectroscopy. Crystallographic data for compounds I and II have been deposited in the Cambridge Structural Data Bank (No. 2291614 for I and No. 2279045 for II).

Keywords: copper, redox-active ligand, catecholate, *o*-semiquinolate, phenanthroline, charge transfer, electron spectroscopy, X-ray diffraction analysis

УДК 552.08

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

© 2024 г. Е. Н. Печёнкина^а, *, В. А. Кренёв^а, С. В. Фомичёв^а, Д. Ф. Кондаков^а,
Е. И. Бербекова^а, А. А. Михайлов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия
*e-mail: pechenkina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г. После доработки 01.09.2023 г. Принята к публикации 25.09.2023 г.

Рассмотрена возможность применения метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для количественной оценки химического состава магматических горных пород без их перевода в раствор. Проведена статистическая обработка результатов измерений и показана погрешность метода по сравнению с методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: ЭДС, габбро, базальт, андезибазальт, долерит, анортозит

DOI: 10.31857/S0044457X24020087 **EDN:** ZHNCXR

ВВЕДЕНИЕ

Определение химического состава магматических горных пород регламентируется ГОСТ 8269.1-97, основанным на анализе жидкой пробы. Процесс перевода таких проб в жидкую фазу является достаточно трудоемким. Так, для определения кремния необходимо его сплавление с карбонатом натрия при температуре 1000°C с последующим растворением плава в соляной кислоте и фильтрованием осадка с повторным прокаливанием при той же температуре. Для определения калия и натрия ГОСТ предписывает использование пламенно-ионизационного метода, при котором требуется растворение пробы в смеси серной и фтористоводородной кислот с дальнейшим выпариванием и прокаливанием остатка при температуре 600°C с повторным растворением и фильтрованием.

Наиболее распространенные в настоящее время инструментальные методы анализа элементного состава, такие как спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП) и атомно-адсорбционная спектрометрия (ААС), обладают хорошими метрологическими характеристиками [1, 2], но требуют сложной пробоподготовки образца, связанной с его переводом в жидкую фазу [3–7].

Несмотря на то, что метод ИСП считается наиболее точным [2, 8], перевод пробы в жидкую фазу в процессе подготовки к анализу может привести к неполному разложению и образованию осадка и, как следствие, к ошибочным результатам. В частности, авторы [9] отмечают занижение результатов определения тантала и ниобия в анализируемых образцах магматических горных пород. Сплавление,

обеспечивающее наиболее полное разложение всех типов горных пород, является неподходящим методом химической подготовки образцов при использовании метода ИСП вследствие высокого солевого фона в анализируемых растворах, загрязнения прибора компонентами плава и невозможности определения элементов, входящих в его состав [8]. Наиболее подходящий метод — разложение образцов с помощью кислот [10, 11].

Метод ААС является более трудоемким по сравнению с ИСП, поскольку каждый элемент определяется отдельно. Предложен комплексный подход к элементному анализу пробы с неизвестным составом, который заключается в последовательном использовании методов рентгенофазового анализа, ИСП-АЭС и ААС [12]. Отметим, что и этот комплексный подход использует стадию растворения исследуемой пробы.

Существуют методы, не требующие растворения проб, такие как нейтронно-активационный анализ (НАА) [13], рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) [14, 15] и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), реализуемый при помощи электронно-зондовой приставки к сканирующему или просвечивающему электронному микроскопу [16].

Попытки использовать метод НАА для элементного анализа образцов горных пород осуществлялись в нашей стране еще в 1959 г. [17], а к 1968 г. промышленные установки для активационного анализа на базе исследовательского ядерного реактора РГ-1 уже вводились в эксплуатацию [18]. Метод обладает высокой чувствительностью и точностью и, не-

Таблица 1. Элементный состав горных пород, мас. %

Порода	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K
Габбро [21]	39.9	1.1	13.1	20.1	0.4	11.9	9.5	2.9	1.0
Базальт [22]	39.1	2.6	14.4	17.8	0.4	7.8	10.9	5.9	0.8
Андезибазальт [23]	51.1	3.2	13.4	10.8	0.2	7.6	2.1	3.2	8.5
Анортозит [24]	46.1	0.2	25.3	1.5	0.1	20.3	1.2	4.8	0.7
Долерит [25]	38.2	3.4	14.0	20.9	0.4	12.2	5.0	4.2	1.7

смотря на появление методов ИСП, до сих пор считается одним из основных методов инструментального элементного анализа [19]. Однако он требует наличия исследовательского ядерного реактора или других относительно мощных радионуклидных источников, что делает этот метод относительно дорогостоящим и малодоступным. Следует также отметить, что метод до сих пор не реализован в качестве автономного аппарата с полностью интегрированным пакетом программного обеспечения, которым можно было бы легко управлять в любой аналитической лаборатории [20].

Авторы методики определения элементного состава образцов горных пород методом РФЛА с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН на энергиях возбудителя от 20 до 45 кэВ показали пределы допустимой относительной погрешности измерений для породообразующих элементов, концентрации которых составляют от 1 до 10 мас. %, а микроэлементов — до 30% [21].

Метод РФЛА позволяет оценивать содержание элементов неизвестного состава с минимальной пробоподготовкой с использованием алгоритма нестандартного расчета по так называемому способу фундаментальных параметров. Однако для точных количественных измерений существует ряд ограничений, связанных с невозможностью определения ряда легких элементов, довольно высокими пределами обнаружения, а также с относительной сложностью построения градуировочных зависимостей, которое трудно осуществить для анализа образца неизвестного состава [12].

Метод ЭДС применен для анализа твердых танталовых, висмутовых и свинцовых руд Нигерии и признан авторами вполне пригодным [22]. Он показал удовлетворительные результаты элементного анализа гранитных гнейсов Пакистана в сравнении с методом безкалибровочной лазерно-индуцированной спектроскопии пробоя [23]. Метод ЭДС позволил быстро и относительно точно оценить концентрацию кальцита в медной руде чилийского месторождения [24].

Цель настоящей работы — определение принципиальной возможности применения метода ЭДС для количественной экспресс-оценки состава магматических горных пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовали образцы магматических горных пород различных видов и семейств, в частности, габбро, базальт, андезибазальт, долерит и анортозит.

Элементный состав сырья был определен ранее [25–29] методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и представлен в табл. 1. При оценке возможности использования метода ЭДС эти результаты были использованы в качестве эталонных.

Используемые горные породы измельчали в конусной дробилке ВКМД-6, для исследования использовали фракцию 0.063–0.125 мм.

Изображения образцов получали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Tescan Amber GMH (Чехия, 2021). Ускоряющую разность потенциалов устанавливали в диапазоне 5–20 кВ, рабочая дистанция 6 мм.

Оценку элементного состава образцов осуществляли при помощи приставки для электронно-зондового микроанализа Oxford Instruments (США, 2021). Ускоряющая разность потенциалов составляла 20 кВ, ток — 1 нА.

На примере полиминерального андезибазальта было проведено три серии измерений по пять измерений в каждой с тремя разными увеличениями: 200×, 500× и 1000× (рис. 1–3). В качестве примера на рис. 4 приведен один из пяти спектров образца андезибазальта, полученный при увеличении 500×, а также результат его обработки (табл. 2). Данные измерений представлены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты обработки спектра образца андезибазальта, полученного при увеличении 500×

Элемент	Состав, мас. %
Na	3.50
Mg	1.48
Al	13.20
Si	54.27
K	7.86
Ca	6.52
Ti	2.28
Mn	0.19
Fe	10.70
Всего	100.00

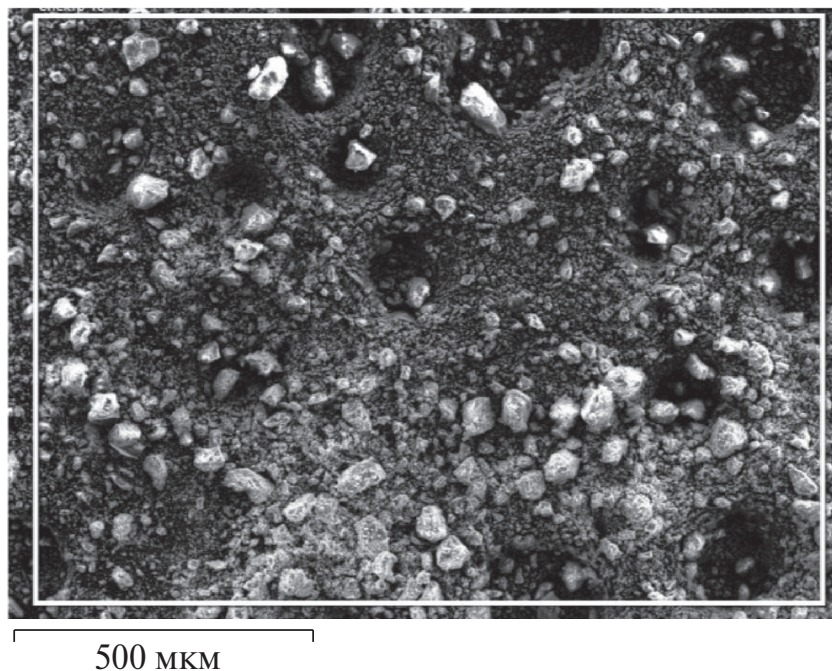


Рис. 1. Микрофотография андезибазальта при увеличении 200×.

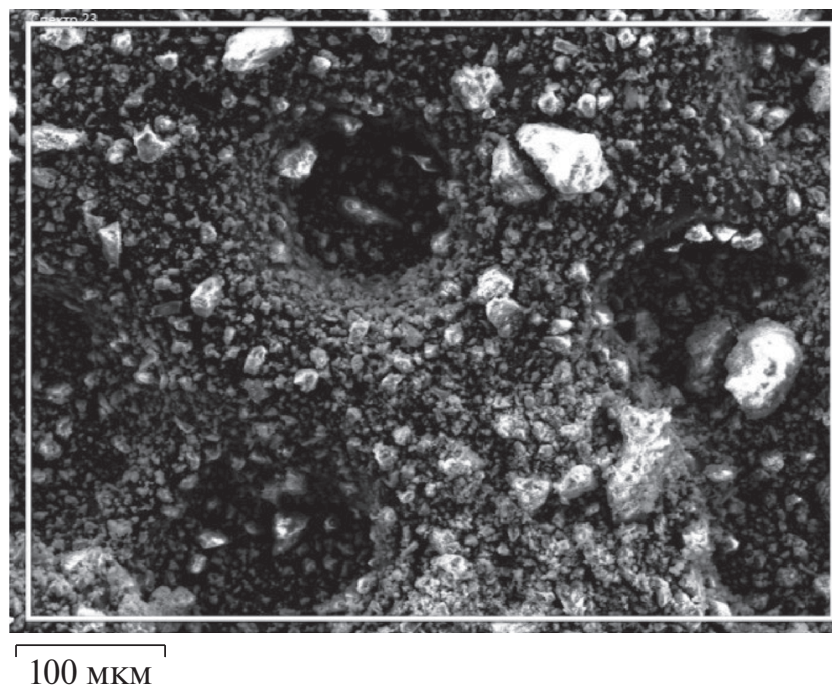


Рис. 2. Микрофотография андезибазальта при увеличении 500×.

Относительную погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП рассчитывали как модуль разности значений содержания элемента, полученных методами ЭДС и ИСП, приведенный к содержанию элемента, полученному методом ИСП, и умноженный на 100%. Поскольку состав горной породы является неравномерным по пло-

щади, логично предположить, что чем меньше увеличение и, соответственно, больше сканируемая площадь, тем лучше усреднение результатов и, как следствие, меньше погрешность измерения. Однако видно, что статистическое распределение результатов не имеет выраженной зависимости от увеличения при измерении образцов фракции 0.063—

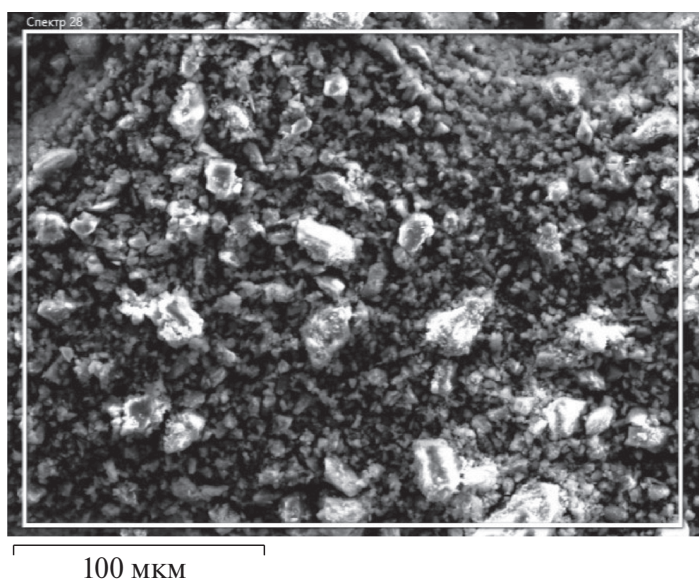


Рис. 3. Микрофотография андезибазальта при увеличении 1000×.

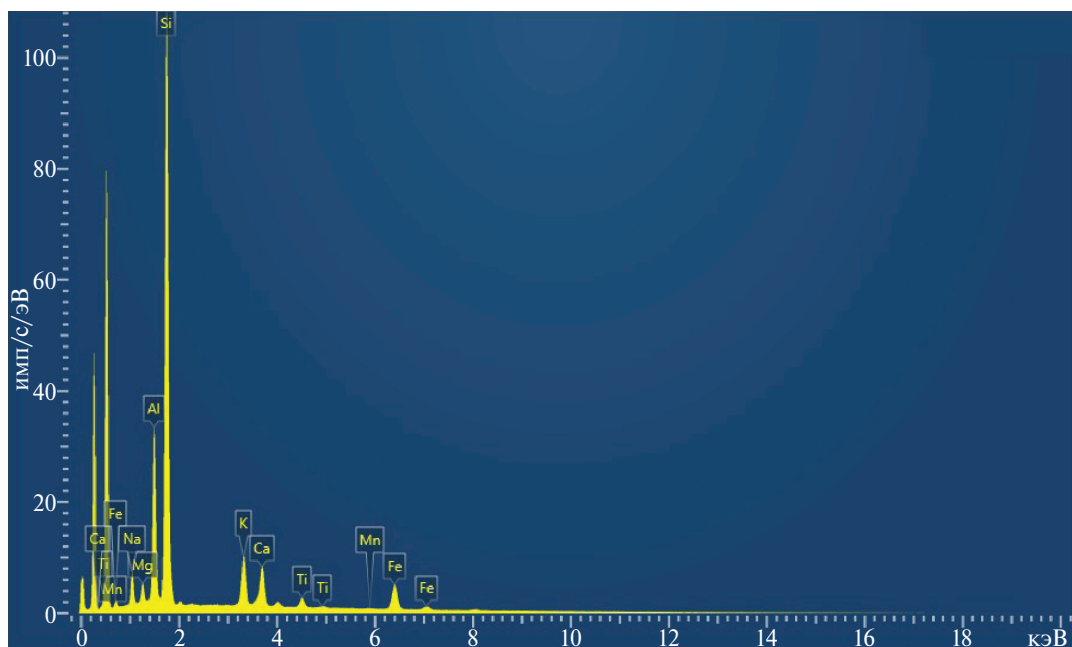


Рис. 4. Спектр образца андезибазальта, полученный при увеличении 500×.

Таблица 3. Результаты исследования андезибазальта методом ЭДС, мас. % (δ — относительная погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП)

Элемент	ЭДС (200×)	δ , %	ЭДС (500×)	δ , %	ЭДС (1000×)	δ , %
Si	54.48 ± 0.18	6.55	54.11 ± 0.68	5.83	55.2 ± 1.45	7.96
Ti	2.29 ± 0.07	28.88	2.28 ± 0.2	29.19	2.32 ± 0.62	27.95
Al	13.29 ± 0.07	0.74	13.28 ± 0.21	0.82	13.33 ± 0.28	0.45
Fe	10.56 ± 0.18	2.31	10.78 ± 0.37	0.28	9.96 ± 1.22	7.86
Mn	0.09 ± 0.07	57.14	0.12 ± 0.14	42.86	0.1 ± 0.11	52.38
Ca	6.51 ± 0.05	13.77	6.56 ± 0.17	13.11	6.35 ± 0.36	15.89
Mg	1.6 ± 0.07	22.33	1.55 ± 0.22	24.76	1.5 ± 0.22	27.18
Na	3.49 ± 0.04	10.09	3.45 ± 0.16	8.83	3.36 ± 0.08	6.00
K	7.71 ± 0.08	8.86	7.86 ± 0.28	7.09	7.89 ± 0.53	6.74

Таблица 4. Результаты исследования магматических горных пород методом ЭДС, мас. % ($\delta_{\text{ЭДС}}$ — относительная погрешность определения методом ЭДС, δ — относительная погрешность определения методом ЭДС по сравнению с ИСП)

Элемент	ИСП	ЭДС	$\delta_{\text{ЭДС}}$, %	δ , %
Габбро				
Si	39.97	40.37	1.1	1.0
Ti	1.09	0.97	10.3	11
Al	13.11	13.21	2.6	0.76
Fe	20.1	21.26	2	5.8
Mn	0.42	0.36	8.3	14
Ca	11.92	11.76	3.1	1.3
Mg	9.46	8.11	2.5	14
Na	2.9	3.22	5.3	11
K	1.03	0.74	10.8	28
Андезитобазальт				
Si	51.13	54.48	0.3	6.6
Ti	3.22	2.29	3.1	29
Al	13.39	13.29	0.5	0.74
Fe	10.81	10.56	1.7	2.3
Mn	0.21	0.09	77.8	57
Ca	7.55	6.51	0.8	14
Mg	2.06	1.6	4.4	22
Na	3.17	3.49	1.1	10
K	8.46	7.71	1	8.9
Базальт				
Si	39.09	45.91	0.5	17
Ti	2.63	1.08	5.6	59
Al	14.44	15.41	1.3	6.7
Fe	17.8	12.71	1.7	29
Mn	0.44	0.23	13	48
Ca	7.84	7.75	2.2	1.2
Mg	10.98	10.76	0.9	2.0
Na	5.94	6.11	2	2.9
K	0.84	0.05	80	94
Анортозит				
Si	46.06	48.05	1.4	4.3
Ti	0.18	0.07	100	61
Al	25.31	24.82	1.3	1.9
Fe	1.52	3.11	20.6	104
Mn	0.05	0	0	100
Ca	20.27	17.29	2.9	15
Mg	1.19	1.08	25.9	9.2
Na	4.76	5.04	4.8	5.9
K	0.66	0.54	18.5	18
Долерит				
Si	38.15	40.22	0.5	5.4
Ti	3.35	2.07	5.3	38
Al	14.01	14.79	0.8	5.6
Fe	20.92	20.09	1.5	4.0
Mn	0.4	0.32	6.3	20
Ca	12.21	11.92	1	2.4
Mg	5.04	4.95	2	1.8
Na	4.17	4.45	0.9	6.7
K	1.75	1.22	2.5	30

0.125 мм. Отмечена тенденция к существенному увеличению как погрешности распределения результатов, так и к погрешности измерения по сравнению с эталонными значениями с уменьшением содержания элемента в образце.

Для повышения точности и надежности экспериментальных данных проводили 10 измерений для каждой горной породы с увеличением 200× (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Погрешность результатов элементного анализа образцов магматических горных пород неизвестного состава методом ЭДС вполне приемлема для количественной оценки основных элементов и ощутимо увеличивается с уменьшением содержания элемента в образце. Относительная легкость пробоподготовки образцов к анализу, не требующая перевода образца в жидкую фазу, обуславливает принципиальную возможность применения метода ЭДС для оперативной количественной оценки состава магматических горных пород.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bol'shakov A.A., Ganeev A.A., Nemets V.M. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 75. P. 289. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001174>
2. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 7.
3. Пупышев А.А., Данилова Д.А. // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131.
4. Makishima A., Tanaka R., Nakamura E. // Anal. Sci. 2009. V. 25. P. 1181. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.1181>
5. Hu Z., Gao S., Liu Y. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 408. <https://doi.org/10.1039/b921006g>
6. Zhang W., Hu Z., Liu Y. et al. // Geostandards and Geoanalytical Research. 2012. V. 36. P. 271.
7. Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. // Geostandards and Geoanalytical Research. 2015. V. 39. P. 315. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>
8. Окина О.И., Ляпунов С.М., Дубенский А.С. и др. // Бюл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол. 2017. Т. 92. Вып. 5. С. 93.

9. Окина О.И., Ляпунов С.М., Ермолаев Б.В. и др. // 18 Междунар. конф. "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 372.
10. Butler O.T., Cairns W.R.L., Cook J.M. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. № 1. P. 8.
<http://dx.doi.org/10.1039/c7ja90059g>
11. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2011. V. 26. P. 2373.
<https://doi.org/10.1039/c1ja10140d>
12. Землянкина А.С., Коркина Д.А., Гринштейн И.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 11. С. 19.
13. Медведев А.А., Посеренин А.И. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 12. С. 170.
<https://doi.org/10.25018/0236-1493-2017-12-0-170-175>
14. Медведев А.А., Посеренин А.И. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 11. С. 115.
15. Ревенко А.Г. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 42.
16. Duma Z.-S., Sihvonen T., Havukainen J. et al. // Micron. 2022. V. 163. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2022.103361>
17. Лейпунская Д.И., Гауэр З.Е., Флеров Г.Н. // Атомная энергия. 1959. Т. 6. № 3. С. 315.
18. Нарзыкулов Н.Б. // Атомная энергия. 1968. Т. 24. № 1. С. 104.
19. Attallah M.F., Abdou F.S., Aly H.F. // Radiochim. Acta. 2021. V. 109. № 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1515/ract-2020-0101>
20. Greenberg R.R., Bode P., Fernandes E.A.D.N. // Spectrochim. Acta, Part B. 2011. V. 66. P. 193.
21. Дарьин А.В., Ракиун Я.В. // Научный вестник НГТУ. 2013. № 2. С. 112.
22. Obiajunwa E.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2001. V. 184. № 3. P. 437.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00766-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00766-2)
23. Abbasi S.A., Rafique M., Mirb A.A. et al. // J. Radiation Res. Appl. Sci. 2020. V. 13. № 1. P. 362.
<https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1739801>
24. Escárate P., Bailo D., Guesalaga A. et al. // Miner. Eng. 2009. V. 22. № 6. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.01.009>
25. Кренев В.А., Фомичев С.В., Печёнкина Е.Н. и др. // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 69.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-2-69-7>
26. Печёнкина Е.Н., Бербекова Е.И., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 9. С. 399.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-9-399-401>
27. Krenov V.A., Fomichev S.V., Pechenkina E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1446.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110093>
28. Печёнкина Е.Н., Кренёв В.А., Фомичёв С.В. и др. // Хим. технология. 2023. № 7. С. 247.
29. Печёнкина Е.Н., Кренёв В.А., Фомичёв С.В. и др. // Хим. технология. 2023. № 10. С. 362.

APPLICATION OF ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY TO QUANTIFY THE CHEMICAL COMPOSITION OF IGNEOUS ROCKS

E. N. Pechenkina^{a,*}, V. A. Krenov^a, S. V. Fomichev^a, D. F. Kondakov^a,
E. I. Berbekova^a, A. A. Mikhaylov^a

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

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

The possibility of using the method of energy-dispersive X-ray spectroscopy for quantitative assessment of the chemical composition of igneous rocks without their transfer into solution is considered. Statistical processing of the measurement results was carried out and the error of the method in comparison with the inductively coupled plasma spectrometry method was shown.

Keywords: EDS, gabbro, basalt, basaltic andesite, dolerite, anorthosite

УДК 541.49:546.72:547.461:547.466

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2024 г. Н. А. Скорик^a, *, О. А. Васильева^a, А. П. Лакеев^a^aТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Методами спектрофотометрии, фотометрии, pH-потенциометрии и растворимости изучено взаимодействие в двойных и тройных системах, содержащих ион Fe^{3+} и биологически активные вещества — янтарную кислоту и (или) одну из аминокислот (аминоуксусную, глутаминовую, аспарагиновую). Определены состав и константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов при ионной силе $I = 0.3$; выделен сукцинат железа(III) состава $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, по данным его растворимости определена константа растворимости соли, $\lg K_s = -27.74 \pm 0.12$. Отмечен окислительно-восстановительный процесс, протекающий во времени в системе железо(III)–сукцинат-анион.

Ключевые слова: однородно- и смешанолигандные комплексы, янтарная кислота и аминокислоты, сукцинат железа(III)

DOI: 10.31857/S0044457X24020091 EDN: ZHHMAK

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения катионов d -металлов и органических кислот (карбоновых, оксикарбоновых, аминокислот) находят широкое применение в качестве катализаторов в неорганическом и органическом синтезе, для решения многих биологических проблем, для фармацевтической, пищевой и химической промышленности. Среди этого класса соединений большое значение имеют комплексы ионов трехвалентного и двухвалентного железа, поэтому актуальной задачей является исследование их свойств и расширение базы данных об их термодинамических и кинетических характеристиках.

Различные карбоновые кислоты, в том числе янтарная $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (H_2Suc), а также аминокислоты (АК) широко применяются в медицинской, фармацевтической, биологической практике. Янтарная кислота, имеющая широкий фармакологический спектр действия, входит в состав многих лекарственных и косметических препаратов, находит все большее применение в пищевой промышленности и т.д., что вызывает к ней повышенный интерес.

Сведения об устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов “металлов жизни” (медь(II), железо(II, III), кобальт(II), цинк и др.) с биолигандами в различных средах имеют важное значение для понимания механизма действия биологически активных веществ на процессы, протекающие в

живых системах, для установления взаимного влияния разнородных лигандов при совместной координации ионами металлов и отражения этого на химических и биологических свойствах комплексов. Поэтому изучение систем, содержащих янтарную кислоту, аминокислоты и d -металлы, представляет практический и научный интерес.

Изучению комплексообразования в растворах железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами, смешанолигандного комплексообразования с их участием посвящено достаточное число работ. Так, в работе [1] приведены логарифмы констант устойчивости ($\lg \beta_i \pm 0.02$) комплексов ионов железа(III) с анионами янтарной кислоты: $[\text{Fe}(\text{HSuc})]^{2+} - 4.74$, $[\text{FeSuc}]^+ - 7.89$, $[\text{Fe}(\text{HSuc})_2]^+ - 8.08$, $[\text{Fe}(\text{Suc})_2]^- - 13.12$. В работе применено математическое моделирование процессов комплексообразования; установлено, что максимальный выход комплексов с янтарной кислотой наблюдается в интервале pH 2.5–3.8.

Комплексообразование между железом(III) и глицином $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ (HGly) было изучено разными методами в широком диапазоне концентрационных соотношений $\text{Fe}^{3+} : \text{Gly}^-$. В табл. 1 приведены данные по константам устойчивости ($\lg \beta_i$) основных форм глицинатных комплексов железа(III) состава 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, кислых комплексов и величины $^*\lg R$ для равновесия:



Таблица 1. Данные по составу и устойчивости комплексов железа(III) с аминокислотой (в данной работе $\lg\beta([\text{FeGly}]^{2+}) = 10.00$)

Состав комплекса	$\lg\beta_i$, $^*\lg R$	Ионная сила	Источник
$[\text{FeGly}]^{2+}$	10.0, ~8, 8.57, 9.17	1, –, 0.5, 0.15	[3, 4, 5, 6]
$[\text{Fe}(\text{Gly})_2]^+$	16.83, 19.10	0.6, 0.15	[2, 6]
$[\text{Fe}(\text{Gly})_3]$	18.64, 27.59	0.6, 0.15	[2, 6]
$[\text{FeHGly}]^{3+}$	*11.4, *11.33	–, 0.5	[4, 5]
$[\text{FeHGly}]^{3+}$	3.00	0.1	[7]
$[\text{Fe}(\text{HGly})_2]^{3+}$	6.30	0.1	[7]

На основании табл. 1 можно сделать вывод, что литературные данные не позволяют однозначно описать систему $\text{Fe}^{3+}\text{—Gly}^-$.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами при pH 1.5–4.5, различных мольных соотношениях глутаминовой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Glu) и железа(III) (3 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 8 : 1, 14 : 1, 28 : 1) и $I = 0.5$ определены константы устойчивости глутаминатных комплексов железа(III) состава $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeGlu}_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Glu}]$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Glu}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Glu}_2]^{2-}$ [8]. Для комплексов $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeGlu}_2]^-$ и для равновесия образования частицы $[\text{FeHGlu}]^{2+}$ из Fe^{3+} , H^+ и Glu^{2-} найденные из нескольких опытов величины $\lg\beta_1 = 11.81 \pm 0.02$, $\lg\beta_2 = 19.77 \pm 0.07$ и $^*\lg R = 15.37 \pm 0.02$ имеют небольшой доверительный интервал.

Вольтамперометрически на статическом ртутном капельном электроде при pH 4.5–8.6 и $I = 0.5$ найдены общие константы устойчивости комплексов железа(III) с аспарагиновой кислотой $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Asp): $[\text{FeAsp}]^+$ $\lg\beta_1 = 13.16$, $[\text{FeAspOH}]$ $\lg\beta_{1,1,-1} = 20.76$, $[\text{FeAsp}(\text{OH})_2]^-$ $\lg\beta_{1,1,-2} = 27.77$, $[\text{Fe}(\text{Asp})_2]^-$ $\lg\beta_2 = 17.62$, а также смешанолигандных комплексов (СЛК) с двумя аминокислотами – аминокислотой и аспарагиновой: $[\text{FeAspGly}]$ $\lg\beta_{111} = 17.35$, $[\text{FeAspGly}(\text{OH})]^-$ $\lg\beta_{1,1,1,-1} = 23.87$ [9].

Изучено смешанолигандное комплексообразование в системах железо(III)–β-гидроксиэтилиминодиуксусная кислота–янтарная кислота [10]; железо(III)–нитрилотириуксусная кислота–дикарбоновые кислоты [11]; железо(III)–тирон–глицин [12]; железо(III)–иминодиуксусная кислота (Ida), (метилиминодиуксусная, Mida)–янтарная кислота. Для комплексов FeIdaSuc^- , $\text{Fe}(\text{OH})\text{IdaSuc}^{2-}$, FeMidaSuc^- , $\text{Fe}(\text{OH})\text{MidaSuc}^{2-}$ логарифмы констант устойчивости при $I = 0.1$ соответственно равны: 15.99, 23.90, 16.85, 24.33 [13].

По данным некоторых работ, янтарная кислота восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного. Авторами [14] проведено сравнение свойств янтарной кислоты и ее солей (соли Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) в качестве антиоксидантов. Восстановительная способность реагентов определялась способностью переводить железо(III) в железо(II), которое с гексацианоферратом(III) калия давало турнбулеву синь. В работе экспериментально установлено, что соли янтарной кислоты проявляют большую антирадикальную активность и обладают более эффективными ДНК-протективными свойствами по сравнению с янтарной кислотой. В работе [15] показана возможность использования антиоксиданта на основе янтарной кислоты для восстановления избыточного метгемоглобина до оксигемоглобина в крови *in vitro* (реакция превращения Fe^{3+} в Fe^{2+}). Авторами [16] впервые обнаружено, что окисление янтарной кислоты в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом в жидкофазной среде протекает в колебательном режиме. Колебательные реакции – особый тип окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ, протекающих в довольно сложных реакционных системах.

Исследования систем железо(III)–органическая кислота подчеркивают важную роль, которую могут играть образующиеся комплексы:

– фотохимические свойства органических комплексов железа(III) могут использоваться для удаления органических, в том числе фармацевтических, загрязнителей в воде. Авторами [17] показана эффективность комплекса $[\text{FeAsp}]^+$ ($\lg\beta_1 = 13.81$) для деградации парацетамола в водном растворе при УФ-облучении, при котором образуются реакционноспособные частицы кислорода, например гидроксильный радикал $\text{HO}^\bullet$;

– хелатные свойства лигандов – анионов органических кислот – способствуют связыванию железа в комплексы, и это может потенциально снизить токсичность свободного иона Fe^{3+} в организме;

– в биологических системах ионы металлов обычно соединяются с двумя различными лигандами [18]. Статистически ион металла предпочитает связывание с разными, а не с одинаковыми лигандами. Моделирование системы ион металла–22 аминокислоты показало, что при pH 7.4 большая часть, например меди, представлена в виде СЛК Cu^{2+} –гистидин–цистеин. Комплексы переходных металлов с различными аминокислотами, их СЛК могут быть использованы в качестве моделей металлофермен-

тов, в каталитических центрах которых разнолигандные комплексы играют решающую роль [19].

Цель настоящей работы — исследование комплексообразования (состав, устойчивость комплексов) в двойных ($\text{Fe}^{3+}-\text{Suc}^{2-}(\text{L}^{m-})$) и тройных ($\text{Fe}^{3+}-\text{Suc}^{2-}-\text{L}^{m-}$) системах, содержащих сукцинат-ион и ионы L^{m-} некоторых аминокислот (аминоуксусной, аспарагиновой, глутаминовой), а также определение константы растворимости синтезированного сукцината железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для изучения взаимодействия в системах, содержащих железо(III), янтарную кислоту и (или) некоторые аминокислоты *L*-ряда, использовали растворы FeCl_3 , янтарной, аминоуксусной, глутаминовой и аспарагиновой кислот, приготовленные из реактивов марок “х. ч.” и “ч. д. а”. Растворы кислот готовили из их навесок, а после разбавления концентрацию уточняли рН-потенциометрически. Во всех рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.3$, создаваемую реагентами и раствором хлорида натрия.

Измерения рН проводили на рН-метре марки рН-673 со стеклянным электродом, калиброванным по буферным растворам с рН 3.56–6.86 при 25°C. Спектро- и фотометрические измерения осуществляли на приборах UV-2800 и КФК-2-УХЛ 4.2 соответственно при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Термический анализ синтезированной соли $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выполнен на приборе Netzsch STA 449 С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления смешанолигандного комплексообразования железа(III) с биологически активными лигандами (янтарной кислотой и аминокислотами) предварительно были определены константы протонизации кислот при выбранной ионной силе 0.3 и изучено комплексообразование в двойных системах Fe^{3+} —лиганд. Общие константы протонизации кислот B_i для ионной силы $I = 0.3$ определяли рН-потенциометрическим методом, титруя растворы кислот бескарбонатной щелочью при перемешивании смеси очищенным азотом. В табл. 2 приведены определенные в работе логарифмы общих констант протонизации кислот $\lg B_i$ и их литературные значения.

Методом рН-потенциометрии со стеклянным электродом были определены константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III)

Таблица 2. Данные определения ($I = 0.3$, 25°C) и пересчета по уравнению Дэвиса с $I = 0.1$ на $I = 0.3$ [20] логарифма общих констант протонизации кислот $\lg B_i$

Кислота	Величина $\lg B_i$	
	Пересчет ($I = 0.3$)	Эксперимент ($I = 0.3$)
Янтарная	5.17, 9.12	5.08, 8.97
Аминоуксусная	9.53, 11.89	—
Глутаминовая	9.56, 13.77	9.52, 13.70
Аспарагиновая	9.51, 13.17	9.45, 13.12

Таблица 3. Данные рН-потенциометрического титрования в системе $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Asp}$ (5 мл 5×10^{-3} моль/л H_2Asp , 7.5 мл 5×10^{-3} моль/л FeCl_3 с $C_{\text{HCl}} = 5.548 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ моль/л; $\Delta \text{pH} = -0.40$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} + \Delta \text{pH}$)

№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$
1	0.0	2.80	10.12
2	0.1	2.82	10.02
3	0.2	2.83	10.03
4	0.3	2.84	10.04
5	0.4	2.85	10.05
6	0.5	2.86	10.06
7	0.6	2.87	10.08
8	0.7	2.88	10.09
9	0.8	2.89	10.09
10	0.9	2.90	10.10
11	1.0	2.91	10.11
12	1.1	2.91	10.20
13	1.2	2.92	10.21
14	1.3	2.94	10.14
15	1.4	2.95	10.15

$$\lg \beta_1 = 10.10 \pm 0.03$$

с анионами указанных кислот. В табл. 3 для примера приведены данные рН-потенциометрического титрования в системе железо(III)—аспарагиновая кислота, для доминирования комплекса состава 1 : 1 в растворе создавали $C_{\text{M}} > C_{\text{L}}$.

В предварительных опытах в системах $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Suc}$ и $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Suc}-\text{AK}$ через ~30 мин в присутствии красной кровяной соли или фенантролина было обнаружено железо(II), что указывает на протекание окислительно-восстановительной реакции между железом(III) и янтарной кислотой. Поэтому измерение оптической плотности в этих системах проводили сразу же после внесения в кювету смеси компонентов, полученной в сосуде Бударина.

Состав однороднолигандных комплексов $[\text{FeSuc}_2]^-$, $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeAsp}]^+$ устанавливали методами изомольных серий (рис. 1) и кривых насы-

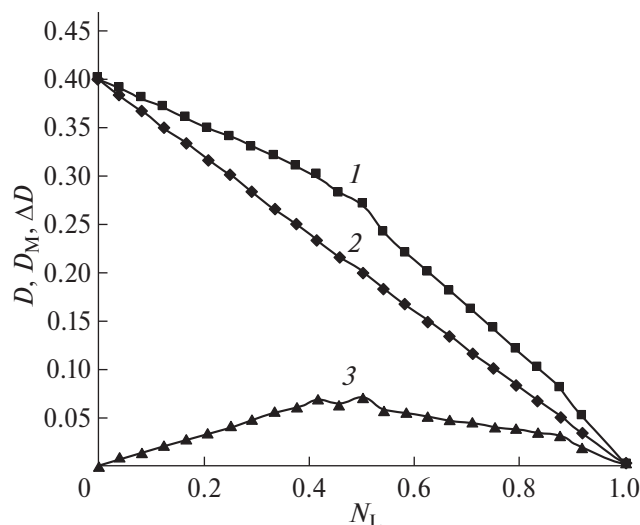


Рис. 1. Изменение оптической плотности изомолярных растворов системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ ($C_{\text{Fe}}^0 = C_{\text{Asp}}^0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; pH 2.25; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 — D ; 2 — D_M ; 3 — ΔD .

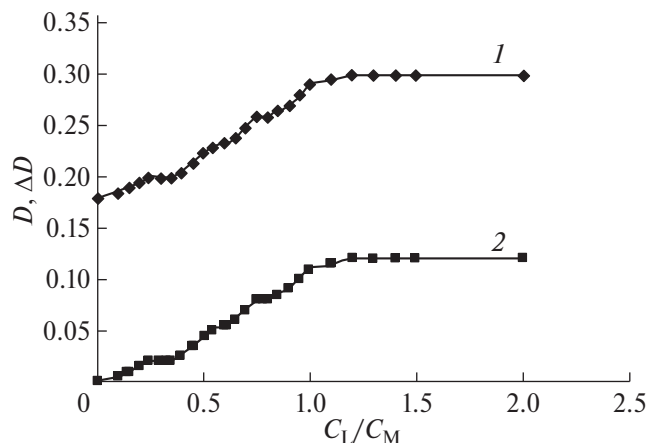


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов (кривая насыщения) системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ ($C_{\text{Fe}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.62): 1 — D ; 2 — ΔD .

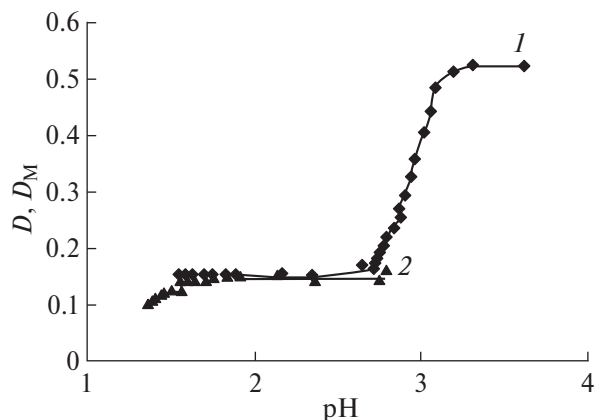


Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ от pH ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Asp}} = 3.125 \times 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 — D ; 2 — D_M .

Таблица 4. Данные по измерению оптической плотности, pH и определению заряда и устойчивости комплекса в системе $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Glu}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Glu}} = 3.125 \times 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм; $D_{\infty} = 0.575$; $K_h = 1.45 \times 10^{-3}$; $\lg B_1 = 9.52$; $\lg B_2 = 13.70$)

№	D	D_M	pH	$\lg \beta_1$
1	0.240	0.132	3.20	10.01
2	0.255	0.145	3.25	9.98
3	0.264	0.148	3.26	10.01
4	0.272	0.150	3.27	10.05
5	0.280	0.153	3.28	10.07
6	0.290	0.155	3.29	10.11
7	0.300	0.160	3.30	10.14
8	0.310	0.160	3.31	10.19
9	0.320	0.160	3.32	10.24
10	0.325	0.160	3.33	10.26
11	0.330	0.160	3.35	10.27

FeH_nGlu , $n = 0$; для FeGlu^+ $\lg \beta_1 = 10.12 \pm 0.23$.

щения (рис. 2), а заряд и устойчивость — методом функциональной зависимости D –pH [21], которая, например для системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$, представлена на рис. 3. При расчете констант устойчивости комплексов по программе D –pH [22] определяется величина n — число протонов лиганда (например, в частицах $[\text{FeH}_n\text{Glu}]$, $[\text{FeH}_n\text{Asp}]$, заряды для удобства опущены), следовательно, определяется вид лиганда (HGlu^- или Glu^{2-}), заряд комплексной частицы, а также константа ее устойчивости. В конце табл. 4 приведены результаты определения заряда и устойчивости комплекса в системе $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Glu}$ этим методом. При расчете по программе D –pH также учитывается гидролиз катиона Fe^{3+} по первой ступени ($K_h = 1.45 \times 10^{-3}$ — константа гидролиза), образование комплексов иона металла с анионом фонового электролита (FeCl_2^+ , FeCl_2^+) и протонизация незакомплексованного лиганда. Величину D_{∞} (оптическая плотность раствора при максимальном выходе комплекса) определяют при увеличении pH раствора.

При использовании методов изомолярных серий и кривых насыщения постоянство значений pH в рабочих растворах поддерживали созданием в исходных растворах нужного значения pH с помощью растворов HCl и NaOH.

Состав разнOLIгандных комплексов $[\text{FeGlySuc}]$, $[\text{FeGluSuc}]^-$ и $[\text{FeAspSuc}]^-$ устанавливали методом кривых насыщения в системах $(\text{Fe--2Suc})\text{--AK} \rightleftharpoons \text{FeSucAK} + \text{Suc}$, $(\text{Fe--Suc})\text{--AK} \rightleftharpoons \text{FeSucAK}$ или $(\text{Fe--AK})\text{--Suc} \rightleftharpoons \text{FeAKSuc}$ (заряды для удобства опущены). Для примера на рис. 4 и 5 приведены

Таблица 5. Данные измерения оптической плотности в системе $(\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{Glu})-\text{H}_2\text{Suc}$ и результаты расчета $\lg\beta(\text{FeGluSuc}^-)$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Glu}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Suc}}^0 = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $D_{\text{М}} = 0.195$; pH 2.4; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм; $\epsilon_0 = 46.8$; $\epsilon_{\infty} = 81.6$; $f_{\text{Suc}} = 2.32 \times 10^4$; $\lg\beta(\text{FeGlu}^+) = 10.07$)

V_{Suc} , мл	C_{Suc} , моль/л $\times 10^3$	D	$\lg\beta_{111}$
0.30	1.25	0.235	18.57
0.60	2.50	0.280	19.40
0.65	2.74	0.285	19.14
0.70	2.92	0.295	19.67
0.75	3.13	0.300	19.06
0.80	3.33	0.306	19.39
0.85	3.54	0.315	19.74
0.90	3.75	0.320	19.61
1.00	4.17	0.330	19.69
1.10	4.58	0.335	19.71

$$\lg\beta_{111} = 19.40 \pm 0.27$$

кривые насыщения в системах $(\text{Fe}^{3+}-2\text{H}_2\text{Suc})-\text{HGly}$ и $(\text{Fe}^{3+}-\text{HGly})-\text{H}_2\text{Suc}$, а в табл. 5 – результаты измерения оптической плотности в системе $(\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{Glu})-\text{H}_2\text{Suc}$ и расчета константы устойчивости комплекса $[\text{FeGluSuc}]^-$.

Синтез сукцината железа(III) осуществляли взаимодействием хлорида железа(III) с янтарной кислотой, частично нейтрализованной гидроксидом натрия (5–7°C, pH 3.5):



Синтезированный сукцинат железа(III) – мелкокристаллическое вещество темно-оранжевого цвета, малорастворимое в воде. Содержание металла в соли определяли трилометрически. Гравиметрическим и термогравиметрическим методами анализа был подтвержден состав соли. Для определения содержания воды соль нагревали в сушильном шкафу при 130°C, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 800–900°C в течение 2–3 ч до образования оксида Fe_3O_4 . Данные анализа синтезированной соли приведены в табл. 6.

Термограмма процесса изотермического разложения соли, полученная в условиях линейного нагрева от 20 до 880°C, использована для количественного определения содержания воды и состава соли (рис. 6, табл. 7). Вместе с удалением воды происхо-

Таблица 6. Результаты анализа сукцината железа(III)

Соединение	Fe, %			H ₂ O, %	
	метод, найдено		вычислено	найдено	вычислено
	весовой	объемный			
Fe ₂ Suc ₃ · 3H ₂ O	22.0	21.6	21.76	9.8	10.52

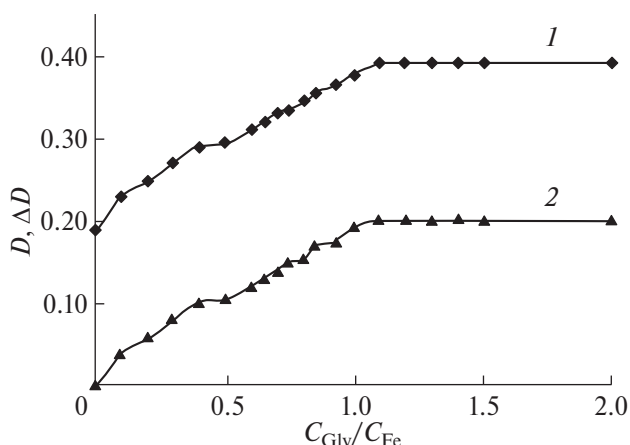


Рис. 4. Изменение оптической плотности растворов системы $(\text{Fe}^{3+}-2\text{H}_2\text{Suc})-\text{HGly}$ ($C_{\text{Fe}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Suc}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.43; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

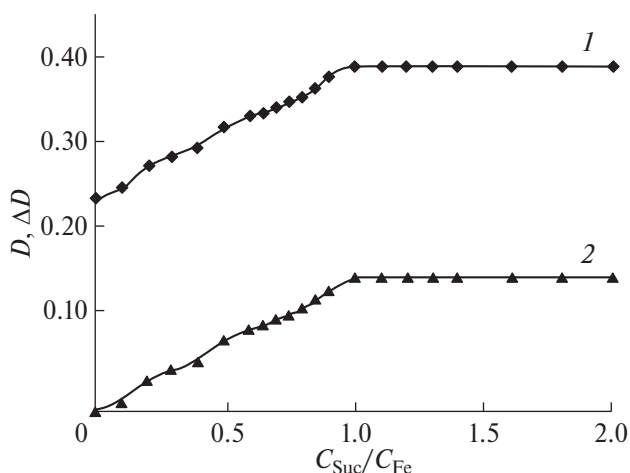


Рис. 5. Изменение оптической плотности растворов системы $(\text{Fe}^{3+}-\text{HGly})-\text{H}_2\text{Suc}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Gly}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.43; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

дит разложение соли с плавлением (119.4°C), кипением (261.2°C) и дальнейшим сгоранием (311.3 и 339.4°C) янтарного ангидрида $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ и образованием оксида железа Fe_3O_4 .

Изучена растворимость синтезированной соли $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0.3 М растворах (H, Na)Cl. По данным растворимости (концентрацию ионов Fe^{3+} в насыщенных растворах определяли трилометрически), измеренным значениям pH (табл. 8) с учетом равновесий в насыщенных растворах и их констант равновесия:

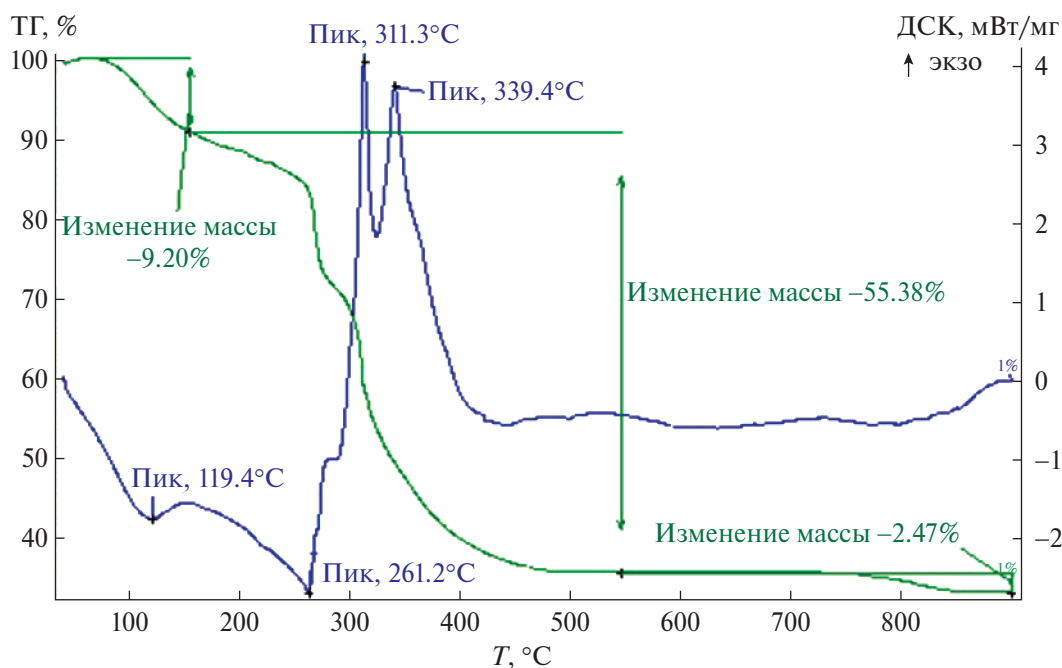


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК соли $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (атмосфера воздуха).

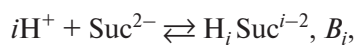
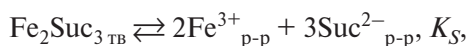
Таблица 7. Данные анализа термограммы $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

№	Характер эффекта, (пик, °C)	Температурный интервал, °C	Потеря массы (от нач.), %		Соответствующий процесс
			найдено	вычислено	
1	Эндоэффект (119.4)	35–120	9.8	10.52	Потеря $3\text{H}_2\text{O}$, образование и плавление $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$
2	Эндоэффект (261.2); Экзоэффекты (311.3, 339.4); остаток Fe_3O_4	155–900	57.9 33.0	58.41 30.03	Потеря $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ (кипение, возгорание); образование Fe_3O_4

Таблица 8. Данные по растворимости $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0.3 М растворах (H, Na)Cl и расчета константы растворимости K_S

C_{Fe} , моль/л	5.00×10^{-5}	3.40×10^{-4}	5.00×10^{-4}	7.40×10^{-4}	9.40×10^{-4}	1.14×10^{-3}
pH	3.50	2.79	2.59	2.48	2.38	2.32
$-\lg K_S$	27.78	27.58	27.91	27.71	27.78	27.70

$$\lg K_S = -27.74 \pm 0.12$$



рассчитана константа растворимости соли $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\lg K_S = -27.74 \pm 0.12$) по формуле:

$$K_S(\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = (1.5)^3 \cdot (C_{\text{Fe}})^5 / f^3,$$

где C_{Fe} — концентрация иона металла в насыщенном растворе, функция протонизации аниона:

$$f = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$$

(B_1, B_2 — общие константы протонизации янтарной кислоты для $I = 0.3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

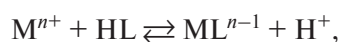
Определенные в работе константы протонизации янтарной, глутаминовой и аспарагиновой кислот ($I = 0.3$) хорошо согласуются с данными [20], пересчитанными с ионной силы 0.1 на $I = 0.3$ по уравнению Дэвиса (табл. 2). Расчеты констант протонизации лигандов, констант устойчивости однороднолигандных комплексов по данным pH-потенциометрии, метода D -pH с учетом гидролиза катиона

Таблица 9. Результаты определения состава, констант устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов железа(III)

Состав комплекса	Методы определения $\lg\beta_1, \lg\beta_{111}$ ($I = 0.3$)		Литературные данные
	pH-потенциометрия	фотометрия	
$[\text{FeSuc}]^+$	6.45 ± 0.19	—	$I = 0.5; 6.88$ [23] 7.89 [1]
$[\text{FeSuc}_2]^-$	—	13.43 ± 0.10	13.12 [1]
$[\text{FeGly}]^{2+}$	10.00 ± 0.45	—	$I = 1, 0.15; 10.0, 9.17$ [3, 6]
$[\text{FeGlu}]^+$	10.02 ± 0.41	10.12 ± 0.23	$I = 0.5; 11.8$ [8]
$[\text{FeAsp}]^+$	10.18 ± 0.19	—	$I = 0.5; 13.16$ [9]
$[\text{FeSucGly}]$	—	19.25 ± 0.50	—
$[\text{FeSucGlu}]^-$	—	19.51 ± 0.45	—
$[\text{FeGluSuc}]^-$	—	19.40 ± 0.27	—
$[\text{FeSucAsp}]^-$	—	18.40 ± 0.40	—

металла и протонизации лиганда проведены на ЭВМ с помощью программ [22].

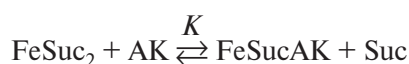
При pH-потенциометрическом определении констант устойчивости методом Бьеррума было показано, что кривые титрования соответствующих кислот с солями металлов лежат ниже кривых титрования самих кислот, это связано с вытеснением комплексообразователем протонов из доминирующей в системе в интервале pH 2.0–3.5 формы лигандов (H_2Gly^+ , HGly ; H_2Glu , HGlu^- ; H_2Asp , HAsp^-), например:



Доминирование указанных частиц (pH 2.0–3.5) подтверждается диаграммами выхода кислот.

Результаты pH-потенциометрического и фотометрического определения констант устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов железа(III) приведены в табл. 9.

На основании кривых насыщения по методике [24] рассчитывали константы устойчивости смешанолигандных комплексов β_{111} . Для равновесия с участием доминирующего сукцинатного комплекса железа(III) состава 1 : 2 и аниона аминокислоты АК:



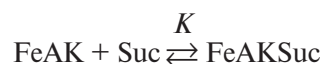
(для удобства заряды опущены) константа равновесия

$$K = \alpha_\infty (C_{\text{Suc}} - 2(1 - \alpha_\infty))(C_{\text{Fe}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}}) f_{\text{AK}} / f_{\text{Suc}} (1 - \alpha_\infty) (C_{\text{AK}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}}),$$

где $\alpha_\infty = (\varepsilon_i - \varepsilon(\text{FeSuc}_2)) / (\varepsilon_\infty - \varepsilon(\text{FeSuc}_2))$, $\varepsilon_i = D_i / C_{\text{Fe}}$, $\varepsilon_\infty = D_\infty / C_{\text{Fe}}$, $\varepsilon(\text{FeSuc}_2) = D(\text{FeSuc}_2) / C_{\text{Fe}}$, α_∞ — максимальный выход комплекса FeSucAK , ε — коэффициент молярного поглощения соответствующих

частиц: FeSucAK (ε_∞), FeSuc_2 ($\varepsilon(\text{FeSuc}_2)$), $\text{FeSuc}_2 + \text{FeSucAK}$ (ε_i); $f_{\text{AK}} = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$. Константа равновесия K с константами устойчивости бис-однороднолигандного и смешанолигандного комплексов связана соотношением $\beta_{111} = K \cdot \beta_2$.

Для равновесия



константа равновесия $K = \alpha_\infty f_{\text{Suc}} / (1 - \alpha_\infty)(C_{\text{Suc}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}})$,

где $\alpha_\infty = (\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{FeAK}}) / (\varepsilon_\infty - \varepsilon_{\text{FeAK}})$; $\varepsilon_i = D_i / C_{\text{Fe}}$; $\varepsilon_\infty = D_\infty / C_{\text{Fe}}$; $\varepsilon_{\text{FeAK}} = D_{\text{FeAK}} / C_{\text{Fe}}$; $\beta_{111} = K \cdot \beta_{\text{FeAK}}$.

Для одной и той же аминокислоты, например H_2Glu , отмечается удовлетворительная сходимость величин $\lg\beta_{111}$ (табл. 9), рассчитанных из данных изучения обоих типов равновесий.

Из табл. 9 видно, что константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III) с глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионами ($\lg\beta_1 = 10.00, 10.07, 10.18$), как и константы устойчивости смешанолигандных комплексов с сукцинат-ионом и ионами аминокислот ($\lg\beta_{111} = 19.25, 19.45$ (средн.), 18.40), не сильно изменяются в указанных рядах, что может быть связано с близостью строения и кислотно-основных свойств изучаемых АК. Так, для глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионов величина $\lg\beta_1$ составляет соответственно 9.53, 9.56 и 9.51. Такая же картина наблюдается и в случае однороднолигандных и разнолигандных комплексов меди(II) с теми же анионами [25].

Электронные спектры поглощения подтверждают образование смешанолигандных комплексов. Как видно из рис. 7, оптическая плотность раствора, содержащего хлорид железа(III), янтарную и аминокислотную кислоты (кривая 4), выше значений оптической плотности для одинарной и двойных

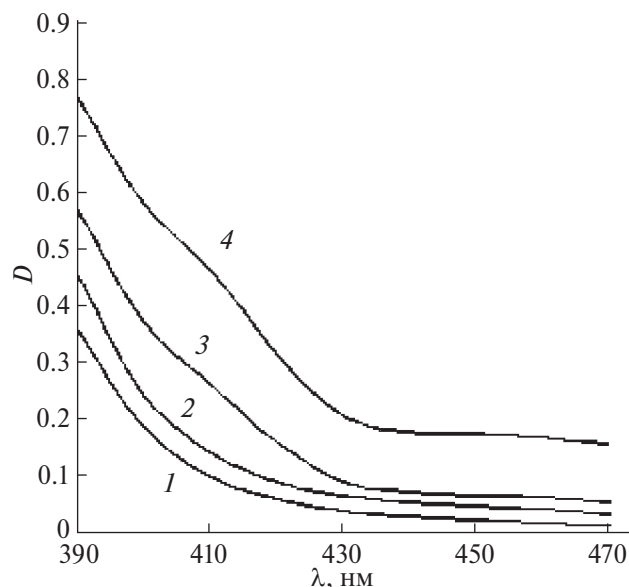


Рис. 7. Электронные спектры поглощения систем: 1 — FeCl_3 , 2 — $\text{FeCl}_3\text{—HGly}$, 3 — $\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{Suc}$, 4 — $\text{FeCl}_3\text{—HGly—H}_2\text{Suc}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{L}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.3–2.5).

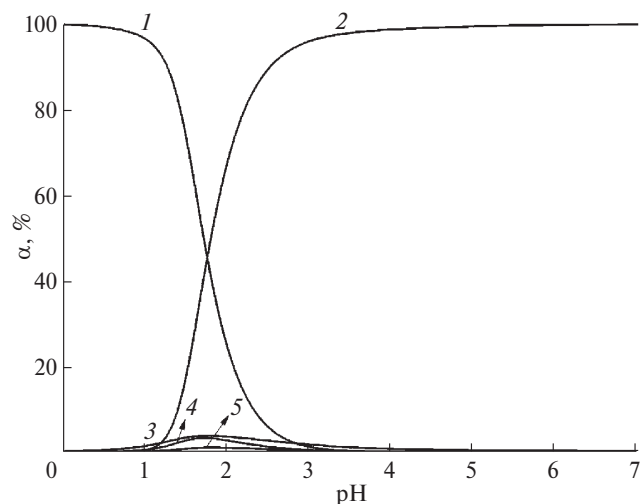


Рис. 8. Диаграмма выхода частиц в зависимости от pH в системе $\text{Fe}^{3+}\text{—H}_2\text{Suc—HGly}$: 1 — Fe^{3+} , 2 — FeSucGly , 3 — FeOH^{2+} , 4 — FeGly^{2+} , 5 — FeSuc^+ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Suc}} = C_{\text{HGly}} = 4.17 \times 10^{-3}$ моль/л).

систем, где образуются однороднолигандные комплексы (FeSuc^+ , FeSuc_2^- , FeGly^{2+}). Положение максимумов полос поглощения однороднолигандных комплексов и комплекса $[\text{FeSucGly}]$ в ультрафиолетовой области дает основание отнести их к комплексам с переносом заряда типа $\text{L} \rightarrow \text{M}$.

Как видно из рис. 4 и 5, при разных соотношениях исходных компонентов в системах ($\text{Fe}^{3+}\text{—}2\text{Suc}$)—Glu и ($\text{Fe}^{3+}\text{—Glu}$)—Suc образуется один и тот же СЛК состава 1 : 1 : 1 ($[\text{FeGluSuc}]^-$), что указывает на предпочтительную совместимость указанных

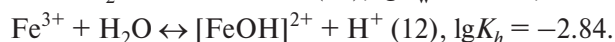
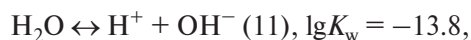
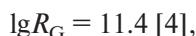
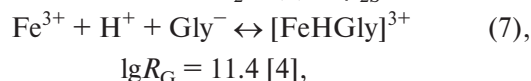
лигандов во внутренней сфере смешанолигандного комплекса и доминирование последнего в растворе. Это же подтверждается и диаграммой выхода частиц в системе $\text{Fe}^{3+}\text{—AK—Suc}$ (рис. 8).

Относительная стабильность разнолигандных комплексов по сравнению с устойчивостью соответствующих однороднолигандных комплексов, совместимость разных лигандов (А, В) во внутренней сфере СЛК состава МАВ могут быть оценены различными способами [26–29]: с помощью параметра $\Delta \lg K$, имеющего вид: $\Delta \lg K(\text{MAВ}) = \lg \beta(\text{MAВ}) - \lg \beta(\text{MA}) - \lg \beta(\text{MB})$; константы сопоропорционирования ($\lg X$), связанной с общими константами устойчивости комплексов соотношением: $\lg X = \lg \beta(\text{MAВ}) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MA}_2) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MB}_2)$. При совместимости лигандов величина $\lg X$ для устойчивых комплексов должна быть больше нуля, в ином случае разнолигандный комплекс МАВ подвергается диспропорционированию на комплексы MA_2 и MB_2 , т.е. оказывается неустойчивым, независимо от величины его константы устойчивости $\lg \beta(\text{MAВ})$ [30]. Стабильность разнолигандных комплексов также интерпретируется с помощью статистического метода [29]. Константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ находится из разности измеренной константы стабильности для СЛК и константы, рассчитанной на основе статистических данных: $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}} - \lg \beta_{\text{стат}}$. Значение константы образования смешанолигандного комплекса состава МАВ, ожидаемое по статистике, рассчитывается по уравнению: $\lg \beta_{\text{стат}} = \frac{1}{2}(\lg \beta(\text{MA}_2) + \lg \beta(\text{MB}_2)) + \lg 2$. Совместимость лигандов во внутренней сфере СЛК состава $[\text{FeGlySuc}]$ подтверждается величиной $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}}(\text{FeGlySuc}) - \lg \beta_{\text{стат}}(\text{FeGlySuc}) = 19.25 - 15.43 = 3.82$. Для комплексов $[\text{FeGluSuc}]^-$ и $[\text{FeAspSuc}]^-$ константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ соответственно равна 2.54 и 2.58. Отклонение $\lg \beta_{\text{изм}}$ от $\lg \beta_{\text{стат}}$ может быть связано с тем, что последняя величина не учитывает такие моменты, как возможность координации молекул растворителя в комплексе, сродство лигандов к иону металла. Отличие величин $\lg \beta_{\text{изм}}$ и $\lg \beta_{\text{стат}}$ наблюдается в ряде работ. Так, константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ для комплекса FeGlyL^- , где L — пролин-гидроксипролин (Pro-Hyp) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$, составляет 2.95 [31], для комплекса $[\text{Fe}(\text{Nta})\text{L}]^{4-}$ [32] — 0.9 (Nta^{3-} — анион нитрилотриуксусной кислоты, $\lg \beta(\text{FeNta}_2^{3-}) = 24.3$ [20]; L^{4-} — анион тирона, $\lg \beta(\text{FeL}_2^{5-}) = 34.4$). Дополнительное повышение стабильности СЛК (по сравнению со статистическими данными) может иметь место при взаимодействии между двумя лигандами, связанными с одним и тем же комплексообразователем, например за счет образования водородной связи. Некоторые авторы считают, что при форми-

ровании разнолигандных комплексов из простых происходит стабилизация, которая выражается, вероятно, в выгодном перераспределении электронной плотности между лигандами и комплексообразователем в комплексе [32].

Найденные константы устойчивости СЛК железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами (табл. 9) использовали для построения диаграммы выхода частиц в зависимости от pH в изученных системах (рис. 8) при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 1 ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Gly}} = C_{\text{Suc}} = 4.17 \times 10^{-3}$ моль/л, интервал pH 0–7). Расчет равновесного состава раствора и построение диаграммы проведены с помощью программы HySS2009 [34] с учетом равновесий (1)–(12) и соответствующих констант равновесий:

Равновесие Логарифм константы равновесия



Как видно из рис. 8, смешанолигандные частицы FeSucGly оказываются доминирующими формами в широком диапазоне pH. Совместимость во внутренней сфере СЛК железа(III) с кислород- и азот-содержащими донорными атомами лигандов обеспечивает его высокий выход по сравнению со всеми другими комплексными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены общие константы протонизации янтарной кислоты, аминокислот (H_2Glu , H_2Asp) при ионной силе 0.3, а также методами pH-потенциометрии и фотометрии состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III) с анионами янтарной, аминоксусной, глутаминовой и аспарагиновой кислот ($\lg \beta_1 = 6.45, 10.00, 10.07, 10.18$ соответственно, $\lg \beta(\text{FeSuc}_2^-) = 13.43$). Состав

(1 : 1 : 1) разнолигандных комплексов $[\text{FeGlySuc}]$, $[\text{FeGluSuc}]^-$, $[\text{FeAspSuc}]^-$ и их константы устойчивости (соответственно $\lg \beta_{111} = 19.25, 19.45, 18.40$) определены методом кривых насыщения. Из анализа электронных спектров поглощения растворов одинарной ($\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$), двойной ($\text{Fe}^{3+} - \text{Suc}(\text{AK})$) и тройной ($\text{Fe}^{3+} - \text{Suc} - \text{AK}$) систем в УФ-части спектра можно сделать вывод об образовании новых частиц — смешанолигандных комплексов.

Анион аминокислоты способен сформировать разнолигандный комплекс на основе сукцинатных комплексов железа(III), так как в моно- и бис-сукцинатном комплексах железа(III) имеются соответственно четыре и два координационных положения, которые могут занимать донорные атомы дополнительных лигандов.

Полученные данные по устойчивости СЛК железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами могут стать полезным материалом для исследователей, проводящих работы в биологических средах. Можно предположить, что тройные системы железо(III)–Suc–AK моделируют взаимодействие сукцинатных комплексов железа с фрагментами белковых молекул. Определенные значения $\lg \beta$ однородно- и разнолигандных комплексов железа(III) предоставляют основную информацию об относительной хелатирующей способности изученных органических лигандов, а рассчитанная на их основе диаграмма долевого распределения частиц в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{Suc} - \text{AK}$ (рис. 8) указывает на области доминирования определенных частиц, что позволяет использовать диаграмму для направленного синтеза соединений из раствора.

В работе также установлено, что в системах, содержащих железо(III) и янтарную кислоту, протекает окислительно-восстановительное взаимодействие.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боковикова Т.Н. Автореф. дис... д-ра техн. наук. Краснодар, 2000. 50 с.
2. Vlado Cuculić, Ivanka Pižeta, Marko Branica // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 583. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.05.011>
3. Perrin D.D. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3120.
4. Giorgio Anderegg // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 121. P. 229.
5. Predrag Djurdjevic // Transition Met. Chem. 1990. V. 15. P. 345.

6. *Mingyu Zhi, Yanan Li, Shella Permatasari Santoso et al.* // Royal Soc. Chem. RSC Adv. 2018. V. 8. P. 27157.
7. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M. et al.* // Am. J. Chem. 2017. V. 7. № 2. P. 58.
<https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170702.03>
8. *Predrag Djurdjevic, Ratimir Jelic* // Transition Met. Chem. 1997. V. 22. P. 284.
9. *Petra Vukosav, Marina Mlakar* // Electrochim. Acta. 2014. V. 139. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.006>
10. *Коренев В.И., Перевощикова Н.Б.* // Хим. физика и мезоскопия. 2000. Т. 2. № 1. С. 29.
11. *Перевощикова Н.Б., Коренев В.И.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 11. С. 829.
12. *Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Хабибрахманова А.Э., Зявкина Ю.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2012. Т. 154. Кн. 1. С. 33.
13. *Перевощикова Н.Б., Коренев В.И., Трубочев А.В.* // Хим. физика и мезоскопия. 1999. Т. 1. № 2. С. 257.
14. *Никитина Е.В., Романова Н.К.* // Вестн. Казанского технолог. ун-та. 2010. № 10. С. 375.
15. *Черныш А.М., Козлова Е.К., Мороз В.В. и др.* // Общая реаниматология. 2018. Т. 14. № 2. С. 46.
16. *Магомедбеков Н.Х., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Магомедбеков У.Г.* // Вестн. ДГУ. Естеств. науки. 2004. Вып. 4. С. 24.
17. *Mohamed Elhadi Benssasia, Lamia Mammeria, Tahar Sehilia, Moisés Canleb* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2021. V. 409. P. 113132.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113132>
18. *Schubert J.* // Environ. Health Perspect. 1981. V. 40. P. 227.
<https://doi.org/10.1289/ehp.8140227>
19. *Quyoom S.* // Res. J. Chem. Sci. 2014. V. 4. P. 32.
20. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
21. *Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
22. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
23. *Sillén L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chemical Society, 1964. Pt. 2. P. 313.
24. *Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 3. С. 727.
25. *Скорик Н.А., Васильева О.А.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 529.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601304>
26. *Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашова Н.В. и др.* Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе: ИЛИМ, 1971. 181 с.
27. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. Киев: Наук. думка, 1988. 184 с.
28. *Aljahdali M., El-Sherif Ahmed A., Shoukry Mohamed M., Seham E. Mohamed.* // J. Solution Chem. 2013. V. 42. № 5. P. 1028.
<https://doi.org/10.1007/s10953-013-0015-9>
29. *Бек М., Надыпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
30. *Трошанин Н.В.* Дис.... канд. хим. наук. Казань, 2022. 161 с.
31. *Mingyu Zhi, Yanan Li, Shella Permatasari Santoso et al.* // RSC Adv. 2018. V. 48. P. 27157.
<https://doi.org/10.1039/C8RA04763D>
32. *Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Хабибрахманова А.Э., Зявкина Ю.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2012. Т. 154. Кн. 1. С. 33.
33. *Трошанин Н.В., Бычкова Т.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163. Кн. 1. С. 45.
<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.45-60>
34. *Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. № 1. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4)

INTERACTION OF IRON(III) WITH SUCCINIC ACID AND CERTAIN AMINO ACIDS

N. A. Skorik^a, *, O. A. Vasilyeva^a, A. P. Lakeev^a

^aTomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

The interaction in double and ternary systems containing Fe³⁺ ions and biologically active substances – succinic acid and/or one of the amino acids (glycine, glutamic acid, aspartic acid) has been studied by spectrophotometry, photometry, pH-metry and solubility techniques. The composition and stability constants of homo- and mixed-ligand complexes were determined at ionic strength $I = 0.3$; iron(III) succinate with the composition of Fe₂Suc₃·3H₂O was isolated, its solubility constant was determined according to solubility data, $\lg K_s = -27.74 \pm 0.12$. The redox process in the iron(III)–succinate-anion system was noted over time.

Keywords: homo- and mixed-ligand complexes, succinic acid and amino acids, iron(III) succinate

УДК 542.61:546.65/66

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ 1,5-N,N'-БИС[(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)АЦЕТИЛ(ГЕКСИЛ)АМИНО]ПЕНТАНА И НОВОЙ НЕСИММЕТРИЧНОЙ ФОСФОНИЕВО-ИМИДАЗОЛЬНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. А. Н. Туранов^a, В. К. Карандашев^b, Е. В. Шарова^{c,*}, О. И. Артюшин^c^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: sharovaev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

Синтезирована новая ионная жидкость с двумя катионными центрами 1-метил-3-(4-(трибутилфосфонио)бутил)-1*H*-имидазол-3-ия [бис(трифторметилсульфонил)имид] ([ImP][Tf₂N]₂), которая отличается высокой гидрофобностью (растворимость в воде 9.2×10^{-4} моль/л). Исследована экстракция U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) из азотнокислых растворов смесями 1,5-N,N'-бис[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентана (L), содержащего два бидентатных фрагмента Ph₂P(O)CH₂C(O)N(Hex)–, соединенных между собой пентаметиленовым мостиком через амидные атомы азота, и [ImP][Tf₂N]₂ в 1,2-дихлорэтаноле (ДХЭ). При экстракции ионов металлов в этой системе наблюдается значительный синергетический эффект. Рассмотрено влияние состава водной и органической фаз на эффективность извлечения ионов металлов в органическую фазу и определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Синергетический эффект при экстракции Ln(III) из 3 М растворов HNO₃ смесью L и [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ на порядок выше, чем в системе с имидазолиевой ионной жидкостью [C₈mim][Tf₂N].

Ключевые слова: экстракция, синергизм, лантаниды(III), карбамоилфосфиноксиды, ионные жидкости

DOI: 10.31857/S0044457X24020105 EDN: ZHDYJP

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) в последние годы завоевывают все более прочные позиции в различных областях науки и техники в связи с наличием у них комплекса уникальных физико-химических свойств, таких как превосходные сольватационные свойства, высокие значения диэлектрической проницаемости, низкая летучесть, негорючесть, низкая растворимость в воде и т.д., что нехарактерно для традиционных органических растворителей. Это делает ИЖ чрезвычайно востребованными в синтезе уникальных мономерных и полимерных материалов [1, 2], каталитических процессах [3], электрохимии [4], жидкостной и газовой хроматографии [5], в процессах извлечения и разделения органических соединений [6] и ионов металлов [7–10], в том числе при переработке отработанного ядерного топлива [11]. Было показано, что экстракция U(VI), Pu(IV) и Th(IV) карбамоилметилфосфиноксидами (КМФО) возрастает в десятки раз при использовании гекса-

фторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве разбавителя по сравнению с традиционным *n*-додеканом [9], причем в качестве разбавителя не обязательно использовать чистую ИЖ, поскольку добавка даже небольших количеств ИЖ в обычный органический разбавитель приводит почти к такому же росту эффективности экстракции. Этот эффект был обнаружен при использовании различных фосфорорганических экстрагентов, таких как КМФО [12, 13], дигликольамиды [14], производные каликсаренов [11, 15] и т.д., и объясняется высокой гидрофобностью анионов ИЖ, которые участвуют в образовании экстрагируемых комплексов в качестве противоионов, повышая, таким образом, их гидрофобность и облегчая переход в используемый разбавитель. В настоящее время уже синтезированы десятки различных ИЖ и установлены некоторые закономерности влияния их структуры на экстракцию ионов металлов [11, 16, 17]. Так, увеличение гидрофобности аниона ИЖ и снижение гидрофоб-

ности ее катиона ведут к повышению экстракционной способности ИЖ [16]. Однако снижение гидрофобности катиона ИЖ, например при уменьшении длины алкильного заместителя при атоме азота в катионной части *бис*[(трифторметил)сульфонил]имидов 1-алкил-3-метилимидазолия [$C_n\text{mim}$][Tf_2N], хотя и приводит к увеличению экстракции Am(III) и Eu(III) растворами КМФО [17], однако сопровождается заметным переходом ИЖ в водную фазу, что не только приводит к заметным потерям ИЖ, но и создает дополнительные экологические проблемы при их применении в экстракционных процессах [18].

Более безопасными в этом плане считаются ИЖ с двумя катионными центрами, свойства которых в настоящее время интенсивно исследуются [19–23]. Однако данные о влиянии таких ИЖ на экстракцию ионов металлов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе исследовано влияние новой ИЖ с двумя катионными центрами [ImP][Tf_2N]₂ на экстракцию U(VI) , Th(IV) и лантанидов(III) из растворов азотной кислоты с использованием 1,5- N,N' -*бис*[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентана (**L**), молекула которого содержит два бидентатных фрагмента $\text{Ph}_2\text{P(O)CH}_2\text{C(O)N(Hex)}$ —, соединенных между собой пентаметиленовым мостиком через амидные атомы азота. Ранее нами было показано, что значения коэффициентов распределения Ln(III) , U(VI) и Th(IV) при экстракции раствором этого соединения в молекулярных растворителях значительно выше, чем при экстракции его моноаналогом КМФО Ph_2Bu_2 [24].

Экстракционные свойства этой ИЖ сравниваются с поведением *бис*[(трифторметил)сульфонил]имида 1-октил-3-метилимидазолия [$C_8\text{mim}$][Tf_2N].

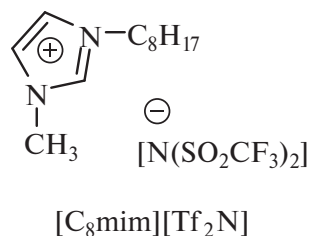
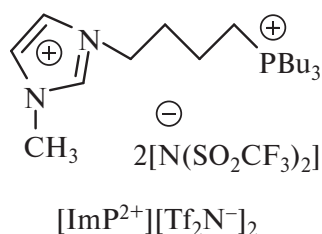
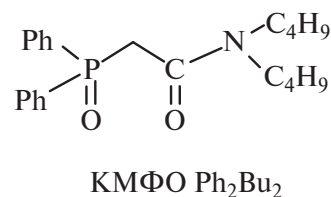
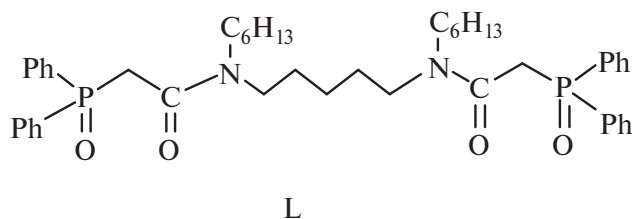
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы для синтеза экстрагента **L** и ионных жидкостей имели квалификацию “х. ч.” или “ч. д. а.” (Sigma-Aldrich, США) и применялись без дополнительной очистки.

Спектры ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-400 (рабочая частота 400.13 МГц для ^1H , 100.61 МГц для ^{13}C и 161.97 МГц для ^{31}P) в растворе CDCl_3 при использовании сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона (^1H , ^{13}C) и 85%-ной H_3PO_4 (^{31}P) в качестве внешнего стандарта. Спектры ^{13}C ЯМР регистрировали в режиме JMODECHO, сигналы атомов углерода с четным и нечетным числом протонов имеют противоположную полярность. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Magna IR750 (Nicolet). Элементный анализ проводили в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

1,5- N,N' -*бис*[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентан (**L**) [24], дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфиноксид (КМФО Ph_2Bu_2) [25] и ионную жидкость *бис*[(трифторметил)сульфонил]имид 1-октил-3-метилимидазолия ([$C_8\text{mim}$][Tf_2N]) [26] синтезировали и очищали по ранее описанным методикам.

(4-Бромбутил)(трибутил)фосфоний бромид получен по модифицированной методике [27]. К раствору 5.3 г (0.025 моль) дибромбутана в 5 мл EtOH (абс.) при комнатной температуре в токе Ar добавляли за 1 ч 1.0 г (0.005 моль) трибутилфосфина. Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 1 ч, затем 2 ч при 80°C, растворитель отгоняли. Остаток выдерживали при 0.1 мм рт. ст. и 70°C до постоянной массы, промывали Et_2O (4 × 15 мл). Полученное светло-желтое масло выдерживали при 0.1 мм рт. ст. до постоянной массы. Выход 1.8 г (87%).



^{31}P ЯМР-спектр (δ_{P} , м.д.) 33.24. ^1H ЯМР-спектр (δ_{H} , м.д.): 3.50 (т, 2H, CH_2Br , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Гц); 2.66–2.57 (м, 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 2.44–2.36 (м, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 2.07 (п, 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц); 1.80–1.72 (м, 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 1.59–1.43 (м, 12H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 0.95 (т, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц).

1-Метил-3-(4-(трибутилфосфонио)бутил)-1H-имидазол-3-ия дибромид получен по модифицированной методике [22]. К раствору 0.4 г (0.0052 моль) N-метилимидазола в 2 мл CHCl_3 (абс.) при 0°C в токе Ar добавляли за 30 мин 1.8 г (0.0043 моль) (4-бромбутил)(трибутил)фосфония бромида. Полученный раствор перемешивали при 0°C в течение 3 сут, затем 6 сут при $40\text{--}45^\circ\text{C}$. Растворитель отгоняли, остаток выдерживали при 0.1 мм рт. ст. и температуре 40°C до постоянной массы. Остаток промывали Et_2O (4×10 мл), полученное светло-желтое вязкое масло выдерживали при 0.1 мм рт. ст. и 30°C над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 1.6 г (76%).

Найдено, %: С 48.06; Н 8.44; N 5.59; Р 7.02.

Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}$, %: С 48.01; Н 8.26; N 5.60; Р 6.19.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3429, 3143, 3074, 2961, 2933, 2874, 2189, 1622, 1573, 1465, 1412, 1383, 1283, 1232, 1171, 1099, 969, 923, 821, 730, 641, 624. ^{31}P ЯМР-спектр (δ_{P} , м.д.) 33.50. ^1H ЯМР-спектр (δ_{H} , м.д.): 10.21 (с, 1H, в Meim); 8.16 (с, 1H, в Meim); 7.31 (с, 1H, в Meim); 4.57 (уш. т, 2H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц); 4.02 (с, 3H, NCH_3); 2.78–2.59 (м, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 2.41–2.26 (м, 8H, $-\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 1.87 (уш. с, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 1.64–1.46 (м, 12H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 0.94 (т, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (δ_{C} , м.д.): 136.33 (с, $\text{NCH}=\text{N}$); 122.92 и 122.75 (оба с, $\text{NCH}=\text{CHN}$); 48.06 (с, NCH_2-); 36.19 (с, NCH_3); 30.36 (д, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^2J_{\text{PC}} = 16.0$ Гц); 23.32 (д, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^2J_{\text{PC}} = 15.3$ Гц); 23.10 (д, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Гц); 18.42 (д, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $^1J_{\text{PC}} = 48.4$ Гц); 18.23 (д, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^1J_{\text{PC}} = 47.0$ Гц); 17.88 (с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$); 12.94 (с, CH_3).

1-Метил-3-(4-(трибутилфосфонио)бутил)-1H-имидазол-3-ия ди[бис(трифторметилсульфонил)имид] ([ImP][Tf₂N]₂). К раствору 1.6 г (3.2 ммоль) 1-метил-3-(4-(трибутилфосфонио)бутил)-1H-имидазол-3-ия дибромид в 15 мл воды добавляли раствор 2.1 г (7.3 ммоль) бис(трифторметилсульфонил)имида лития в 10 мл воды и перемешивали в течение 2 ч при 40°C . Затем прибавляли 30 мл 1,2-дихлорэтана, перемешивали и отделяли органическую фазу. Полу-

ченный раствор использовали в экстракционных экспериментах.

При проведении экспериментов по экстракции ионов металлов в качестве растворителя использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ) марки “х. ч.” (Вектон) без дополнительной очистки. Растворы экстрагента в ДХЭ готовили с использованием точных навесок. Водные растворы лантанидов(III), U(VI) и Th(IV) с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде. Эти растворы после разбавления с последующим добавлением HNO_3 использовали для приготовления исходных водных растворов при проведении экспериментов по экстракции. Концентрация HNO_3 в таких растворах изменялась в диапазоне 0.01–5 моль/л, концентрация ионов металлов составляла 4×10^{-6} моль/л. При изучении экстракции лантанидов(III) в исходной водной фазе присутствовали все Ln(III), кроме Pm. Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых пробирках при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) и объемном соотношении органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли в роторном смесителе со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для достижения постоянных значений коэффициента распределения (D).

Концентрацию Ln(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре XSeries 2 (ThermoScientific, США) по методике [28]. Концентрацию металлов в органической фазе находили по разнице между их концентрациями в водной фазе до и после экстракции. Коэффициент распределения ионов металлов рассчитывали как отношение концентраций ионов металлов в равновесных фазах. Погрешность измерений D составляла $\sim 10\%$. Концентрацию $[\text{ImP}^{2+}]$ и $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ в равновесных водных растворах находили путем определения содержания фосфора и серы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICAP-61 (Thermo Jarrel Ash). Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важной характеристикой ионных жидкостей, используемых в процессах экстракции ионов металлов, является их растворимость в водных растворах. Растворимость $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ в воде составляет

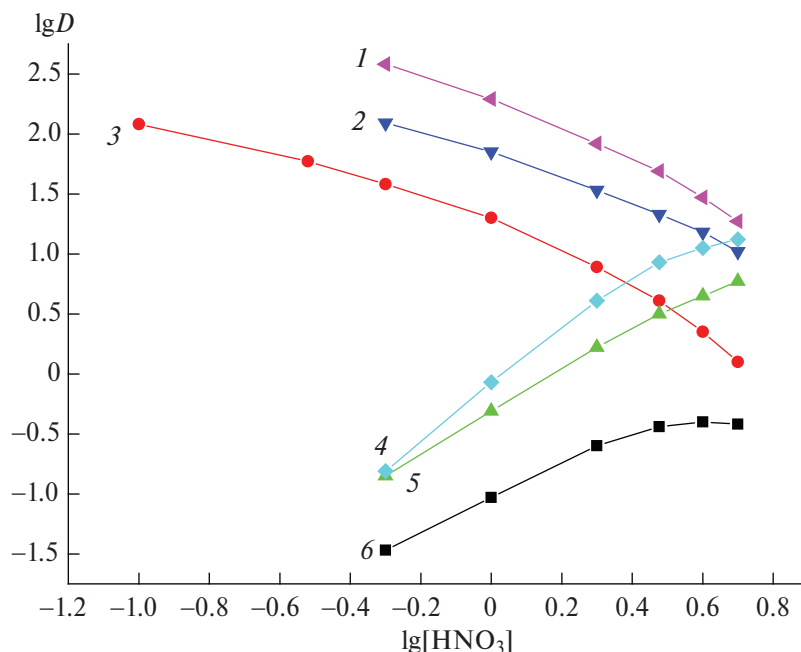


Рис. 1. Влияние концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию Th(IV) (1, 4), U(VI) (2, 5) и Eu(III) (3, 6) растворами соединения L в дихлорэтано (4–6) и в дихлорэтано, содержащем 0.003 М ИЖ $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ (1–3). Концентрация L, моль/л: 0.0001 (1, 4), 0.0005 (2, 5), 0.002 (3, 6).

Таблица 1. Растворимость ионных жидкостей в воде

Ионная жидкость	Растворимость в воде, ммоль/л	Ссылка
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	48.9 ± 0.3	[29]
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	15.7 ± 0.2	[29]
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	7.2 ± 0.2	[29]
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	4.1 ± 0.2	[29]
$[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$	0.92 ± 0.05	Настоящая работа

9.2×10^{-4} моль/л. Для сравнения в табл. 1 приведены значения растворимости имидазольевых ИЖ с катионом Tf_2N^+ . Из этих данных следует, что гидрофобность $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ значительно больше, чем наиболее часто используемой в экстракции $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Это является существенным достоинством $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$.

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на экстракцию ионов U(VI), Th(IV) и Ln(III) растворами соединения L в ДХЭ, содержащем 0.002 М $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$. Для сравнения на рис. 1 приведены данные по экстракции этих ионов растворами соединения L в ДХЭ без ИЖ. Увеличение концентрации HNO_3 в водной фазе сопровождается ростом коэффициентов распределения Ln(III) при использовании раствора L в ДХЭ без ИЖ. При $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л рост D_{U} , D_{Th} и D_{Eu} несколько замедляется (рис. 1), что связано с заметной соэкстракцией HNO_3 [24]. Такой характер за-

висимости $\lg D - \lg [\text{HNO}_3]$ наблюдался при экстракции U(VI), Th(IV) и Ln(III) растворами КМФО в молекулярных растворителях по сольватному механизму в виде координационно-сольватированных нитратов [30].

В присутствии ИЖ в органической фазе характер зависимости $\lg D - \lg [\text{HNO}_3]$ резко изменяется. При экстракции U(VI), Th(IV) и Eu(III) смесями L и $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ в ДХЭ значения D снижаются с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 1). Подобная зависимость D от кислотности водной фазы ранее наблюдалась при экстракции Ln(III) и актинидов растворами нейтральных фосфорорганических экстрактов, а также дигликольамидов [12–14] в обычных органических растворителях в присутствии ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Мы полагаем, что характер зависимости $D - [\text{HNO}_3]$ для всех вышеупомянутых экстракционных систем можно объяснить снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе при повышении кислотности водной фазы вследствие соэкстракции как HNO_3 , так и HTf_2N , которая присутствует в водной фазе в результате перехода анионного компонента ИЖ в водную фазу.

Как видно из рис. 1, при одинаковой концентрации HNO_3 в водной фазе и экстрагента L добавка ИЖ в органическую фазу приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и Eu(III). При этом сама ИЖ $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$

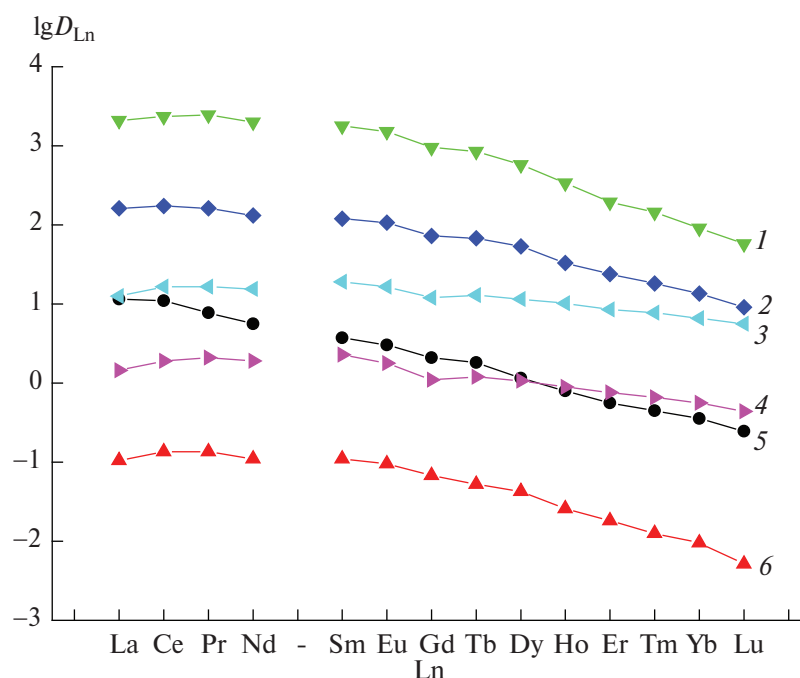


Рис. 2. Коэффициенты распределения лантанидов(III) при экстракции из растворов 3 М HNO_3 растворами соединений L (1, 2, 5) и КМФО Ph_2Bu_2 (3, 4, 6) в дихлорэтане (5, 6) и дихлорэтане, содержащем 0.025 М $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ (1, 3) и $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (2, 4). Концентрация соединения L 0.01 моль/л, КМФО Ph_2Bu_2 0.02 моль/л.

не извлекает U(VI) , Th(IV) и Eu(III) из растворов азотной кислоты ($D < 10^{-2}$). Это указывает на проявление значительного синергетического эффекта в системе $\text{L}-[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2\text{-ДХЭ}$. Наиболее вероятной причиной данного эффекта является участие анионов Tf_2N^- в образовании экстрагируемых комплексов в качестве противоионов. Это приводит к повышению гидрофобности таких комплексов по сравнению с комплексами, образующимися с нитрат-ионами в отсутствие ИЖ в органической фазе. Мы предполагаем, что анионы Tf_2N^- , обладающие слабой координационной способностью [31], находятся во внешней координационной сфере экстрагируемых комплексов. Большие анионы Tf_2N^- несовместимы с сильно связанной водородными связями структурой воды в водной фазе, что делает их переход в органическую фазу более энергетически выгодным, чем переход нитрат-анионов.

Величина синергетического эффекта при экстракции смесями L и ИЖ может быть оценена с использованием коэффициента синергизма (SC), рассчитанного как

$$\text{SC} = D_{\text{L+ИЖ}} / (D_{\text{L}} + D_{\text{ИЖ}}), \quad (1)$$

где D_{L} , $D_{\text{ИЖ}}$ и $D_{\text{L+ИЖ}}$ — коэффициенты распределения иона металла при экстракции с L и ИЖ, взятыми отдельно, и с их смесями соответственно.

Сравнение зависимостей D — $[\text{HNO}_3]$ в системах L-ДХЭ и $\text{L}-[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2\text{-ДХЭ}$ (рис. 1) показывает, что синергетический эффект уменьшается, когда концентрация HNO_3 в водной фазе увеличивается. Например, при экстракции Eu(III) увеличение $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л приводит к снижению значений SC от 1120 до 3.2.

Проведено сравнение влияния ионных жидкостей $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ и $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ на экстракцию Ln(III) соединением L и его моноаналогом (КМФО Ph_2Bu_2) из азотнокислых растворов. Как видно из рис. 2, $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ оказывает значительно больший синергетический эффект при экстракции Ln(III) , чем $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, хотя последняя и обладает меньшей гидрофобностью (табл. 1). В присутствии ИЖ в органической фазе эффективность экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов соединением L значительно выше, чем его моноаналогом — КМФО Ph_2Bu_2 . Следовательно, эффект предорганизации молекулы экстрагента L [32] проявляется и в системах с ИЖ.

При умеренной концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе экстракция Ln(III) снижается по мере увеличения атомного номера (Z) Ln(III) (рис. 2). В целом такой порядок экстрагируемости в ряду лантанидов является типичным для КМФО [33] и их *бис*-производных [24] в азотнокислых средах. Указанный характер зависимости $\lg D_{\text{Ln}}-Z$ был

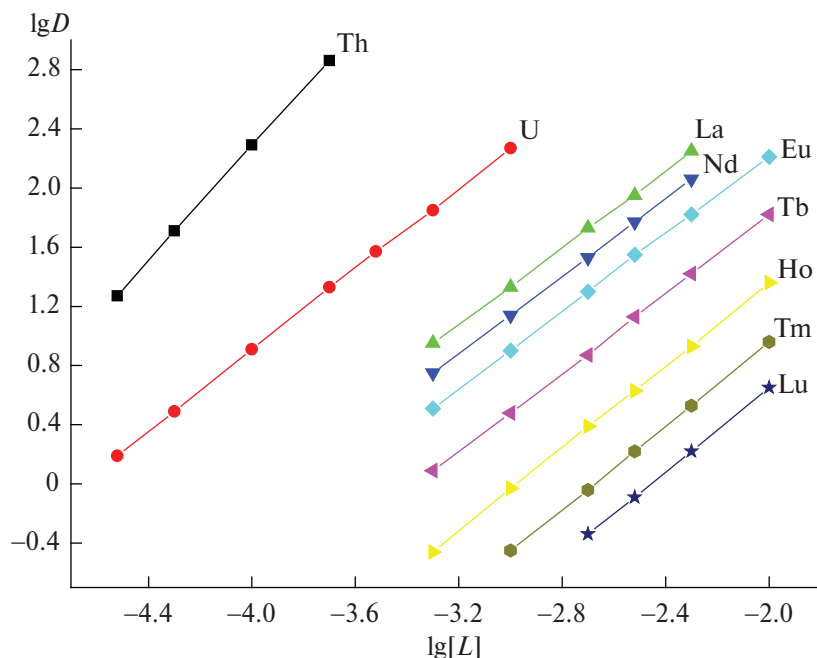


Рис. 3. Влияние концентрации соединения L в дихлорэтано, содержащем 0.002 М [ImP][Tf₂N]₂, на экстракцию Th(IV), U(VI) и Ln(III) из растворов 1 М HNO₃.

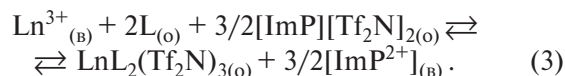
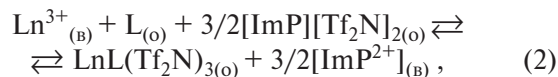
объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln(III) по мере уменьшения их ионных радиусов с увеличением Z [33]. Можно отметить, что величина фактора разделения La и Lu ($\beta_{La/Lu} = D_{La}/D_{Lu}$) в системе L–[ImP][Tf₂N]₂ больше, чем в системе L–[C₈mim][Tf₂N] (рис. 2).

Стехиометрическое соотношение металл : L в комплексах, экстрагируемых в присутствии [ImP][Tf₂N]₂, определено методом сдвига равновесия. Угловой наклон зависимости $\lg D_{Th} - \lg [L]$ близок к 2 (рис. 3), что указывает на экстрагирование ионов Th(IV) из растворов азотной кислоты в виде дисольватов. При экстракции U(VI) и Ln(III) соединением L наблюдается нецелочисленный наклон зависимости $\lg D - \lg [L]$ (рис. 3). Это может быть результатом образования смеси моно- и дисольватов в органической фазе.

При постоянной концентрации HNO₃ (0.3 М) изучали влияние концентрации ионов NO₃[–] в водной фазе на экстракцию Ln(III) смесями L и [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ. Изменение концентрации NH₄NO₃ от 0.5 до 4 моль/л не приводит к заметному изменению величины D_{Ln} . Следовательно, ионы NO₃[–] не принимают участия в образовании экстрагируемых комплексов в системе L–[ImP][Tf₂N]₂–ДХЭ в этих условиях. Следует отметить, что ионы Ln(III) эффективно экстрагируются смесями L и [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ также из растворов HCl и H₃PO₄. Например, при экстракции Eu(III) смесями 0.002 М L и 0.002 М [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ из растворов

1 М HCl и H₃PO₄ значения D_{Eu} составляют 63 и 35.5 соответственно, хотя в отсутствие ИЖ ионы Ln(III) практически не переходят в органическую фазу (значения D_{Eu} не превышают 10^{–2}). Это указывает на то, что при экстракции Ln(III) из растворов HCl и H₃PO₄ синергетический эффект в присутствии [ImP][Tf₂N]₂ в органической фазе проявляется в значительно большей степени, чем при экстракции из растворов HNO₃.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов экстракция ионов Ln(III) в органическую фазу, содержащую нейтральный лиганд L и ионную жидкость [ImP][Tf₂N]₂, по катионообменному механизму может быть описана следующими равновесиями:



Из этих уравнений следует, что повышение концентрации [ImP][Tf₂N]₂ в органической фазе должно приводить к увеличению эффективности экстракции Ln(III), а повышение концентрации ImP²⁺ в водной фазе — к ее снижению. Это подтверждают экспериментальные данные: угловой наклон зависимости $\lg D_{Ln} - \lg [\text{ImP}(\text{Tf}_2\text{N})_2]$ близок к 1.5 (рис. 4), а угловой наклон зависимости $\lg D_{Ln} - \lg [\text{ImP}^{2+}]$ — к –1.5 (рис. 5). Данный факт свидетельствует о том, что ионы

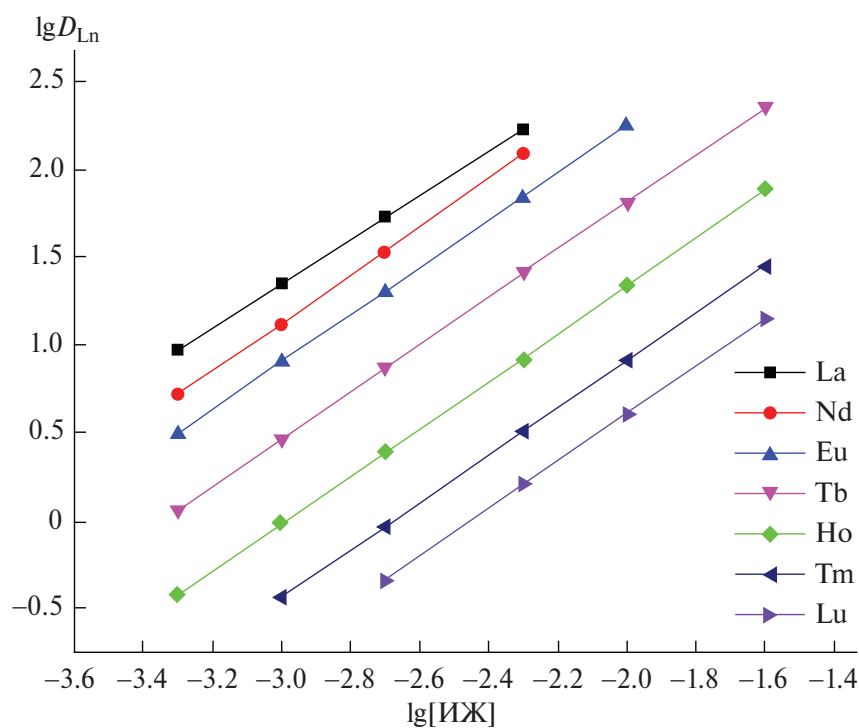


Рис. 4. Влияние концентрации $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$ в дихлорэтане, содержащем 0.002 М соединения L, на экстракцию Ln(III) из раствора 1 М HNO_3 .

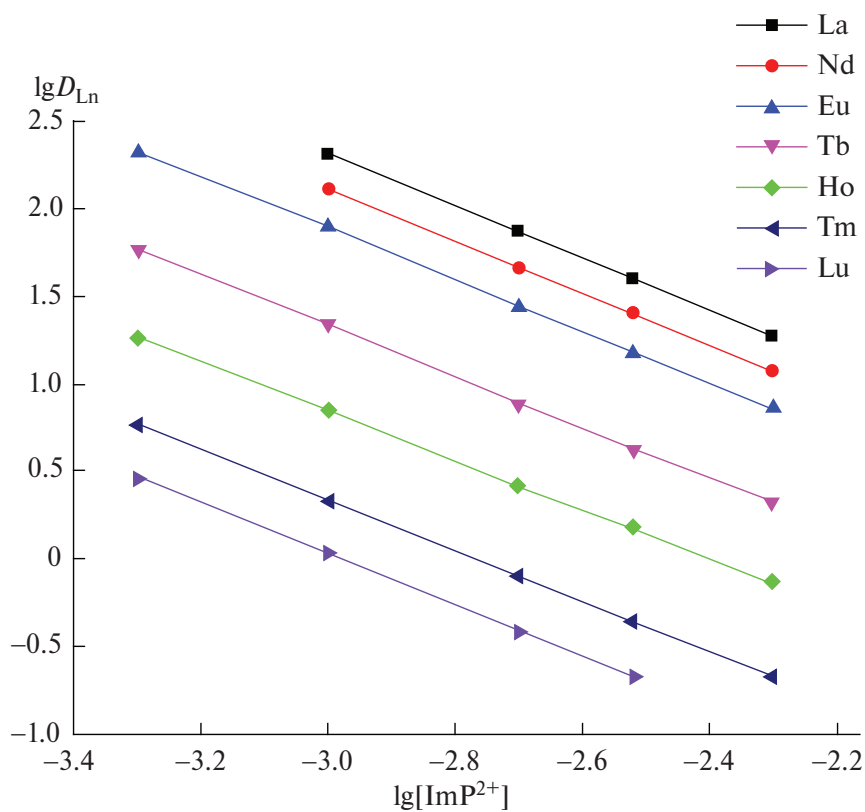


Рис. 5. Влияние концентрации $[\text{ImP}]\text{Br}_2$ в водной фазе на экстракцию Ln(III) из растворов 0.01 М HNO_3 растворами 0.002 М соединения L в дихлорэтане, содержащем 0.002 М $[\text{ImP}][\text{Tf}_2\text{N}]_2$.

Ln(III) экстрагируются смесями лиганда L и [ImP][Tf₂N]₂ по механизму катионного обмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показали, что при экстракции U(VI), Th(IV) и лантанидов(III) из водных растворов азотной кислоты смесями бис[(дифенилфосфинил)ацетил(гексил)амино]пентана (L) и ионной жидкости [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ наблюдается значительный синергетический эффект. Этот эффект связан с высокой гидрофобностью анионов ИЖ, участвующих в образовании экстрагируемых комплексов в качестве противоиона. Процесс экстракции ионов металлов осуществляется по механизму катионного обмена. Показано, что величина синергетического эффекта при экстракции Ln(III) из 3 М растворов HNO₃ смесью L и [ImP][Tf₂N]₂ в ДХЭ на порядок выше, чем в системе L–[C₈mim][Tf₂N]–ДХЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИНЭОС РАН (№ 075-03-2023-642) на 2023 г. с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Масс-спектральные измерения выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием ИПТМ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
2. Nosov D., Ronnasi B., Lozinskaya E.I. et al. // ACS Appl. Polym. Mater. 2023. V. 5. № 4. P. 2639. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02223>
3. Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S. // Polym. Sci. Ser. C. 2019. V. 61. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1134/S1811238219010144>
4. Wang W., Murray R.W. // Anal. Chem. 2007. V. 79. № 3. P. 1213. <https://doi.org/10.1021/ac0615697>
5. Berthod A., Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.109>
6. Kamaz M., Vogler R.J., Jebur M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 236. P. 116237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116237>
7. Atanassova M. // J. Mol. Liq. 2021. V. 343. P. 117530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
8. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
9. Arrachart G., Couturier J., Dourdain S. et al. // Processes. 2021. V. 9. P. 1202. <https://doi.org/10.3390/pr9071202>
10. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0033831121010019>
11. Belova V.V. // Radiochemistry. 2021. V. 63. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
12. Sun X., Luo H., Dai S. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 4. P. 2100. <https://doi.org/10.1021/cr200193x>
13. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. V. 30. P. 244. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2011.639248>
14. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Radiochim. Acta. 2018. V. 106. P. 355. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2851>
15. Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 164. P. 97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.004>
16. Gan Q., Cai Y., Fu K. et al. // Radiochim. Acta. 2020. V. 108. P. 239. <https://doi.org/10.1515/ract-2019-3147>
17. Luo H., Dai S., Bonnesen P.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. V. 24. P. 19. <https://doi.org/10.1080/07366290500388624>
18. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. V. 35. P. 408. <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1379142>
19. Cho C.-W., Phan T.P.T., Zhao Y. et al. // Sci. Total Environ. 2021. V. 786. P. 147309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147309>
20. Montalban M.G., Villora G., Licence P. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018. V. 150. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.073>
21. Anderson J.I., Ding R., Ellern A., Armstrong D.W. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 593. <https://doi.org/10.1021/ja046521u>
22. Shiota H., Mandai T., Fukazawa H., Kato T. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 2453. <https://doi.org/10.1021/je2000183>
23. Hawker R.R., Haines R.S., Harper J.B. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 2296. <https://doi.org/10.1039/c8cc00241>
24. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Levin M.M. et al. // J. Mol. Liq. 2022. V. 346. P. 117095. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117095>
25. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. V. 30. P. 604. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.671117>
26. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В. и др. // Журн. общей химии. 1999. Т. 69. № 7. С. 1109.
27. Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1168. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>
28. Rothstein E., Saville R.W., Horn P.E. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3994. <https://doi.org/10.1039/JR9530003994>

28. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 5.
29. Toh S.L.I., McFarlane J., Tsouris C. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. V. 24. P. 33.
<https://doi.org/10.1080/07366290500388400>
30. Rozen A.M., Krupnov B.V. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 973.
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n11ABEH000241>
31. Binnemans K. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2592. <https://doi.org/10.1021/cr050979c>
32. Dam H.H., Reinhoudt D.N., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 367.
<https://doi.org/10.1039/b603847f>
33. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. V. 4. P. 449.
<https://doi.org/10.1080/07366298608917877>

EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES FROM NITRIC ACID SOLUTIONS WITH MIXTURES OF 1,5-N,N'-BIS[(DIPHENYLPHOSPHORYL)ACETYL(HEXYL)AMINO]PENTANE AND NEW ASYMMETRICAL PHOSPHONIUM- AND IMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUID

A. N Turanov^a, V. K. Karandashev^b, E. V. Sharova^{c, *}, O. I. Artyushin^c

^a*Yu.A. Ossipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^c*A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

*e-mail: sharovaev@mail.ru

A new dicationic ionic liquid 1-methyl-3-(4-(tributylphosphonio)butyl)-1H-imidazol-3-ium di[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide] [ImP][Tf₂N]₂, characterized by high hydrophobicity (solubility in water 9.2×10^{-4} mol/l) was synthesized. The extraction of U(VI), Th(IV), and lanthanides(III) from nitric acid solutions with mixtures of 1,5-N,N'-bis[(diphenylphosphoryl)acetyl(hexyl)amino]pentane (L), containing two bidentate fragments Ph₂P(O)CH₂C(O)N(Hex)- interconnected by pentamethylene spacer through amide nitrogen atoms, and [ImP][Tf₂N]₂ in 1,2-dichloroethane (DCE) was studied. During the extraction of metal ions in this system, a significant synergistic effect is observed. The influence of the composition of the aqueous and organic phases on the efficiency of the extraction of metal ions into the organic phase is considered, and the stoichiometry of the extracted complexes is determined. The synergistic effect at the extraction of Ln(III) from 3 M HNO₃ solutions with a mixture of L and [ImP][Tf₂N]₂ in DCE is an order of magnitude higher than in the L-[C₈mim][Tf₂N]-DCE system.

Keywords: extraction, synergism, lanthanides(III), carbamoylmethylphosphine oxides, ionic liquid

УДК 544.723

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Pb^{2+} АЛЮМОСИЛИКАТАМИ НАТРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ИЗ СОЛОМЫ РИСА

© 2024 г. А. Н. Холомейдик^{a, *}, А. Е. Панасенко^a

^aИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159д, Владивосток, 690022 Россия

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

Поступила в редакцию 12.07.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 09.11.2023 г.

Исследованы образцы алюмосиликатов натрия, полученные гидролитическим осаждением с использованием в качестве кремнийсодержащего сырья соломы риса разных сортов. Методом сканирующей электронной микроскопии установлена морфология частиц, измерена удельная поверхность (362–470 м²/г), записаны ИК-спектры, определен химический и фазовый состав образцов. Изучены сорбционные свойства полученных материалов по отношению к ионам свинца, сорбционная емкость составляет 199–550 мг/г. В составе образцов обнаружена и выделена органическая компонента, которая попутно образуется при осаждении алюмосиликатов из гидролизатов соломы риса, методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии определен ее состав. Исследовано влияние органической компоненты на сорбционную способность алюмосиликатов растительного происхождения. Установлены преобладающие механизмы сорбции. Используемый подход позволяет получать алюмосиликаты с высокой сорбционной емкостью, а также безопасно утилизировать солому риса.

Ключевые слова: алюмосиликаты, биогенный кремнезем, солома риса, свинец, сорбция

DOI: 10.31857/S0044457X24020113 **EDN:** ZHDOBA

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сорбционным и ионообменным свойствам алюмосиликаты широко используются во многих отраслях промышленности для очистки водных объектов от загрязнителей различной природы [1–7]. С точки зрения охраны окружающей среды такие сорбенты рассматриваются как экологически чистые и доступные материалы, способные связывать и нейтрализовать загрязнители. Однако природные алюмосиликаты имеют низкую удельную поверхность (обычно <10 м²/г) и непостоянный химический состав, а также содержат примеси, которые могут оказывать негативное влияние на их сорбционные свойства [8–13]. В качестве альтернативных материалов предлагается использовать алюмосиликаты, полученные синтетическим путем из кремнефильных растений, в частности из отходов производства риса. Содержание кремния (в пересчете на оксид) в шелухе риса достигает 20%, в то время как в некремнефильных растениях оно составляет 1–3%. Преимуществами данных материалов являются постоянный химический состав, минимальное содержание неорганических примесей, более высокие удельная поверхность [14] и реакционная способность, а также низкая стоимость и ежегодно возобновляемый характер исходного сырья.

Алюмосиликаты широко применяются для извлечения из водных сред ряда токсичных металлов: Cd, Cu, Zn, Al, Fe, Cr, Pb, Ni и Co [6, 15–18]. Биогенные алюмосиликаты, как показано в [19], проявляют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Cs⁺ и Sr²⁺ (до 424 мг/г), а также к ионам Sb³⁺ (596 мг/г) [20]. В работе [21] сорбционная емкость цеолитов на основе золы рисовой шелухи по отношению к ионам Fe²⁺, Cu²⁺ и As⁵⁺ составляет 31.27, 26.66 и 30.3 мг/г соответственно. При этом материалы, полученные из соломы риса, проявляют лучшие сорбционные свойства, чем синтезированные из шелухи [22].

Для изучения сорбционных свойств алюмосиликатов растительного происхождения был выбран свинец ввиду его высокой токсичности и распространенности в окружающей среде [23, 24]. По данным Всемирной организации здравоохранения, свинец входит в список десяти самых опасных химических веществ [25], при этом он попадает в окружающую среду в том числе со сточными водами, загрязняя воды хозяйственно-питьевого назначения и почвы.

Цель настоящей работы — исследование сорбционных свойств алюмосиликатов, полученных из соломы риса, в качестве сорбентов для извлечения ионов свинца из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы алюмосиликата натрия, синтезированные из соломы риса (*Oryza sativa L.*) разных сортов. Для их синтеза исходную солому обрабатывали 1 М раствором NaOH (соотношение т:ж = 1:13) при температуре 90°C в течение 1 ч. Полученный гидролизат отделяли фильтрованием от твердого целлюлозного остатка и медленно добавляли к нему концентрированный водный раствор сульфата алюминия, после чего pH раствора доводили до 7. Выпавший осадок декантировали, промывали и сушили при 105°C [9]. Выход составил 9.6, 12.2 и 13.7 г из 100 г исходной соломы риса для образцов **1**, **2** и **3** соответственно (табл. 1).

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония). ИК-спектры поглощения регистрировали в области 400–4000 cm^{-1} в бромиде калия на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). В качестве образца сравнения использовали синтезированный из реактивов алюмосиликат $KAlSi_3O_8 \cdot nH_2O$, изученный в [26]. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в CuK_{α} -излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2. Термический анализ выполняли на дериватографе MOM Q-1000, скорость нагрева составляла 5 град/мин, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия, прокаленный при 1000°C. Потери при прокаливании определяли после

прокаливания образца при 1000°C в течение 1 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) измеряли по стандартной методике, описанной в [27], с использованием метиленового голубого.

Сорбцию ионов Pb^{2+} проводили в статических условиях (соотношение твердой и жидкой фаз т:ж = 1:1000) при комнатной температуре из водного раствора $PbCl_2$ с концентрацией металла 20–1000 мг/л в течение 24 ч. В процессе эксперимента по сорбции значение pH растворов не корректировали. Концентрацию свинца и натрия в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен–воздух.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перечень образцов и их характеристики представлены в табл. 1. В полученных образцах мольное соотношение кремния и алюминия варьирует в интервале от 1:1.56 до 1:0.88. Содержание Na_2O изменяется в пределах 13.53–15.07%. Обнаружено небольшое содержание оксида калия, наличие которого обусловлено его присутствием в тканях растения.

ИК-спектры образцов алюмосиликатов растительного происхождения сходны между собой. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей О–Н адсорбированной и связанной воды с максимумами при 3431 и 1641 cm^{-1} (рис. 1, кривая 1). Также в спектрах образцов присутствуют

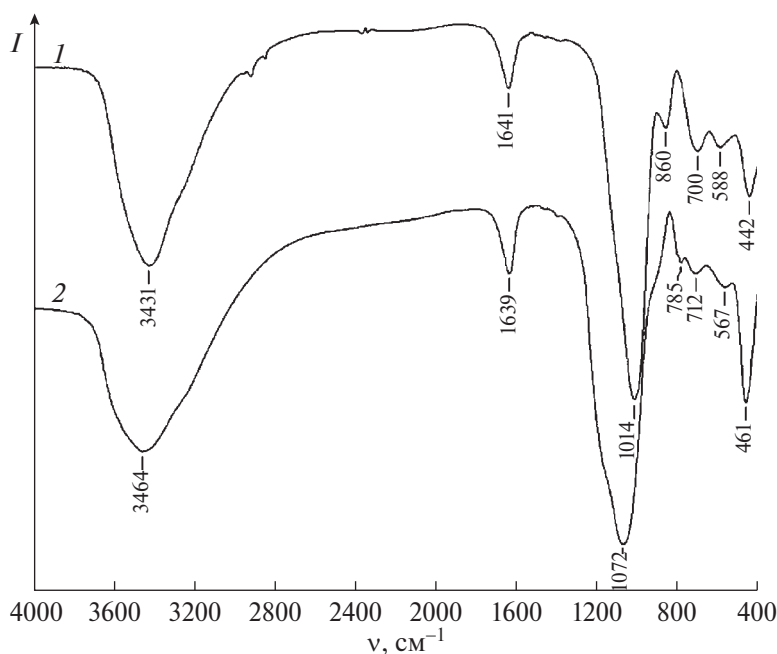


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — образец **1** (нумерация согласно табл. 1); 2 — алюмосиликат $KAlSi_3O_8 \cdot nH_2O$.

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец	Сорт соломы, год сбора урожая	$S_{уд}^*$, м ² /г	Мольное соотношение Si : Al	Состав, мас. %				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
1	Луговой, 2018 г.	338	1 : 0.64	24.84	13.55	4.42	0.60	56.6
2	Ханкайский-429, 2010 г.	470	1 : 0.91	31.70	24.60	3.61	1.26	38.8
3	Луговой, 2017 г.	362	1 : 0.97	24.24	19.96	3.37	0.73	51.7

* $S_{уд}$ определяли по метиленовому голубому. п.п.п — потери при прокаливании.

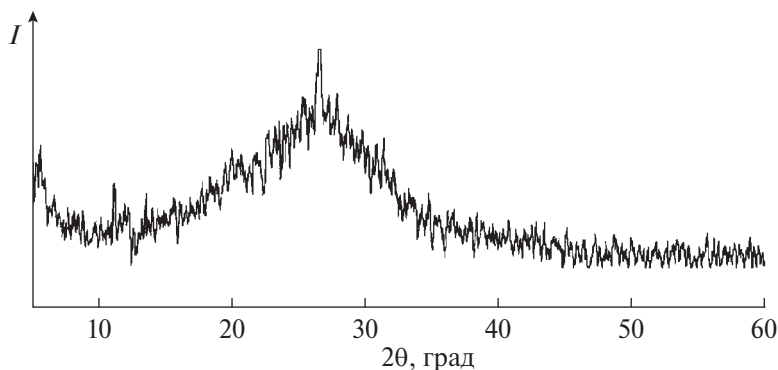


Рис. 2. Типичная рентгенограмма образцов 1–3 (нумерация согласно табл. 1).

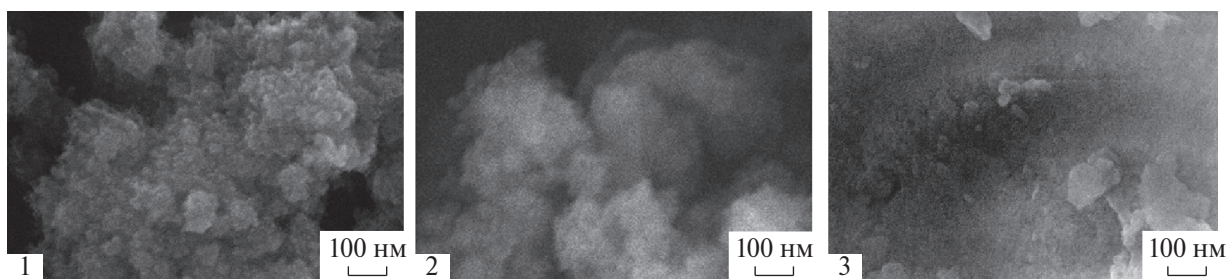


Рис. 3. Микрофотографии образцов 1–3 (нумерация согласно табл. 1).

полосы поглощения при 1014, 588 и 442 см⁻¹, отвечающие асимметричным валентным, симметричным валентным и деформационным колебаниям связей Si–O соответственно [9]. Полоса в области 860 см⁻¹ указывает на наличие силанольных групп Si–OH. Специфическим для алюмосиликатов является наличие полосы при 700 см⁻¹, отвечающей колебаниям связей Al–O–Si, а также положение полосы поглощения при 1014 см⁻¹, отвечающей асимметричным валентным колебаниям связи Si–O [28]. В аналогичном по составу алюмосиликате KAlSi₃O₈ · nH₂O, синтезированном из реактивов, эта полоса смещена в область 1072 см⁻¹ (рис. 1, кривая 2), а в спектре кремнезема — в область 1107 см⁻¹.

Синтезированные образцы рентгеноаморфны, о чем свидетельствует размытый максимум на рентгенограмме в области углов 27°–29° (рис. 2).

Морфология исследованных образцов (рис. 3) представлена частицами неправильной формы с развитой поверхностью диаметром не более 0.5 мкм, что и обуславливает высокое значение удельной поверхности материала.

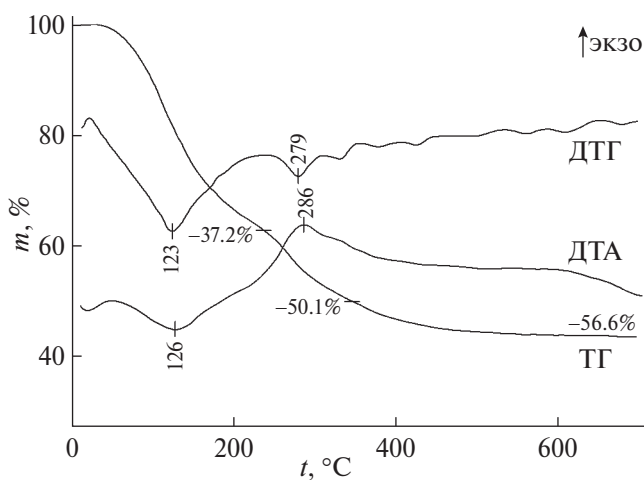


Рис. 4. Термограмма образца 1 (нумерация согласно табл. 1).

Термическое поведение синтезированных алюмосиликатов схожее, на рис. 4 представлена термограмма образца 1, на ней можно выделить три стадии. На первой стадии до 219–240°C происходит удаление сорбированной и связанной воды, которое

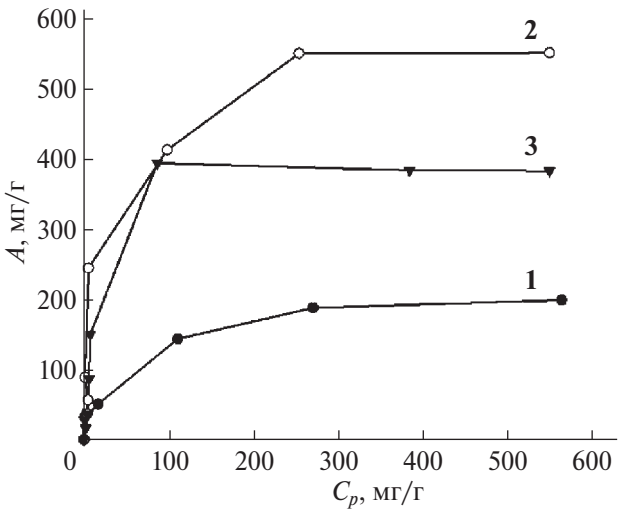


Рис. 5. Изотермы адсорбции свинца образцами 1–3 (нумерация согласно табл. 1).

сопровождается эндоэффектом на кривой ДТА и потерей массы 13.3–37.2%, на второй стадии происходит окислительное разложение органической компоненты, сопровождаемое экзоэффектами. Окислению некристаллической или слабокристаллизованной целлюлозы соответствует максимум кривой ДТА при 286–298°C, потеря массы при этом составляет 7.1–12.9%, разложение заканчивается к 346–347°C. Разложение ароматических фрагментов лигнина происходит при более высокой температуре, максимум кривой ДТА расположен около 520°C, потеря массы заканчивается к 730°C и составляет до 39.2% от массы образца. На третьем этапе происходит окисление карбонизированного остатка, что сопровождается незначительным экзоэффектом и потерей массы 0.8–8.7%, а также кристаллизация алюмосиликата с образованием фазы нефелина NaAlSiO₄ (на других термограммах отмечается узкий эндоэффект при 973°C без изменения массы).

Таким образом, материал, полученный из растительного сырья, представляет собой композит, содержащий как фазу аморфного алюмосиликата натрия, так и органическую компоненту, представленную целлюлозой и лигнином, в различных соотношениях в зависимости от условий синтеза.

Для оценки сорбционных свойств исследуемых образцов построены изотермы сорбции свинца из модельных растворов PbCl₂ с концентрацией металла 20–1000 мг/л (рис. 5).

Экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением изотермы сорбции Ленгмюра по формуле:

$$A = \frac{A_{\max} K_L C_p}{(K_L C_p + 1)}, \tag{1}$$

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра и Дубинина–Астахова

Образец	Модель Ленгмюра		Модель Дубинина–Астахова		
	A_{∞} , мг/г	R^2	$A_{\max}$, мг/г	R^2	E , кДж/моль
1	113.63	0.83	214.86	0.98	16.133
2	625.00	0.92	1248.25	0.95	10.581
3	526.31	0.95	838.57	0.89	11.142

где A — сорбционная емкость (мг/г), $A_{\max}$ — максимальная сорбционная емкость (мг/г), K_L — константа адсорбции (л/мг), C_p — равновесная концентрация (мг/л).

Широко используемое уравнение Ленгмюра позволяет оценить величину предельной адсорбции ($A_{\max}$, мг/г) на образцах. Для изучения природы взаимодействия в системе адсорбент–адсорбат использовали уравнение Дубинина–Астахова:

$$A = A_{\infty} \cdot \exp \left(- \frac{R^n \cdot T^n}{E^n} \cdot \left(\ln \frac{C_s}{C} \right)^n \right), \tag{2}$$

где A — величина адсорбции (мг/г); A_{∞} — предельная адсорбция (мг/г); C — равновесная концентрация ионов свинца в растворе (мг/л); C_s — предельная растворимость свинца (мг/л); E — свободная энергия адсорбции (кДж/моль); R — универсальная газовая постоянная (Дж/(моль К)); T — температура (К), n — переменный показатель степени, выраженный целым числом, зависящий от пористой структуры сорбента, согласно [29], для цеолитов он может иметь значение в интервале 1–6. В нашем случае методом подбора установлено, что $n = 2$.

Уравнение Дубинина–Астахова является более общим по сравнению с уравнением Ленгмюра, так как не предполагает гомогенности поверхности и постоянства адсорбционного потенциала. В рамках данной модели были рассчитаны значения свободной энергии адсорбции E (табл. 2), на ее основе установлен механизм сорбции.

Коэффициент аппроксимации R^2 , рассчитанный для уравнений Ленгмюра и Дубинина–Астахова, показывает, что обе модели подходят для описания изотерм сорбции. Разницу в значениях предельной емкости $A_{\max}$ можно объяснить полуэмпирическим характером обоих уравнений.

Величина свободной энергии адсорбции E в уравнении (2) позволяет судить о природе взаимодействия между поверхностью алюмосиликата и ионами свинца. При значении $E < 8$ кДж/моль имеет место физическая адсорбция; при $8 < E < 16$ кДж/моль —

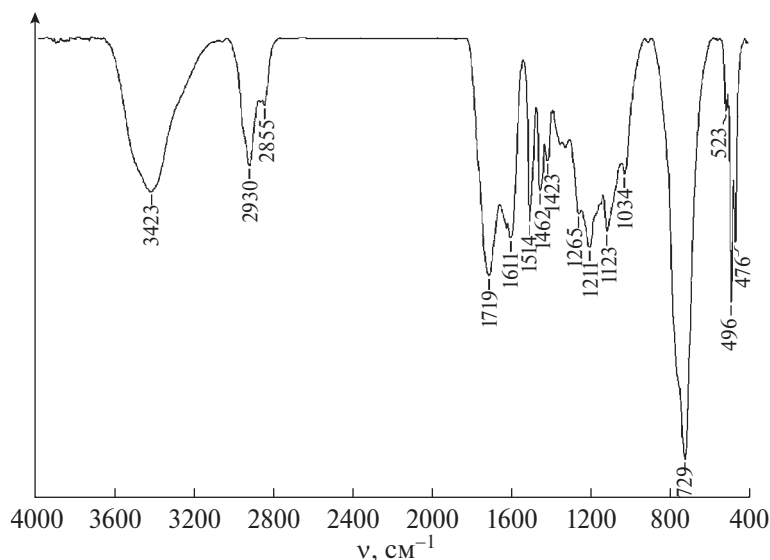


Рис. 6. ИК-спектр выделенной органической компоненты исследуемых образцов алюмосиликатных материалов.

хемосорбция [30–33]. Рассчитанные величины свободной энергии адсорбции для всех исследуемых образцов алюмосиликатов (табл. 2) лежат в интервале 10–16 кДж/моль, что указывает на химическую природу сорбции ионов Pb^{2+} .

Анализ содержания ионов натрия в растворах после сорбции свинца показывает, что для образцов **2** и **3** при увеличении концентрации ионов Pb^{2+} в модельном растворе возрастает концентрация ионов Na^+ в растворе после сорбции по сравнению с контрольным опытом, в котором алюмосиликат натрия контактирует с чистой водой в течение того же времени. При этом в случае образца **1** содержание натрия в растворе не изменяется. Таким образом, сорбция на образцах **2** и **3** идет по ионообменному механизму.

Как видно из данных, представленных на рис. 5, значение сорбционной емкости исследуемых образцов по отношению к ионам Pb^{2+} варьирует в интервале 199–550 мг/г. Емкость исходной рисовой шелухи, а также выделенного из нее диоксида кремния (99% SiO_2) невысока и составляет 20.14 и 27.06 мг/г соответственно [34]. Сравнение полученных данных для исследованных образцов с другими сорбентами показывает, что большинство известных материалов — алюмосиликатов синтетического либо природного происхождения, а также углеродных и на основе органических полимеров — имеют сорбционную емкость порядка 10–50 мг/г [8, 11, 12, 28, 35]. В работе [17] сорбционная емкость образцов цеолита составила 175 мг/г. Наибольшая известная величина составляет 250 мг/г для материала на основе синтетического цеолита [36]. Однако для алюмосиликатов, синтезированных нами на основе

соломы риса, наблюдаются значительно более высокие значения сорбционной емкости.

Для объяснения этого факта был уточнен состав полученных нами материалов. Их существенным отличием от аналогичных материалов является наличие в алюмосиликате органической компоненты, которая попутно включается в состав при синтезе из растительного гидролизата. Для изучения ее состава из исследованных алюмосиликатов путем травления в смеси HF и H_2SO_4 с последующим промыванием были удалены ионы натрия, кремния и алюминия. В ИК-спектре органического остатка (рис. 6) наблюдается набор полос поглощения, характерный для целлюлозы и гемицеллюлозы: колебания связей $O-H$ отвечает широкая полоса поглощения с максимумом при 3423 см^{-1} , колебания связей $C-H$ — полосы при 2930 (ν_s), 2855 (ν_s), 1462 (δ) и 729 (δ_r) см^{-1} .

Полоса средней интенсивности при 1514 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $C=C$ в ароматическом кольце, что свидетельствует о наличии небольшого количества лигнина в образце. Для ароматических соединений, в частности анизол (метилфениловый эфир), который является основным структурным мотивом в лигнине, характерны и другие полосы поглощения, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям в ароматическом кольце связей $C-H$ (784 , 761 см^{-1}) и $C-C$ (699 см^{-1}), но они перекрываются с полосой поглощения связей $C-H$ и приводят к ее уширению (729 см^{-1}).

Связям $C-O$, которые имеются в структуре как полисахаридов в составе углеводной цепи, так и в лигнине в группах $Ar-O-R$ и $R-O-R$, соответ-

ствуют полосы при $1265 \nu_{as}(C-O-C)$, $1423 \nu_{as}(OC-OH)$, $1123 \nu_{as}(C-OH)$ и $1034 \nu_s(C-O-C) \text{ см}^{-1}$. Полосы при 1719, 1611 и 1211 см^{-1} отвечают колебаниям связей $C=O$ карбонильной группы, которая не содержится в полисахаридах и лигнине и, по-видимому, образуется путем частичного окисления органической компоненты растительного гидролизата в процессе получения силикатных материалов.

Однако сорбционные свойства данного органического материала (без алюмосиликата) по отношению к ионам свинца крайне незначительны и его сорбционная емкость не превышает 70 мг/г. Кроме того, ранее было показано [37], что удаление органической компоненты из алюмосиликатов биогенного происхождения путем прокаливании приводит к увеличению сорбционной емкости по отношению к ионам свинца в 1.3 раза. Следовательно, высокие значения сорбционной емкости исследованных материалов объясняются не присутствием органической компоненты и ее природой, а структурой алюмосиликатной фазы и функциональными группами на ее поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показывают, что алюмосиликаты, полученные из соломы риса, могут быть использованы для сорбции ионов Pb^{2+} , их сорбционная емкость изменяется в интервале 199–550 мг/г в зависимости от состава и величины удельной поверхности. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина–Астахова, позволяют предположить хемосорбционный механизм извлечения ионов свинца(II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002. Атомно-адсорбционный анализ и энергодисперсионную рентгенофлуоресцентную спектроскопию проводили на оборудовании ЦКП “Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушичева Е.А., Богданович Н.Г., Емельянов В.П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 922.

2. Иванова Е.С., Гавронская Ю.Ю., Стожаров В.М. и др. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 2. С. 185.
3. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 446.
4. Григорьева А.И., Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В. и др. // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 116.
5. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534. <https://doi.org/10.7868/S0044453716100125>
6. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285. <https://doi.org/10.7868/S0044185616030104>
7. ALOthman Z.A. // Materials. 2012. № 5. P. 2874. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
8. Bhadoria R., Singh B.K., Tomar R. // Desalination. 2010. V. 254. № 1–3. P. 192. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.016>
9. Zulkipli N.S.C., Rahman I.A., Mohamad D. et al. // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 4559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.052>
10. Sembiring S., Simanjuntak W., Manurung P. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 7067. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.038>
11. Тельхожаева М.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б. и др. // Вестник Казахского национального университета. Сер. хим. 2018. Т. 91. № 4. С. 16. <https://doi.org/10.15328/cb980>
12. Lima J.Z., da Silva E.F., Patinha C. et al. // J. Environ. Manage. 2022. V. 321. P. 115968. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115968>
13. Аликина Ю.А., Калашникова Т.А., Голубева О.Ю. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S0132665121010029>
14. Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д. и др. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021017521>
15. Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R. et al. // Sep. Sci. Technol. 1990. V. 25. № 13–15. P. 1555. <https://doi.org/10.1080/01496399008050409>
16. Yuan G., Seyama H., Soma M. et al. // J. Environ. Sci. Health. A. 1999. V. 34. № 3. P. 625. <https://doi.org/10.1080/10934529909376856>
17. Babel S., Kurniawan T.A. // J. Hazard. Mater. 2003. V. 97. P. 219.
18. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 489. <https://doi.org/10.7868/S0044185616030104>
19. Panasenko A.E., Shichalin O.O., Yarusova S.B. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2022. V. 54. P. 3250. <https://doi.org/10.1016/j.net.2022.04.005>
20. Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1325. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090069>

21. *Banerjee S., Barman S., Halder G.* // Groundwater for sustainable development. 2017. V. 5. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.004>
22. *Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010205>
23. *Титов А.Ф., Казнина Н.М., Карапетян Т.А. и др.* // Журн. общ. биологии. 2020. Т. 81. № 2. С. 147.
<https://doi.org/10.31857/S0044459620020086>
24. *Sweeney L.M.* // Regul. Toxicol. Pharm. 2021. V. 122. 104894. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104894>
25. Action is needed on chemicals of major public health concern // World Health Organization. Geneva. 2010. 4 p.
https://chemycal.com/dap/files/WHO_10chemicals_en.pdf
26. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.
27. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
28. *Farmer V.C., Russell J.D.* // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 1149.
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80165-x](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80165-x)
29. *Дубинин М.М.* // Успехи химии. 1982. № 7. С. 1065.
30. *Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T. et al.* // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. № 1. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.031>
31. *Naiya T.K., Chowdhury P., Bhattacharya A.K. et al.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 148. № 1. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.002>
32. *Blanes P.S., Bordoní M.E., González J.C. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. № 1. P. 516.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.008>
33. *Филатова Е.Г., Матиенко О.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 1. С. 116.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999>
34. *Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А.* // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 171.
35. *Teng H.-J., Xia T., Li C. et al.* // Bioresour. Technol. 2023. V. 377. P. 128943.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128943>
36. *Smrzova D., Szatmary L., Ecorchard P. et al.* // Heliyon. 2022. V. 8. № 12. P. 12293.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12293>
37. *Терминов С.А., Панасенко А.Е.* // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: материалы IV Всерос. молодеж. науч. конф. с международным участием. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. С. 69.
<https://doi.org/10.31554/978-5-7925-0590-6-2020-2-3-179>

EXTRACTION OF Pb²⁺ IONS BY SODIUM ALUMINOSILICATES SYNTHESIZED FROM RICE STRAW

A. N. Kholomeydkin^{a,*}, A. E. Panasenkov^a

^a*Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

^{*}*e-mail: anik@ich.dvo.ru*

Samples of sodium aluminosilicates obtained by hydrolytic deposition using rice straw of different varieties as silicon-containing raw materials were studied. The morphology of the particles was determined by scanning electron microscopy, the specific surface area (362–470 m²/g) was measured, IR spectra were recorded, and the chemical and phase composition of the samples was determined. The sorption properties of the obtained materials with respect to lead ions have been studied, the sorption capacity is 199–550 mg/g. An organic component was found and isolated in the samples, which is formed as a result of the deposition of aluminosilicates from rice straw hydrolysates, its composition was determined by thermogravimetry and IR spectroscopy. The effect of the organic component on the sorption capacity of plant-derived aluminosilicates has been investigated. The proposed sorption mechanism has been established. The approach used makes it possible to obtain aluminosilicates with a high sorption capacity, as well as safely dispose of rice straw.

Keywords: aluminosilicates, biogenic silica, rice straw, lead, sorption

УДК 546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II) МЕТОДОМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. А. Ю. Павликов^{a, *}, С. В. Сайкова^{a, b}, А. С. Самойло^a,
Д. В. Карпов^{a, b}, С. А. Новикова^b

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

^bИнститут химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Наночастицы оксида меди(II) являются перспективным материалом для применения в катализе, био-медицине и фотовольтаике, а также могут быть использованы для получения нанокомпозитов и гибридных наночастиц. Представлен новый метод синтеза наночастиц CuO, позволяющий получать их в одну стадию без длительной отмывки и термообработки. Предложенный метод анионообменного осаждения является простым, быстрым и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Показано, что в ходе анионообменного осаждения меди в присутствии полисахарида декстрана-40 из растворов хлорида и сульфата меди образуются хорошо окристаллизованные гидроксосоли $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ соответственно, а из нитрата меди – слабоокристаллизованная фаза $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Без полисахарида, независимо от природы аниона исходной соли, формируются наночастицы оксида меди. Полученные материалы использованы для получения гидрозолей, обладающих, как показано методами динамического и электрофоретического светорассеяния, высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью в широком диапазоне pH (от 5 до 11) и сохраняющих свою стабильность при концентрации 2 г/л более 3 мес. (гидродинамический диаметр 245 нм; ζ -потенциал -31.1 мВ). На основании исследования оптических и электронных свойств полученных гидрозолей установлено, что они могут представлять интерес для фотокатализа и применения в оптоэлектронных устройствах.

Ключевые слова: наночастицы, оксид меди, анионообменный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X24020121 EDN: ZHCQGT

ВВЕДЕНИЕ

Оксид меди(II) является многофункциональным полупроводниковым материалом *p*-типа с относительно невысокой величиной запрещенной зоны (2.0–2.2 эВ). Небольшая энергия возбуждения валентных электронов в зоне проводимости, многообразие степеней окисления меди, дешевизна и нетоксичность CuO обеспечивают интерес к этому материалу и позволяют использовать его во многих областях науки и техники: в катализе [1], фотокатализе [2], биомедицине [3], электронике [4], для создания газовых сенсоров [5], а также для получения нанокомпозитов и гибридных наночастиц [6, 7].

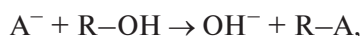
В последнее время появляются сообщения о получении двумерного (2D) оксида меди(II), который может быть использован для создания суперконденсаторов: в двумерном состоянии CuO обладает большой удельной поверхностью из-за более высокого аспектного отношения поверхности к объему и со-

держит большое количество активных центров для поглощения и хранения заряда. Также 2D-CuO может быть использован и в качестве шаблона для выращивания различных наноструктур с целью изготовления функциональных нанокомпозитов с настраиваемыми свойствами [8–10].

Наноразмерный оксид меди(II) представляет особый интерес для фотовольтаики в качестве замены неэкологичным и токсичным квантовым точкам на основе халькогенидов свинца и кадмия, а возможность допирования его другими металлами (цинк, никель и др.) позволяет варьировать ширину запрещенной зоны с целью достижения максимальной эффективности [11]. В то же время изготовление солнечных ячеек на основе наночастиц (НЧ) предполагает их равномерное нанесение на подложку, что в ряде случаев оказывается затруднительным из-за их агломерации. Образование агломератов и последующая седиментация – нежелательные

явления и в других возможных сферах применения, таких как биомедицина или катализ. При этом данная проблема остается фактически нерешенной, а те немногочисленные работы, авторам которых удавалось синтезировать агрегативно- и седиментационно-устойчивые системы, предполагают сложные и плохо масштабируемые методики синтеза.

Существует несколько методов получения наночастиц CuO: золь-гель [12, 13] сонохимический [14, 15], гидротермальный методы [16] и соосаждение [17–19]. В настоящей работе для синтеза наноразмерных частиц оксида меди, подходящих для получения стабильных гидрозолей, предложен совмещенный реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение, которое можно рассматривать как случай ионного обмена, осложненного реакцией образования осадка [20, 21]. Оно включает две взаимосвязанные химические реакции: в первой реакции анионы раствора заменяются на противоионы анионита:



где R–OH представляет собой анионообменную смолу АВ-17-8 в OH-форме, A – анион исходной соли (Cl^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$).

Второй процесс – осаждение ионов металлов в виде нерастворимых гидроксидов:



Переход анионов используемых солей из раствора в фазу ионита и отсутствие ионов осадителя в растворе способствуют как смещению равновесия процесса и, соответственно, повышению степени осаждения и упрощению процедуры синтеза за счет исключения стадии отмывки осадка от примесных ионов, так и понижению ионной силы раствора. Проведение осаждения при низкой ионной силе и отсутствии местного пересыщения раствора способствует получению частиц с идентичным составом и размером, а также обеспечивает формирование стабильных коллоидных систем [21, 22]. Кроме того, полученные материалы обладают большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью.

Для стабилизации наночастиц CuO применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как цетилтриметиламмоний бромид [15, 23], поливинилпирролидон [24], полиэтиленгликоль [25], поливиниловый спирт [26, 27] и полисахариды (декстран, инулин, хитозан) [28, 29]. Однако для достижения стабильности золей наночастиц необходимо использовать большое количество стабилизаторов, что может негативно сказаться на реологи-

ческих свойствах получаемых золей и препятствовать их дальнейшему применению. Недостатком использования высокомолекулярных соединений и ПАВ является также их биологическая несовместимость.

Ранее нами [30–33] были получены стабильные концентрированные гидрозоли серебра и магнетита с использованием цитрат-иона, который обладает высокой биосовместимостью и небольшим размером и способен эффективно связываться с поверхностью наночастиц оксидов переходных металлов за счет образования устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов [34–37]. В данной работе для стабилизации гидрозолей CuO также использовали этот подход.

Цель настоящей работы – синтез наночастиц оксида меди(II) (CuO) путем анионообменного осаждения, получение стабильных коллоидных растворов на их основе, изучение агрегативной и седиментационной устойчивости, а также оптических и электронных свойств полученного гидрозоля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: декстран-40 ($M = 40\,000$ Да, PanReac AppliChem), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (х. ч., Химреактивснаб), гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Анионит был переведен в OH-форму, для чего исходный сорбент в хлоридной форме отмывали от мономеров 1 М раствором NaCl (т: ж = 1:3), обрабатывали 5–6 раз 2 М раствором NaOH (т: ж = 1:3) по 1 ч, промывали водой до pH 6–7 и высушивали при температуре 60°C. Полная обменная емкость анионитов в OH-форме, установленная по 0.1 М раствору HCl, составила 1.5 ммоль-экв/г.

Наночастицы оксида меди получали методом анионообменного осаждения из солей хлорида, сульфата или нитрата меди(II). К 50 мл 0.08 М раствора солей добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-ный молярный избыток). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду или 10%-ный раствор полисахарида – декстрана (40 кДа) с кинематической вязкостью 5×10^{-6} м²/с. Синтез проводили при 60°C и перемешивании с частотой 180 об/мин в течение 20 мин. По истечении указанного времени с целью увеличения эффективности отслаивания осадка и снижения его доли на поверхности зерен анионита проводили ультразвуковую обработку (УЗ-ванна Сапфир, 35 кГц (Сапфир, Россия)) в течение 30 с. Для отделения анио-

нита полученную суспензию пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм, промывали дистиллированной водой и трижды элюировали 1 М HCl. Полученные осадки отделяли центрифугированием и высушивали при 50°C. При синтезе в присутствии декстрана (40 кДа) полученный осадок прокаливали при температуре 350°C в течение 1 ч.

Выход полученного продукта определяли как отношение общего количества молей меди в осадке к общему количеству молей меди в исходном растворе. Концентрацию ионов меди в фазах раствора после осаждения осадка (после его растворения в 1 М HCl) и элюатах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр AAnalyst 400, Perkin Elmer, США).

Исследования скорости анионообменного осаждения меди(II) проводили путем измерения электропроводности (λ) реакционных растворов с помощью кондуктометра Мультитест КСЛ-101 (НПП “СЕМИКО”, Россия). В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, замещаясь на OH-ионы сорбента, а катионы Cu^{2+} связываются в гидроксид, что приводит к снижению λ . На основании данных по изменению электропроводности и химического анализа состава контактного раствора определяли степень осаждения металлов в текущий момент времени.

Стабилизацию коллоидного раствора наночастиц оксида меди осуществляли добавлением 50 мкл 1 М однозамещенного цитрата натрия (NaH_2Cit) к суспензии оксида меди (0.1 г CuO в 10 мл воды) при 70°C в течение 2 ч при постоянном перемешивании (500 об/мин).

Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu Corporation, Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF2. Уточнение параметров ячейки и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли в ПО Toras3 при помощи метода Ритвельда.

Измерения гидродинамических диаметров и ζ -потенциалов частиц проводили при помощи при-

бора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Для регистрации оптических спектров поглощения полученных гидрозолей в диапазоне длин волн 200–1000 нм использовали спектрофотометр GENESYS 10S UV-Vis (Thermo Scientific, США), измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см. Микрофотографии (ПЭМ) образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi 7700M (Hitachi Corporation, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). Термический анализ осуществляли при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха (50 мл/мин) на синхронном термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США), совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 (Thermo Electron Corporation, США) с интерфейсом TGA/FT-IR (приставка для анализа газовой фазы).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение оксида меди с использованием анионообменного осаждения в присутствии декстрана

Анионообменное осаждение меди осуществляли из растворов различных ее солей: хлорида, нитрата и сульфата в присутствии полисахарида декстрана (40 кДа), который ранее показал себя как эффективный стабилизатор, предотвращающий агрегацию и агрегацию частиц [22, 38, 39].

Данные рис. 1а показывают, что независимо от природы аниона используемой соли скорость процесса анионообменного осаждения Cu^{2+} довольно высока: степень осаждения 98% достигается уже через 15 мин. В то же время максимальная скорость процесса наблюдается при использовании нитрата меди(II), это не согласуется с рядом селективности сильноосновных анионитов [21, 40] и, вероятно, объясняется тем, что в данном случае лимитирующей стадией анионообменного осаждения является не ионный обмен из растворов, а скорость формирования твердой фазы [41–43].

Как видно из данных табл. 1 и рис. 1б, фазовый состав продуктов анионообменного осаждения опре-

Таблица 1. Условия и результаты анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана (время процесса – 20 мин, температура – 60°C)

Образец	Анион исходной соли	Фазовый состав продукта	Параметры элементарной ячейки, Å			Размер области когерентного рассеяния, нм	χ^2
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
1Д	Cl^-	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (<i>R3</i>)	6.825 ± 0.002	—	14.048 ± 0.004	20.1 ± 0.4	1.113
2Д	SO_4^{2-}	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (<i>P121/a1</i>)	13.128 ± 0.003	9.828 ± 0.002	6.018 ± 0.001	50.5 ± 1.4	1.084
3Д	NO_3^-	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (<i>Cmc21</i>)	2.951 ± 0.003	10.611 ± 0.002	5.304 ± 0.001	6.2 ± 0.1	1.056

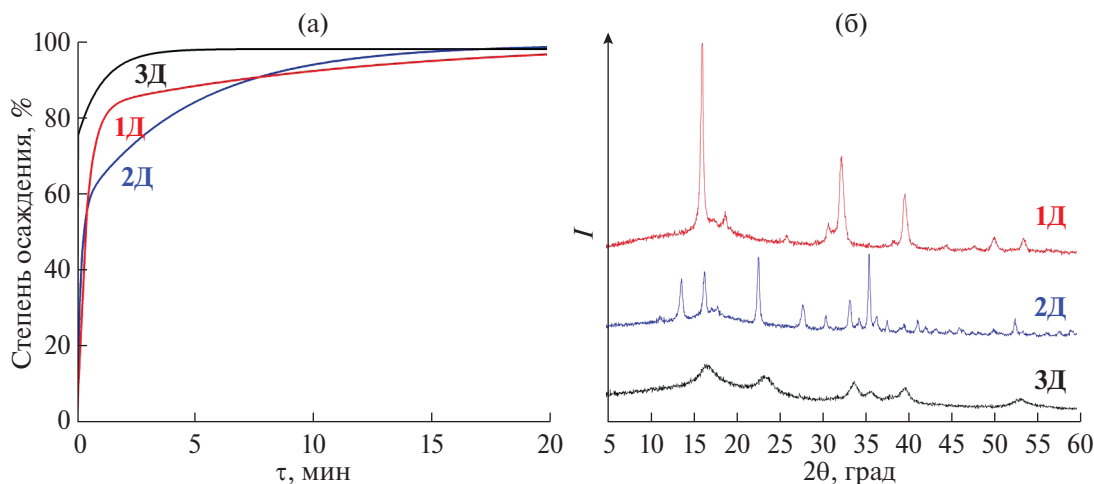
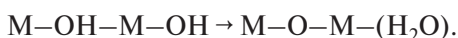


Рис. 1. Изменение степени анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана со временем (а) и рентгенограммы полученных продуктов 1Д–3Д (б).

деляется анионом исходной соли. Так, в случае осаждения из растворов хлорида меди и сульфата меди образуются хорошо окристаллизованные гидроксосоли $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (паратакамит, JCPDF № 87-679) и $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (брошантит, JCPDF № 87-454), а при осаждении из нитрата меди происходит формирование слабоокристаллизованной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (спертиниит, JCPDF № 80-656).

Как известно, в ходе гидролиза ионов Cu^{2+} в слабощелочной среде формируются димеры $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, которые легко вступают в электрофильную перегруппировку, сопровождаемую перескоком протона (оляция):



Если частичный заряд на образующейся молекуле воды отрицательный, то она удерживается катионом металла за счет кулоновских сил, происходит обратный переход протона, тогда OH-мостики стабильны и формируется фаза гидроксида металла. В обратном случае вода отщепляется, образуется оксид или оксигидроксид [44]. Как правило, получение зольей гидроксида меди(II) – очень непростой и плохо воспроизводимый процесс вследствие довольно высокой скорости оляции, однако в присутствии декстрана вследствие процесса комплексообразования происходит перераспределение электронной плотности, что повышает стабильность фазы гидроксида меди. Взаимодействие декстрана с ионами Cu^{2+} в растворе неплохо изучено в литературе. В частности, в работе [45] показано, что декстран при $\text{pH} > 7$ способен образовывать стабильные комплексы состава CuD_xOH (константа устойчивости порядка $10^{15}-10^{17}$). На основании нашего предыдущего исследования [22] и данных термического анализа (рис. 2) предполагаем, что декстран

образует поверхностные комплексы с гидроксидом или основными солями Cu^{2+} , это препятствует процессу их дальнейшей дегидратации.

Первой стадией анионообменного осаждения является переход сульфат- и хлорид-анионов из раствора в фазу анионита. Однако определенная нами ранее [21] эффективная константа обмена, рассчитанная путем обработки изотерм сорбции при 50%-ной загрузке анионита, невелика: 58.2 для обмена сульфат-ионов и 43.0 для хлорид-ионов. Анионы раствора в силу сильной координации с металлом могут переходить в фазу осадка (входят в состав двойного электрического слоя) на ранних стадиях процесса гидролиза, образуя молекулярные прекурсоры с анионами во внутренней сфере, термодинамика и кинетика процессов оляции и оксоляции которых значительно отличается. Если электроотрицательность аниона больше, чем у молекулы воды (2.49), то за счет смещения электронной плотности от H_2O к аниону степень ионности связи металл–анион увеличивается, что приводит к ее разрыву, анион исключается из внутренней сферы комплекса. В обратном случае увеличивается степень ковалентности связи металл–анион, анион остается во внутренней координационной сфере металла [44]. Наиболее высокой электроотрицательностью обладают нитрат-ионы (2.76), поэтому они исключаются из фазы осадка. Электроотрицательность хлорид-ионов (2.4) меньше, чем у воды, поэтому формируется фаза Paratacamite ($[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, $K_{\text{sp}} = 10^{-34.66}$), а электроотрицательность HSO_4^- близка к таковой для воды (2.6), что приводит к образованию Brochantite ($[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$, $K_{\text{sp}} = 10^{-68.66}$).

Согласно данным дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА–ТГА)

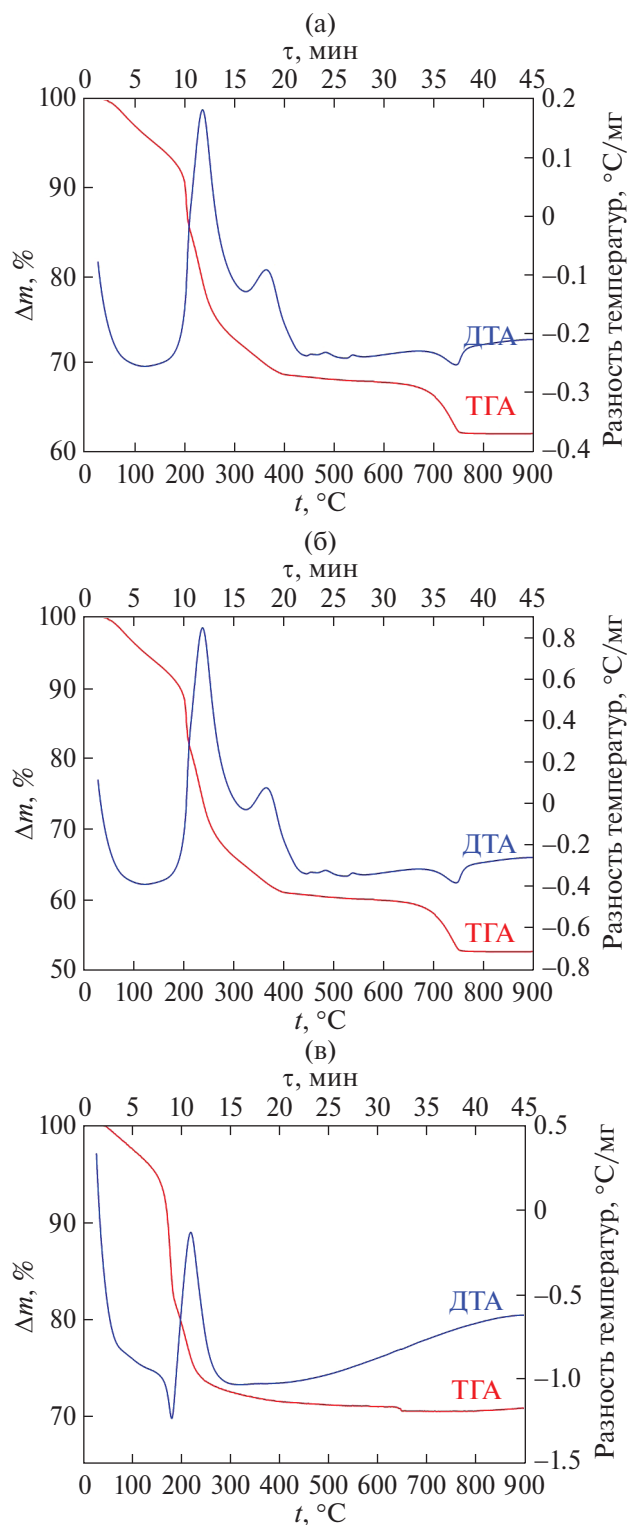


Рис. 2. Термограммы (кривые ТГА, ДТА) образцов **1Д** (а), **2Д** (б), **3Д** (в), полученных в ходе анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана.

и ИК-спектроскопии отходящих газов (рис. 2, 3), во всех полученных образцах присутствует адсорбированный декстран, который разлагается в температурном интервале 200–300°C с образованием

воды и углекислого газа. Образец **3Д** (табл. 1), полученный из нитрата меди(II), претерпевает дегидратацию при температуре $>250^\circ\text{C}$ и переходит в CuO (рис. 3в). (Заглавная буква “Д” в названии образцов означает, что образцы получены в присутствии полисахарида декстрана, 40кДа.) Термическое разложение $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (образец **1Д**, табл. 1) сопровождается также выделением HCl (рис. 2а, 3а), а брошантита $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (образец **2Д**, табл. 1) — SO_2 (рис. 2б, 3б). Таким образом, для получения оксида меди продукты анионообменного осаждения необходимо прокалить при 650°C для $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (рис. 2а, 3а) и при 750°C для $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (рис. 2б, 3б). Поскольку $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученный при осаждении из нитратных растворов, не содержит примесных ионов и его термическое разложение эффективно протекает уже при 350°C (рис. 2в, 3в), именно этот образец (**3Д**, табл. 1) использовали для дальнейших исследований.

Продукт термического разложения образца **3Д** при 350°C в течение 60 мин представляет собой хорошо кристаллизованный оксид меди (рис. 4) с размером кристаллитов (определен нами при помощи РФА) 45.6 ± 0.7 нм, что значительно больше, чем ОКР исходного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (6.2 ± 0.1 нм). Увеличение ОКР мы связываем как с совершенствованием кристаллической структуры оксида меди в ходе температурной обработки, так и со спеканием наночастиц.

Получение оксида меди с использованием анионообменного осаждения без полисахарида

Анализ литературных данных [46–48] показывает, что щелочное осаждение гидроксида меди зачастую сопровождается его дегидратацией с образованием смесей $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuO , особенно в сильнощелочной среде и при повышенной температуре ($>80^\circ\text{C}$). В присутствии декстрана процесс дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не протекает, вероятно, вследствие образования комплексов Cu^{2+} с декстраном [22, 49, 50].

На рис. 5 и в табл. 2 представлены результаты анионообменного осаждения ионов меди в отсутствие добавок полисахарида. Как и в присутствии декстрана, для практически полного анионообменного осаждения всех исследованных солей (остаточная концентрация ионов меди в растворе $<2 \times 10^{-4}$ моль/л, молярная доля металла в фазе ионита не более 1–2%) достаточно 15 мин. Однако в отсутствие полисахарида независимо от природы аниона исходной соли наблюдается образование монофазного продукта CuO . Этот результат является довольно неожиданным, поскольку значение pH в

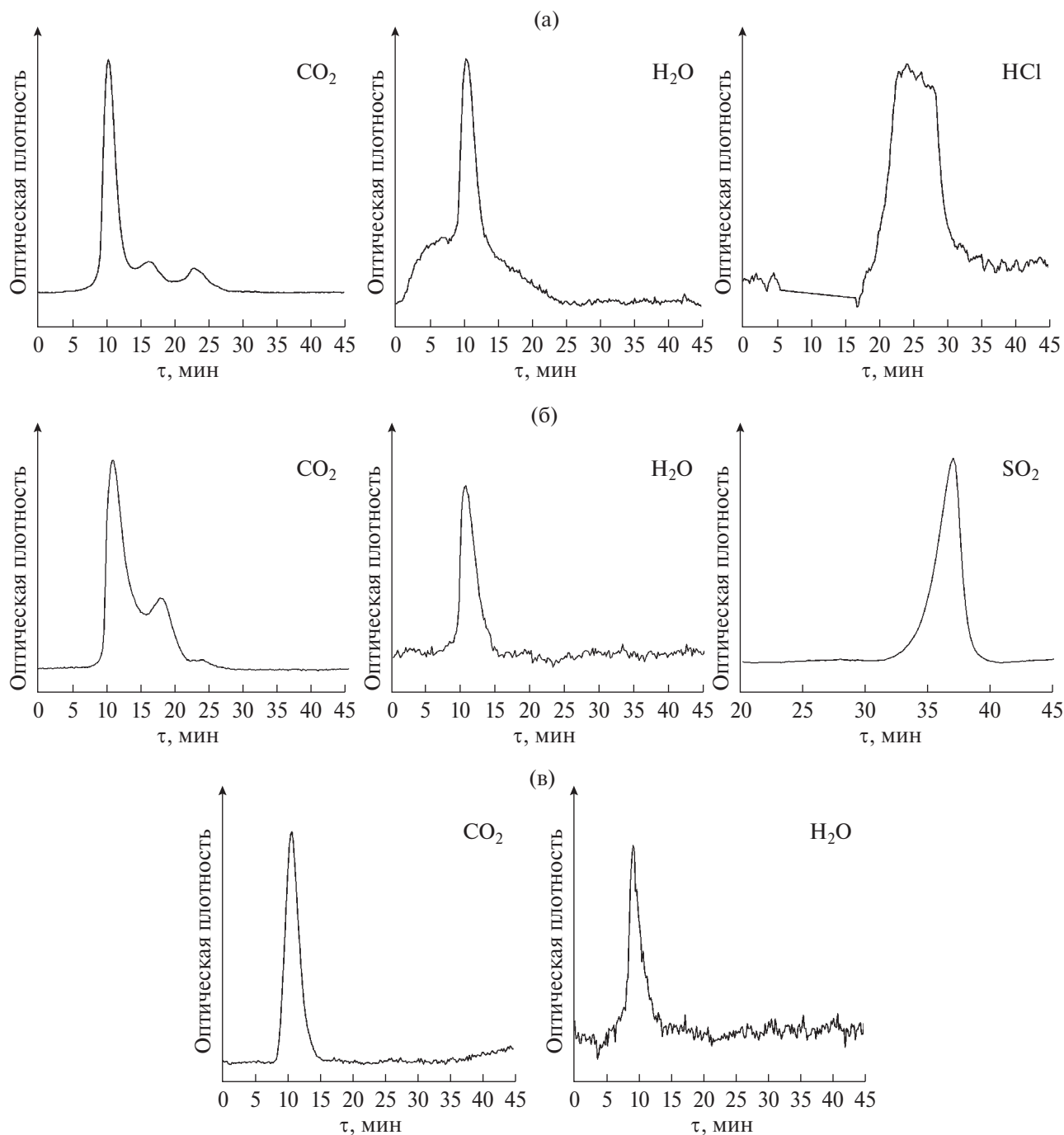


Рис. 3. Зависимость оптической плотности газов, выделяющихся при термическом анализе, от времени для образцов 1Д (а), 2Д (б), 3Д (в) (табл. 1), полученных в ходе анионообменного осаждения Cu^{2+} в присутствии декстрана.

ходе анионообменного осаждения составляло 6–7, а температура не превышала 60°C .

Ранее нами было показано [51, 52], что формирование твердой фазы при анионообменном осаждении начинается на готовой поверхности — зернах анионита. При этом локальное значение щелочности вблизи поверхности зерна анионита, а также в окружающей зерно пленке вследствие поверхностных ОН-ионов смолы существенно отличается

от ее величины в объеме раствора и может достигать весьма высоких значений. Возможно также образование поверхностных гидроксокомплексов меди [53]. Это приводит к дегидратации первоначально образовавшегося гидроксида меди и формированию в растворе наночастиц CuO .

Согласно данным ПЭМ (рис. 6а, 6б), образец 3, полученный после осаждения из нитрата меди(II), представляет собой субмикронные агломераты пе-

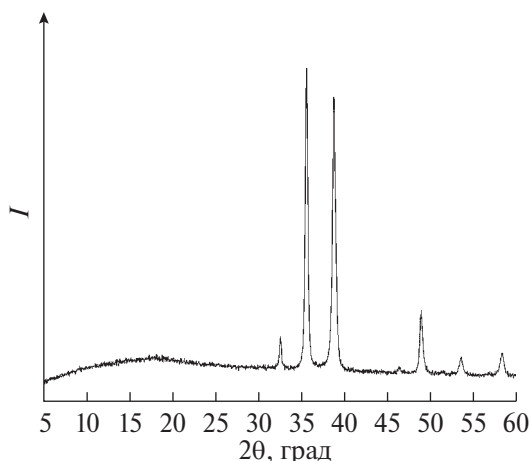


Рис. 4. Рентгенограмма образца, полученного после прокаливания образца 3Д в течение 60 мин при температуре 350°C.

рьеобразной формы, которые, вероятно, состоят из частиц меньшего размера. Сравнение картины микродифракции электронов (рис. 6в) с симулированной в ПО SingleCrystal в режиме порошковой дебаеграммы (рис. 6г) подтверждает образование тенорита в ходе анионообменного осаждения.

ИК-Фурье-спектры (рис. 7) образцов 1–3 (табл. 2), полученных без использования полисахаридов, и образца 4, полученного после прокаливания образца 3Д (табл. 1) при 350°C, близки и содержат

несколько полос поглощения. В области 3000–3600 см^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний поверхностных ОН-групп, образование которых обусловлено хемосорбцией молекул воды. Можно заметить, что для образца 4 доля поверхностных ОН-групп существенно ниже, но термообработка при 350°C все же не удаляет ОН-группы полностью. В области 2850–2925 см^{-1} наблюдаются слабые полосы, относящиеся к валентным колебаниям С–Н-групп, источником которых, по всей видимости, являются продукты деградации анионита. Малоинтенсивные полосы при 1465 и 1383 см^{-1} относятся к карбонат-ионам, образовавшимся в результате адсорбции углекислого газа, полосы с максимумом при 1628–1630 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями адсорбированной воды H_2O , а полосы с максимумами при ~605, ~500 и ~430 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям $\bar{\nu}(\text{Cu}-\text{O})$. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии показывают, что синтезированные наночастицы CuO представляют собой чистую фазу моноклинного оксида меди(II), не загрязненного анионами исходных солей.

Получение и исследование устойчивости гидрозолей наночастиц CuO

Гидрозоли наночастиц оксида меди получали по разработанной нами методике с использованием

Таблица 2. Условия и результаты анионообменного осаждения Cu^{2+} без использования полисахарида (время процесса – 20 мин, температура – 60°C)

Образец	Анион исходной соли	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки, Å			Размер области когерентного рассеяния, нм	Выход продукта, %	χ^2
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
1	Cl^-	CuO (C12/c1)	4.692 ± 0.002	3.427 ± 0.002	5.123 ± 0.004	14.1 ± 0.2	97.0 ± 0.6	1.072
2	SO_4^{2-}		4.682 ± 0.002	3.423 ± 0.001	5.137 ± 0.002	16.8 ± 0.2	96.0 ± 0.6	1.099
3	NO_3^-		4.698 ± 0.002	3.426 ± 0.002	5.129 ± 0.003	16.5 ± 0.2	98.0 ± 0.4	1.074

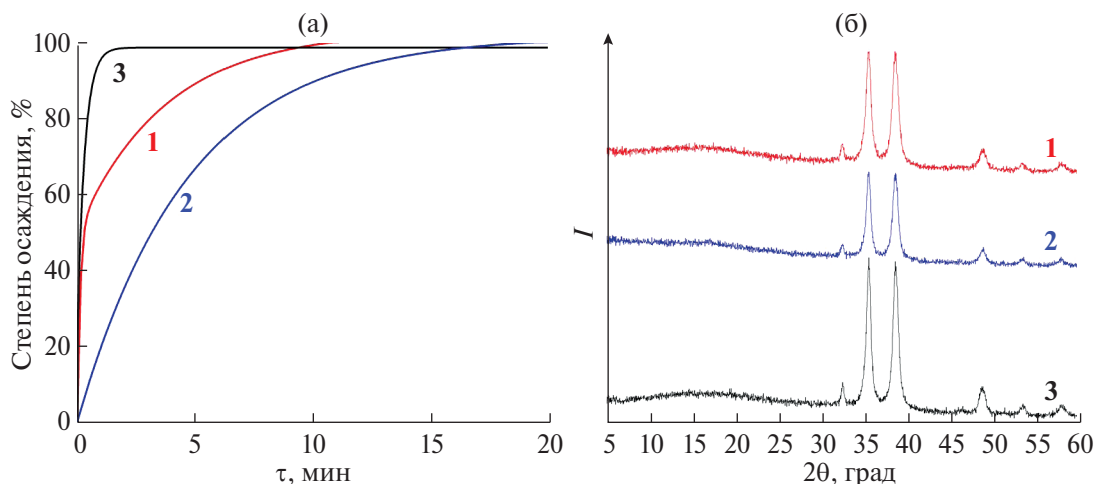


Рис. 5. Изменение степени анионообменного осаждения Cu^{2+} в отсутствие полисахарида со временем (а) и рентгенограммы полученных продуктов 1–3 (б).

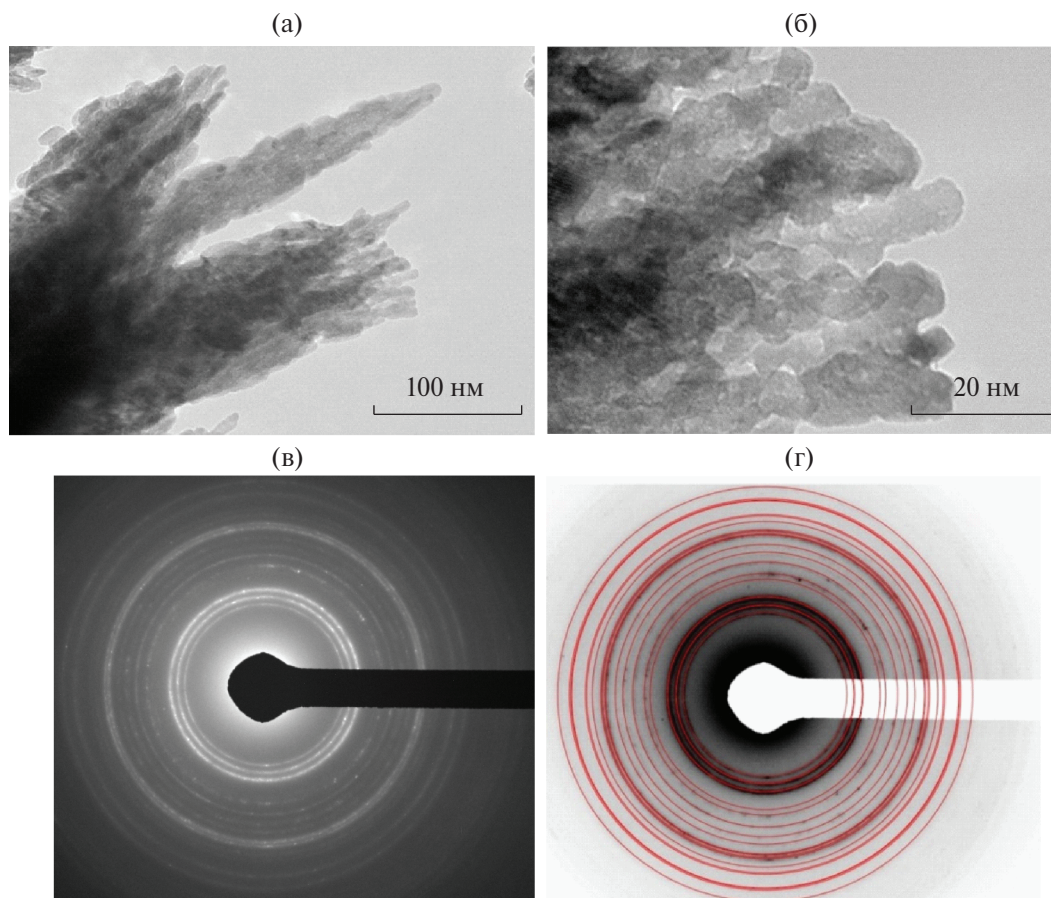


Рис. 6. Микрофотографии (а, б) и электронная микродифракция (в – экспериментально полученная картина электронной микродифракции, г – симуляция порошковой электронограммы) для частиц CuO , полученных после анионообменного осаждения (образец 3, табл. 1).

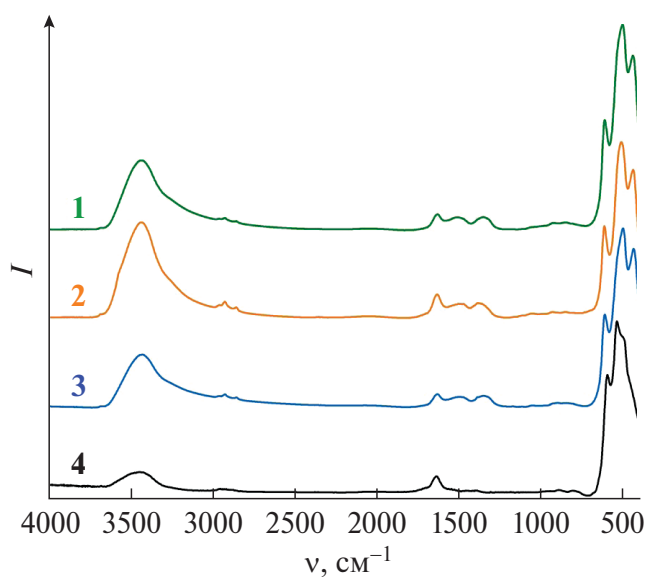


Рис. 7. ИК-Фурье-спектры образцов, полученных в ходе анионообменного осаждения без использования полисахарида (образцы 1–3, табл. 2), и образца 4, полученного после обработки образца 3Д (табл. 1) при 350°C .

монозамещенного цитрата натрия (NaH_2cit) [32, 33], который является эффективным полифункциональным комплексообразователем, способным к формированию устойчивых в широком диапазоне pH поверхностных комплексов [34, 35]. Как показано в [54], успешное применение низкомолекулярных карбоновых кислот для контроля стабильности и реологических свойств коллоидных дисперсий оксидов металлов связано с их хорошей адсорбцией на границе раздела оксид–вода. Связь с поверхностью, как правило, осуществляется посредством карбоксильных групп, поэтому степень адсорбции зависит от их количества: монокарбоксилат < дикарбоксилат < трикарбоксилат. Лимонная кислота содержит три карбоксильные группы, поэтому она и ее соли часто используются в качестве стабилизаторов. Немаловажно, что этот модификатор поверхности также может выполнять роль восстановителя и регулятора размера частиц в ходе их роста [30–33].

В табл. 3 приведены результаты исследования агрегативной и седиментационной устойчивости гидрозолей CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученных в ходе ани-

онообменного осаждения в присутствии и в отсутствие декстрана, а также после прокаливании гидроксида меди при 350°C. Для сравнения представлены данные без использования цитрата натрия.

Как известно [21], на поверхности оксидов в водной среде всегда присутствуют ОН-группы, образование которых обусловлено хемосорбцией молекул воды. Возникновение электрического заряда и образование двойного электрического слоя за счет адсорбции противоионов происходят вследствие диссоциации поверхностных ОН-групп по кислотному или основному типу. В отсутствие стабилизатора (рН 6.8) золи оксида меди имеют положительное значение ζ -потенциала (идет диссоциация по основному типу), поскольку точка нулевого заряда для оксида меди находится в районе 9.5 [55, 56].

При добавлении цитрата натрия происходит изменение знака ζ -потенциала, что связано с адсорбцией цитрат-анионов на поверхности частиц. Поскольку рН коллоидного раствора при этом немного снижается (6.5), можно предположить дальнейшую диссоциацию аниона H_2cit^- .

Высокое значение ζ -потенциала способствует агрегативной (средний гидродинамический диаметр 245 нм, индекс полидисперсности (PDI) не превышает 0.3) и седиментационной устойчивости полученных гидрозолей CuO, которые сохраняют свою стабильность при концентрации 2 г/л более 3 мес., при этом значения гидродинамического диаметра и заряда частиц, а также рН гидрозоля остаются неизменными (табл. 3).

Однако стабилизация образца оксида меди (образец 4), полученного после прокаливании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (образец 3Д, табл. 1) в течение 2 ч, не приводит к формированию стабильных гидрозолей, несмотря на довольно высокий поверхностный заряд. Мы связываем этот результат со снижением в ходе термической обработки количества поверхностных ОН-групп, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (снижение интенсивности полосы по-

глощения в области 3000–3600 см^{-1} , рис. 6, кривая 4). Наличие поверхностных ОН-групп является необходимым условием для получения стабильных гидрозолей наночастиц оксидов в водных растворах [57]. Так, полученные при анионообменном осаждении без стадии прокаливании наночастицы оксида меди сохраняют седиментационную и агрегативную устойчивость при концентрации в золе 2 г/л (рН 6.8) и без добавления цитрат-ионов только за счет поверхностных ОН-групп. Однако, в отличие от золь, стабилизированных цитратом (рис. 8) и сохраняющих свою устойчивость в диапазоне рН 5–11, они разрушаются при рН > 9.

Таким образом, для формирования высокостабильных гидрозолей оксида меди, устойчивых в широком интервале рН, необходимо исключить стадию высокотемпературной обработки наночастиц.

Изучение оптических и электронных свойств полученных гидрозолей оксида меди

Для изучения оптических и электронных свойств CuO использовали золь наночастиц (образец 3, табл. 2), стабилизированный цитратом натрия. Результаты динамического рассеяния света подтвердили отсутствие в золе агрегатов наночастиц (PDI=0.236), которые могли бы повлиять на данные спектрофотометрических измерений.

Полученный оптический спектр, а также графики Тауца для определения ширины запрещенной зоны приведены на рис. 9. На оптическом спектре коллоидного раствора оксида меди(II) наблюдается широкое плечо поглощения в интервале длин волн в УФ-синей области >500 нм, связанное с экситонными переходами [58].

В литературе нет однозначного мнения по поводу того, является оксид меди(II) прямозонным или непрямоzonным полупроводником [59–64]. В настоящей работе ширина запрещенной зоны E_g в синтезированных наночастицах была определена по

Таблица 3. Результаты исследования агрегативной и седиментационной устойчивости гидрозолей CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (в скобках приведены значения, полученные после 3 мес. хранения гидрозолей)

Образец	Стабилизатор	Гидродинамический диаметр, нм	ζ -потенциал, мВ	Отсутствие признаков коагуляции в течение	рН
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (3Д)	—	260	–11.2	≤1 ч	6.9
	NaH_2cit	—	—	Растворение образца	6.3
CuO (после прокаливания, 3Д)	—	1338	15.9	≤1 ч	7.1
	NaH_2cit	1181	–24.7	≤2 ч	6.7
CuO (3)	—	192 (2354)	29.9 (24.2)	1 мес.	6.8 (6.7)
	NaH_2cit	245 (366)	–31.1 (–30.6)	≤3 мес.	6.5 (6.4)

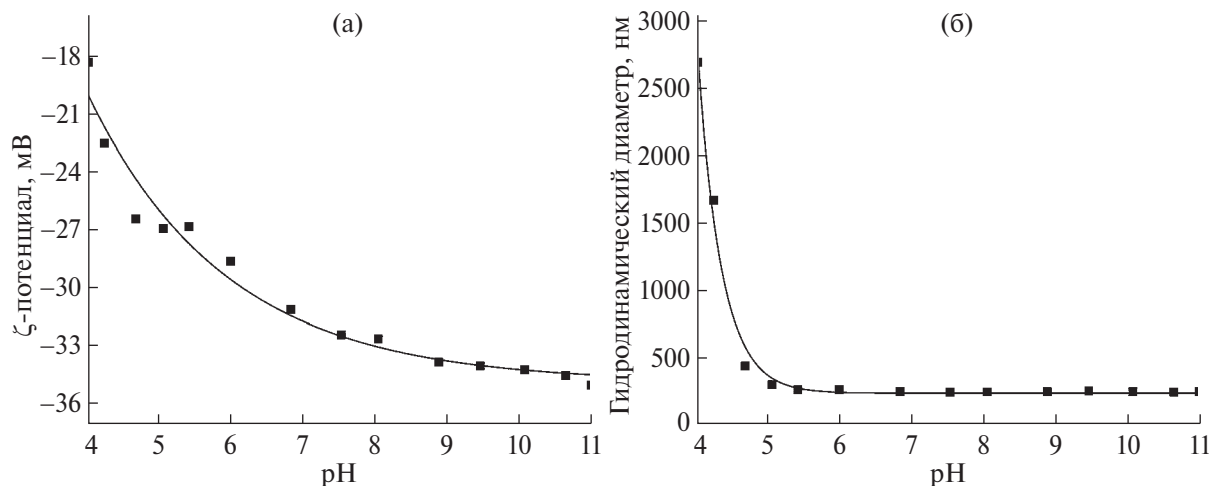


Рис. 8. Зависимости гидродинамического диаметра (а) и ζ -потенциала (б) наночастиц CuO (образец 3, табл. 2), стабилизированных мономзамещенным цитратом натрия, от величины pH.

спектрам поглощения в области 300–800 нм как для прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$), так и для не-прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$) межзонных переходов [61, 62].

Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (E_g) составили 2.80 эВ (для прямого перехода) и 1.44 эВ (для непрямого перехода) и хорошо согласуются с литературными данными. Например, авторы [63] приводят значения ширины запрещенной зоны 2.13 эВ (для прямого перехода) и 1.34 (для непрямого перехода), а в работе [64] для прямого перехода найдено $E_g = 2.5$ эВ. Полученные нами значения ширины запрещенной зоны для непрямого перехода согласуются со значениями, полученными с применением теории функционала плотности с поправкой Хаббарда (DFT + U): 1.41 [65] и 1.58 эВ [66]. Однако приведенные авторами значения для прямого перехода составили 1.66 [65] и 1.82 эВ [66], что ниже величин, определенных в ходе обработки графиков Тауца. Полученные нами данные позволяют предположить, что этот материал может представлять интерес для фотокатализа под действием солнечного излучения и создания оптоэлектронных устройств как в моноварианте, так и в составе различных гибридных систем, таких как CuO@TiO₂ [64], CuO/ZnO [67], CuO/Au [68] и ZnO–CuO–Au [69].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние полисахарида декстрана ($M = 40$ кДа) и аниона исходной соли (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) на фазовый состав продуктов анионообменного осаждения меди(II). Установлено, что в процессе анионообменного осаждения из растворов хлорида меди и сульфата меди образуются хорошо окристал-

лизованные гидроксосоли $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, а при осаждении из нитрата меди происходит формирование слабоокристаллизованной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Разработан новый метод синтеза наночастиц оксида меди(II) с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в OH-форме, позволяющий без использования высоких температур и проведения процедур отмывок и очисток получать однородные по составу и морфологии нанообъекты.

Получены гидрозоли наночастиц оксида меди(II), стабилизированные цитратом натрия. Методом электрофоретического светорассеяния показана их высокая агрегативная и седиментационная устойчивость (гидродинамический диаметр 245 нм; ζ -потенциал -31.1 мВ; PDI < 0.3).

Найденные значения ширины запрещенной зоны 2.80 эВ (для прямого перехода) и 1.44 эВ (для непрямого перехода) позволяют установить, что полученные наночастицы оксида меди(II) могут представлять интерес для фотокатализа и применения в оптоэлектронных устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Российского фонда науки “Новые двумерные материалы на основе неорганических кристаллов с ковалентным типом связи” № 22-73-10047.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

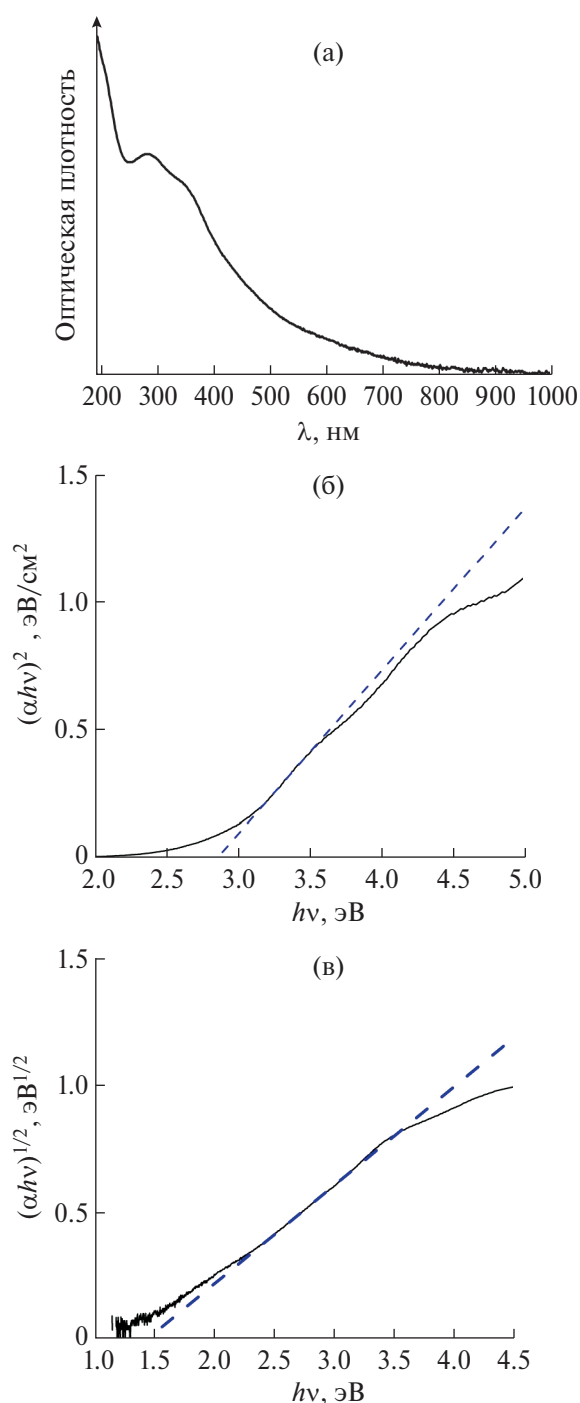


Рис. 9. Оптический спектр поглощения гидрозоля наночастиц CuO (а) и графики Тауца (б, в) для определения ширины запрещенной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poreddy R., Engelbrekt C., Riisager A. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2467.
<https://doi.org/10.1039/C4CY01622J>
2. Aroob S., Carabineiro S.A.C., Taj M.B. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 502.
<https://doi.org/10.3390/catal13030502>

3. Grigore M.E., Biscu E.R., Holban A.M. et al. // Pharmaceuticals. 2016. V. 9. P. 75.
<https://doi.org/10.3390/ph9040075>
4. Lim Y.-F., Choi J.J., Hanrath T. // J. Nanomater. 2012. V. 2012. P. 4.
<https://doi.org/10.1155/2012/393160>
5. Мокрушин А.С., Горбань Ю.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 557.
6. Katowah D.F., Saleh S.M., Alqarni S.A. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 5056.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-84540-y>
7. Kulkarni R., Kunwar S., Mandavkar R. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 2034.
<https://doi.org/10.3390/nano10102034>
8. Ghosh A., Miah M., Bera A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. P. 158549.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158549>
9. Kano E., Kvashnin D.G., Sakai S. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 11. P. 3980.
<https://doi.org/10.1039/c6nr06874j>
10. Coogan Á., Hughes L., Pursell-Milton F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. № 44. P. 18980.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06540>
11. Siddiqui H., Parra M.R., Pandey P. et al. // J. Sci-Adv. Mater. Dev. 2020. V. 5. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.004>
12. Kayani Z.N., Umer M., Riaz S. // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. P. 3704.
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-3867-5>
13. Arunkumar B., Johnson Jeyakumar S., Jothibas M. // Optik. 2019. V. 183. P. 698.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.046>
14. Wongpisutpaisan N., Charoonsuk P., Vittayakorn N., Pecharapa W. // Energy Procedia. 2011. V. 9. P. 404.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.044>
15. Silva N., Ramírez S., Díaz I. et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 804.
<https://doi.org/10.3390/ma12050804>
16. Claros M., Gràcia I., Figueras E., Vallejos S. // Chemosensors. 2022. V. 10. P. 353.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10090353>
17. Zhu J., Li D., Chen H. et al. // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3324.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.031>
18. Rujun W., Zhenye M., Zhenggui G., Yan Y. // J. Alloys Compd. 2010. V. 504. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.062>
19. Phiwang K., Suphankij S., Mekprasart W., Pecharapa W. // Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 740.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.808>
20. Вулих А.И. Ионный обмен. М.: Химия, 1973. 232 с.
21. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск, 2018. 198 с.

22. Сайкова С.В., Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Самойло А.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 287.
23. El-Nahhal I.M., Elmanama A.A., Amara N. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 215. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.012>
24. Iqbal Z., Siddiqui V.U., Alam M. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2276. P. 020010. <https://doi.org/10.1063/5.0025688>
25. Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Yasnaya M.A. et al. // Her. Bauman Moscow State Tech. Univ. Ser. Nat. Sci. 2020. V. 3. P. 56. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-3-56-70>
26. Aureen Albert A., Harris Samuel D.G., Parthasarathy V. et al. // Chem. Eng. Commun. 2019. V. 207. P. 319. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1588731>
27. El Sayed A.M., El-Gamal S., Morsi W.M. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 4717. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9023-z>
28. Казимирова К.О., Штыков С.Н. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Серия: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 2. С. 126. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-2-126-133>
29. Arena A., Scandurra G., Ciofi C. // Sensors. 2017. V. 17. P. 2198. <https://doi.org/10.3390/s17102198>
30. Mikhlin Y.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 297. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.081>
31. Vorobyev S., Vishnyakova E., Likhatski M. et al. // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1525. <https://doi.org/10.3390/nano9111525>
32. Карпов Д.В. // Металлургия цветных, редких и благородных металлов. 2022. С. 119.
33. Карпов Д.В., Воробьев С.А., Антипова Ю.В. и др. // Химическая наука и образование Красноярья. 2022. С. 37
34. Mudunkotuwa I.A., Grassian V.H. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 14986. <https://doi.org/10.1021/ja106091q>
35. Field T.B., McCourt J.L., McBryde W.A.E. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 3119. <https://doi.org/10.1139/v74-458>
36. Dheyab M.A., Aziz A.A., Jameel M.S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 10793. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67869-8>
37. Goodarzi A., Sahoo Y., Swihart M.T. et al. // MRS Online Proceedings Library. 2003. V. 789. P. 23. <https://doi.org/10.1557/PROC-789-N6.6>
38. Saikova S., Pavlikov A., Trofimova T. et al. // Metals. 2020. V. 11. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.3390/met11050705>
39. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 2318. <https://doi.org/10.3390/ma16062318>
40. Васильев В.П., Золоторёв Е.К., Капустинский А.Ф. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 8. С. 1761.
41. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т. 4. № 4. С. 329.
42. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. P. 671. <https://doi.org/10.1134/S0040579514050066>
43. Saikova S.V., Panteleeva M.V., Nikolaeva R.B. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. P. 1787. <https://doi.org/10.1023/A:1022249817628>
44. Livage J., Henry M., Sanchez C. // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. P. 259. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
45. Norkus E., Vaičiūnien J., Vuorinen T. et al. // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. P. 159. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(02\)00056-5](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00056-5)
46. Cudennec Y., Lecerf A. // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 1471. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>
47. Singh D.P., Ojha A.K., Srivastava O.N. // J. Mater. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3409. <https://doi.org/10.1021/jp804832g>
48. Vaseem M., Hong A.R., Kim R.T. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 2112. <https://doi.org/10.1039/C3TC00869J>
49. Nikolić G.S., Cakić M.D. // New Analytical Approaches and FTIR Strategies. 2011. <https://doi.org/10.5772/16133>
50. Savic I., Nikolic G., Cakic M. // Acta Chromatogr. 2010. V. 22. P. 375. <https://doi.org/10.1556/ACHrom.22.2010.3.3>
51. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 4542. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877>
52. Сайкова С.В., Киришева Е.А., Пантелеева М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1013.
53. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3. № 1. С. 27.
54. Shinohara S., Eom N., The E.-J. et al. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2595. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03116>
55. Kosmulski M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 238. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
56. Parks G.A. // Chem. Rev. 1965. V. 65. P. 177. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002>
57. Drozdov A.S., Ivanovski V., Avnir D. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.061>
58. Xie Y., Carbone L., Nobile C. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 7352. <https://doi.org/10.1021/nn403035s>
59. Montgomery M.J., Sugak N., Yang Ke R. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 14549. <https://doi.org/10.1039/D0NR02208J>

60. Wang Y., Lany S., Ghanbaja J. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 245418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245418>
61. Chen Z., Jaramillo T. // Department of Chemical Engineering, Stanford University Edited by Bruce Brunschwig. 2017.
62. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. // Оп-тико-физические методы исследований: Методи-ческие указания к лабораторным работам. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2011. 56 с.
63. Rydosz A., Kollbek K., Kim-Ngan NT.H. et al. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 11624.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03713-z>
64. Hamad H., Elsenety M.M., Sadik W. et al. // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 2217.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-05981-7>
65. Ahmad F., Agusta M.K., Dipojono H.K. // J. Phys: Conference Series. 2016. V. 739. P. 012040.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/739/1/012040>
66. Jamal M., Shahriyar Nishat S., Sharif A. // Chem. Phys. 2021. V. 545. P. 111160.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111160>
67. Sakib A.A.M., Masum S.M., Hoinkis J. et al. // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. P. 91.
<https://doi.org/10.3390/jcs3030091>
68. Zhang X., Yang Y., Que W., Du Y. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 81607.
<https://doi.org/10.1039/C6RA12281G>
69. Ahmad I., Shukrullah S., Yasin M.N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 12683.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.289>

SYNTHESIS OF COPPER(II) OXIDE NANOPARTICLES BY ANION-EXCHANGE RESIN PRECIPITATION AND PRODUCTION OF THEIR STABLE HYDROSOLS

A. Y. Pavlikov^{a, *}, S. V. Saikova^{a, b}, A. S. Samoilo^a, D. V. Karpov^a, S. A. Novikova^b

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bInstitute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Copper (II) oxide nanoparticles are promising materials for applications in catalysis, biomedicine and photovoltaics. It is also possible to use them for the preparation of nanocomposites and hybrid nanoparticles. This work presents a new method for the synthesis of CuO nanoparticles, which allows their one-step preparation without washing and heating. The proposed anion-exchange deposition method is simple, fast and easily reproducible under normal laboratory conditions. It is shown that anion-exchange precipitation of copper in the presence of the polysaccharide dextran-40 from copper chloride and sulphate solutions produces well crystallised hydroxylchloride $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ and hydroxysulphate $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, respectively, and from copper nitrate a weakly crystallised $\text{Cu}(\text{OH})_2$ phase. In the absence of polysaccharide, copper oxide nanoparticles are formed irrespective of the nature of the anion of the parent salt. The obtained materials were used to obtain hydrosols with high aggregation and sedimentation stability over a wide pH range (from 5 to 11). These sols are stable for more than 3 months at a concentration of 2 g/l (the average hydrodynamic diameter of the particles is 245 nm; the average ζ -potential is -31.1 mV). Based on the study of the optical and electronic properties of the obtained hydrosols, it was found that they could be of interest for photocatalysis and application in optoelectronic devices.

Keywords: nanoparticles, copper (II) oxide, anion-exchange resin precipitation

УДК 546.05

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Д. И. Немкова^{a, *}, С. В. Сайкова^{a, b}, А. Е. Кроликов^a,
Е. В. Пикурова^{a, b}, А. С. Самойло^a

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

^bИнститут химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: diana.saykova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Ферриты цветных металлов являются многообещающими магнитными катализаторами, которые после использования легко отделить от реакционной смеси с помощью магнитного поля. Однако характерное для них быстрое время электронно-дырочной релаксации снижает их активность в фотореакциях. Данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов, например композитов с оксидом цинка. Каталитическая активность таких структур в значительной степени зависит от метода их синтеза. В данной работе для получения наиболее стехиометричного и однородного по составу и структуре прекурсора феррита никеля использовано щелочное соосаждение ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} , имеющих близкие значения ПР гидроксидов. Методом планирования и обработки результатов эксперимента исследовано влияние реакционных параметров на содержание фазы феррита никеля и размер полученных частиц. В найденных оптимальных условиях синтезированы сферические наночастицы диаметром 15.9 ± 1.1 нм. На основе полученного материала и оксида цинка сформированы магнитные композиты различного количественного состава. Фотокаталитическая активность гибридных структур показана на примере фотодеградации красителя кристаллического фиолетового.

Ключевые слова: феррит, оксид цинка, магнитные композиты, фотокатализ, щелочное осаждение

DOI: 10.31857/S0044457X24020135 **EDN:** ZHBGME

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты представляют собой соединения оксида железа(III) с оксидами других металлов. Существуют различные типы структур ферритов, наиболее важными из которых являются феррошпинели, феррогранаты, гексаферриты и ортоферриты [1]. Состав феррошпинелей может быть выражен формулой MFe_2O_4 , где $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и др.

Феррошпинели имеют хорошие магнитные свойства, характеризуются значительной термической и химической стабильностью, а также высокой твердостью, что делает их отличными кандидатами для применения во многих областях науки и техники, таких как радиоэлектроника, медицина, электричество и катализ. Различают нормальные (прямые), обращенные (обратные), а также смешанные шпинели. В элементарной ячейке, которая содержит восемь формульных единиц MFe_2O_4 , в случае нормальной шпинели двухзарядные катионы окружены четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, а трехзарядные катионы находятся

в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. В обращенной шпинели восемь тетраэдрических мест, напротив, заняты трехзарядными ионами, а 16 октаэдрических — статистически распределенными двух- и трехзарядными ионами. Феррит никеля NiFe_2O_4 представляет собой черные или коричневые кристаллы с кубической структурой обращенной шпинели [2, 3].

Фотокатализ является одним из важнейших направлений в практическом приложении современной науки. Фотокатализаторы служат альтернативой общепринятым подходам очистки сточных вод от органических загрязнителей и очень эффективны благодаря простоте аппаратного оформления и экономичности. При использовании реакции фотодеградации органические вещества разлагаются в мягких условиях с формированием безвредных продуктов (CO_2 и H_2O). Кроме того, фотокатализаторы позволяют использовать один из самых доступных источников энергии — солнечный свет. В настоящее время безусловными лидерами в этой области являются фотокатализаторы на основе

диоксида титана и оксида цинка из-за их химической стабильности, подходящей ширины запрещенной зоны и достаточного времени жизни электронно-дырочных пар. Однако существует проблема их отделения от обрабатываемой жидкости, особенно если они используются с целью увеличения площади поверхности реакции в наноразмерном или высокодисперсном состоянии. Таким образом, поиск недорогих и высокоэффективных фотокатализаторов, которые легко отделяются от реакционной смеси и пригодны для повторного использования, все еще остается важной проблемой.

В недавних исследованиях [4–7] показано, что ферриты цветных металлов, такие как CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и др., являются многообещающими магнитными катализаторами, которые после использования легко отделить от очищенной воды с помощью магнитного поля. К сожалению, несмотря на подходящую для фотокаталитического применения ширину запрещенной зоны, ферритам свойственно быстрое время электронно-дырочной релаксации, что снижает их активность в фотореакциях [8]. Однако данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов, например композитов с оксидами титана или цинка.

На данный момент известно множество способов получения наночастиц феррита никеля, среди них выделяют: твердофазный [9, 10], золь-гель [11–15], левитационно-струйный [16, 17], ультразвуковой [18] методы, синтез в микроэмульсиях [19–21], метод самовоспламенения [22, 23], сольвотермальный метод [24–26], метод щелочного соосаждения [27–31], анионообменное осаждение [32].

Щелочное соосаждение является одним из наиболее простых и легко масштабируемых вариантов получения наночастиц феррита никеля, однако для образования монофазного продукта необходимо, чтобы осаждение обоих катионов (никеля и железа) происходило с сопоставимой скоростью и глубиной. Так можно предотвратить образование неоднородностей, появляющихся за счет быстрого и более полного осаждения одного компонента и более длительного и неполного осаждения другого. В случае часто применяемого совместного щелочного или аммиачного осаждения катионов железа(III) и никеля(II) возможно нарушение стехиометрии осадка вследствие существенно различающихся значений ПР их гидроксидов, что приводит к более полному и быстрому осаждению Fe^{3+} ($\text{ПР} = 6.3 \times 10^{-38}$) по сравнению с Ni^{2+} ($\text{ПР} = 2.0 \times 10^{-15}$) [33], а также за счет склонности катионов Ni^{2+}

к образованию устойчивых аммиачных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\text{pK} = 8.01$).

В данной работе для решения этой проблемы использовали соль железа(II), гидроксид которого имеет более близкое к никелю значение произведения растворимости ($\text{ПР} = 7.1 \times 10^{-16}$). В дальнейшем образовавшийся гидроксид железа(II) окисляли до железа(III) с помощью кислорода воздуха или пероксида водорода.

Цель настоящей работы – оптимизация условий синтеза наночастиц феррита никеля путем щелочного соосаждения ионов Fe^{2+} , Ni^{2+} и получение на их основе композитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ для фотокаталитического разложения красителя кристаллического фиолетового.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: NaOH (ч. д. а., Химреактивснаб), 35% H_2O_2 (х. ч., ЛенРеактив), ZnO (х. ч., Химснаб-СПБ), краситель кристаллический фиолетовый $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ (ч. д. а., ЛенРеактив), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Химреактивснаб), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., Химреактивснаб).

Для исследования фотокаталитической активности полученных в работе композитов нами был выбран краситель кристаллический фиолетовый (**КФ**) — основной трифенилметановый краситель с химической формулой $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ (рис. 1а). Кристаллический фиолетовый широко используется в бактериологии, аналитической химии, а также в производстве для окрашивания шерсти, шелка, хлопчатобумажных изделий, пшеничной соломы, бумаги, кожи, перьев, что может приводить к загрязнению используемым красителем сточных вод [34–36]. **КФ** имеет широкий максимум поглощения в интервале длин волн 470–640 нм ($\lambda_{\text{max}} = 590$ нм), оптический спектр поглощения его водного раствора ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) приведен на рис. 1б.

Наночастицы феррита никеля получали методом щелочного соосаждения из солей железа(II) и никеля(II). К смеси растворов сульфата никеля (10 мл, $C = 0.4\text{--}0.8$ моль/л) и железа(II) (20 мл, $C = 0.4\text{--}0.8$ моль/л) по каплям в течение 5–20 мин добавляли раствор NaOH ($C = 1\text{--}4$ моль/л). Объем щелочи (л) рассчитывали по формуле:

$$\frac{r \cdot n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})}{C_{\text{NaOH}}}, \quad \frac{r \cdot n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})}{C_{\text{NaOH}}},$$
$$V = \frac{r \cdot n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})}{C_{\text{NaOH}}},$$

где r — мольное отношение реагентов;

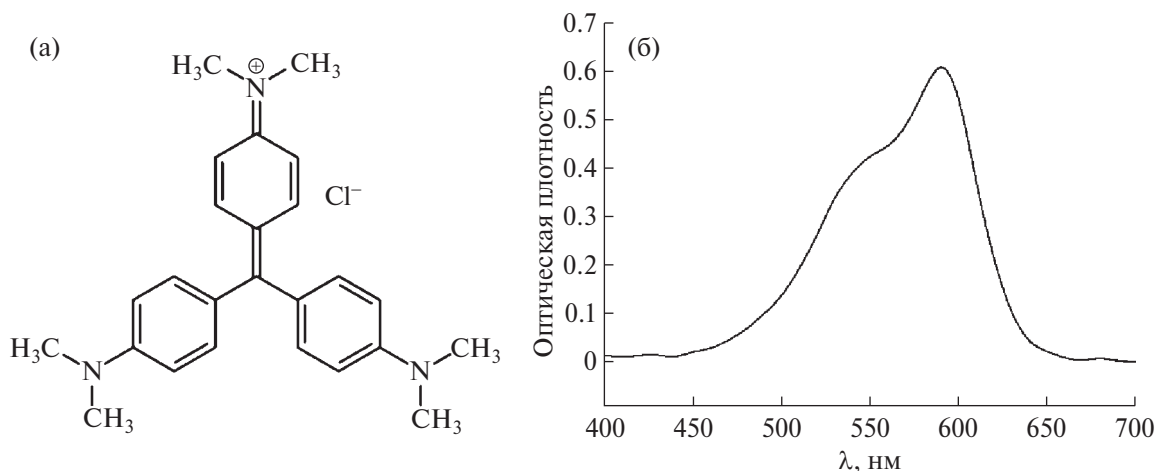


Рис. 1. Структурная формула (а) и электронный спектр поглощения (б) кристаллического фиолетового.

$$r = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n(\text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^{2+})} = 2.4 - 4.0.$$

Синтез проводили на магнитной мешалке в течение 1 ч при температуре 25–80°C. В некоторых опытах для окисления железа(II) до железа(III) в смесь добавляли 35%-ный раствор перекиси водорода (0.4–0.8 мл), и/или осаждение проводили при пропускании кислорода воздуха (использовали микрокомпрессор АЭН-4, 50 л/ч). Образовавшийся осадок промывали водой до нейтрального значения pH и отрицательной качественной реакции на сульфат-ионы с хлоридом бария, высушивали в течение 2 ч при температуре 80°C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 650°C [37].

Для получения композитов NiFe₂O₄/ZnO смешивали порошки NiFe₂O₄ и ZnO в соотношениях, указанных в табл. 1, и добавляли 20 мл дистиллированной воды. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, используя ультразвуковую ванну “Сапфир” (60 Вт, 35 кГц), переносили в тигель, высушивали при температуре 80°C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 800°C.

Для проведения фотокаталитического разложения к 20 мл водного раствора красителя (1.0×10^{-5} – 2.5×10^{-5} М) добавляли навеску NiFe₂O₄/ZnO массой 50 мг, смесь выдерживали в темноте в течение 30 мин для установления равновесия абсорбции/десорбции красителя на поверхности катализатора. Фотокаталитическую реакцию проводили в реакторе (рис. 2), снабженном люминесцентной ультрафиолетовой лампой (ультрафиолет типа UV-C, длина волны 253.7 нм, мощность УФ-излучения 5 Вт). Степень деструкции (z) красителя определяли по формуле:

$$z = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%,$$

Таблица 1. Условия получения композитов NiFe₂O₄/ZnO

Параметр	Образец				
	K1	K2	K3	K4	K5
Мольная доля (χ) ZnO	0.28	0.36	0.54	0.70	0.77
m_{ZnO} , г	0.058	0.082	0.142	0.22	0.271
$m_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$, г	0.442	0.418	0.358	0.28	0.229

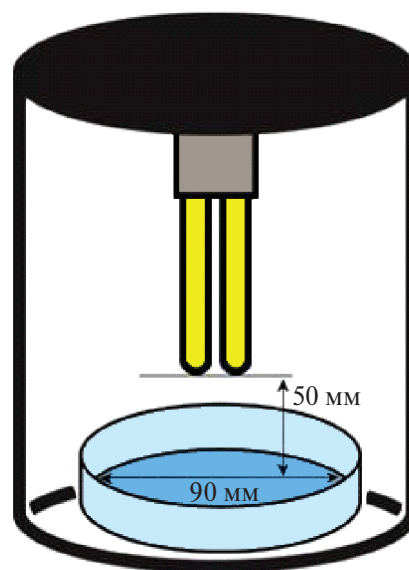


Рис. 2. Схема установки для проведения фотокаталитической реакции.

где A_i — оптическая плотность красителя за время i , A_0 — начальная оптическая плотность красителя.

Для получения электронных спектров поглощения в диапазоне длин волн 200–800 нм использовали спектрофотометр Specol 1300, измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см.

Таблица 2. Значения независимых переменных

Параметр	X1 τ, мин	X2 воздух	X3 r	X4 T, °C	X5 C _{NaOH} , моль/л	X6 V _{H₂O₂} , мл	X7 C _M , моль/л
Верхний уровень варьирования	20	Есть	4.0	80	4	0	0.8
Нижний уровень варьирования	5	Нет	2.4	25	1	0.4–0.8*	0.4

* Количество добавленного пероксида водорода эквимолярно количеству Fe²⁺.

Таблица 3. Значения частных откликов целевых функций

Параметр	№ опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Δ
p, %	100.0	100.0	100.0	85.9	100.0	99.0	96.9	87.8	±0.9
d, нм	19.7	14.3	20.0	22.9	31.6	20.7	12.3	18.8	±0.4

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Размер области когерентного рассеяния полученных частиц рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера.

Микрофотографии и картины микродифракции электронов получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 100–110 кВ. Обработку микрофотографий и построение диаграмм распределения проводили с помощью программы ImageJ и пакета Microsoft Excel. Статистическому анализу было подвергнуто 467 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля

Изучение влияния реакционных параметров щелочного соосаждения никеля и железа на фазовый состав конечного продукта и размер его наночастиц проводили с использованием метода планирования и обработки результатов эксперимента (дробный факторный эксперимент ДФЭ 2^{7–4}) [38, 39]. На основании анализа литературных данных и предварительных опытов были выбраны следующие факторы (уровни варьирования приведены в табл. 2): время осаждения (τ); пропускание воздуха (воздух); мольное отношение реагентов (r); температура синтеза (T); концентрация NaOH (C_{NaOH}); объем H₂O₂ (V_{H₂O₂}); начальные концентрации солей (C_M).

В рамках исследования построены две математические модели. В качестве целевой функции модели 1 выбран выход фазы образца феррита никеля (p, %), определенный методом рентгенофазового

анализа, в качестве целевой функции модели 2 – размер частиц феррита никеля (Δ, нм) по данным РФА.

В работе использовали стандартную матрицу планирования ДФЭ 2^{7–4} [38, 39]. При реализации дробно-факторного эксперимента проводили три серии из восьми опытов. Статистический анализ результатов эксперимента осуществляли в программе Statistica Doe. Среднюю квадратичную ошибку и доверительный интервал (Δ, приведен в табл. 3) определяли при вероятности 0.95.

Процесс осаждения вели по методике, приведенной выше. С целью контроля полноты осаждения гидроксидов контактные растворы после синтеза прекурсоров отделяли центрифугированием и исследовали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. По результатам анализа, степень осаждения всех образцов близка к 100%.

Образцы после прокаливания исследовали методом РФА, на основании полученных данных для каждого опыта определяли долю фазы NiFe₂O₄, а также рассчитывали размер области когерентного рассеяния. Все полученные результаты представлены в табл. 3.

В ходе статистического анализа подтверждена однородность выборочных дисперсий, определены коэффициенты регрессии и порог их значимости (табл. 4, значимые коэффициенты подчеркнуты).

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов, полученных в опытах 1–8, из которых видно, что чистая фаза феррита никеля формируется в опытах 1–3 и 5, в остальных случаях помимо целевого продукта образуется примесь гематита.

В результате эксперимента получены две математические модели, описывающие влияние условий на содержание фазы феррита никеля и размер полученных частиц:

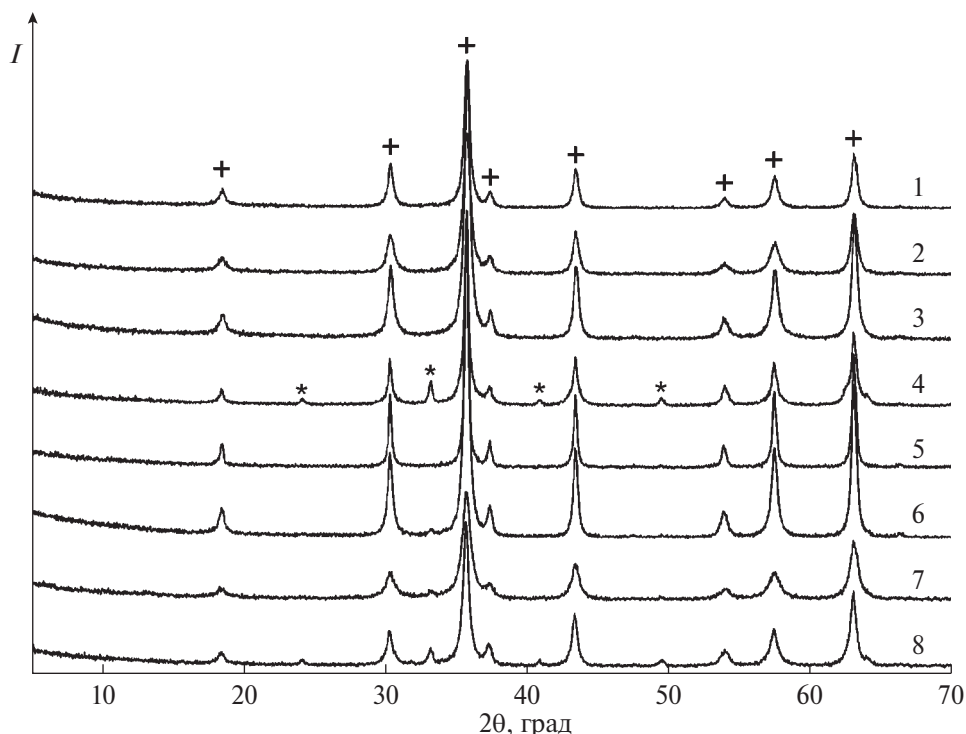


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных в опытах 1–8: + — NiFe_2O_4 , * — Fe_2O_3 .

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнений регрессии

Функция отклика	Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
$p, \%$	1.4	<u>92.3</u>	<u>−3.6</u>	<u>−4.1</u>	−0.6	<u>−3.5</u>	−1.2	<u>−1.7</u>	1.2
$d, \text{нм}$	1.0	<u>20.0</u>	−0.9	<u>−1.5</u>	0.8	<u>3.2</u>	−0.2	<u>−3.8</u>	<u>1.1</u>

Примечание. Подчеркнуты значимые коэффициенты.

$$p = 92.3 - 3.6 \times 1 - 4.1 \times 2 - 3.5 \times 4 - 1.7 \times 6, \quad (1)$$

$$d = 20.0 - 1.5 \times 2 + 3.2 \times 4 - 3.8 \times 6 + 1.1 \times 7. \quad (2)$$

В наибольшей степени на процесс осаждения влияют введение в систему пероксида водорода, пропускание воздуха и температура синтеза. Добавление H_2O_2 способствует образованию чистой фазы феррита никеля вследствие более полного окисления железа(II). Однако пропускание воздуха и повышенная температура (80°C) увеличивают содержание Fe_2O_3 (рис. 4). Увеличение длительности добавления щелочи в реакционную среду от 5 до 20 мин также способствует образованию гематита.

На размер частиц наибольшее влияние оказывают пропускание воздуха, добавление пероксида водорода, а также температура синтеза. Добавление H_2O_2 приводит к небольшому увеличению частиц, тогда как пропускание воздуха и понижение температуры, наоборот, снижают размер частиц.

Направленность и степень влияния некоторых факторов (добавление H_2O_2 и пропускание воздуха) для разных моделей различны, поэтому анализ по-

лученных данных проводили таким образом, чтобы выявить факторы, способствующие получению частиц чистого феррита с наименьшим размером. Оптимальными реакционными параметрами являются следующие: длительность добавления щелочи — 5 мин; $r = 2.4$; температура синтеза — 25°C ; $C(\text{NaOH}) = 1$ моль/л; добавление H_2O_2 , $C(\text{NiSO}_4, \text{FeSO}_4) = 0.4$ моль/л.

По данным рентгенофазового анализа, образец 9, полученный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (рис. 4, все рентгеновские рефлексы характерны для NiFe_2O_4), размер кристаллита, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера, составляет 13.6 ± 0.4 нм. Следует отметить, что каждая частица феррита никеля состоит из одного кристаллита.

Необходимо учитывать, что при определении размера частиц по рентгенографическим данным возможны погрешности, связанные как с используемым оборудованием (инструментальное уширение пиков, точность юстировки), так и со свой-

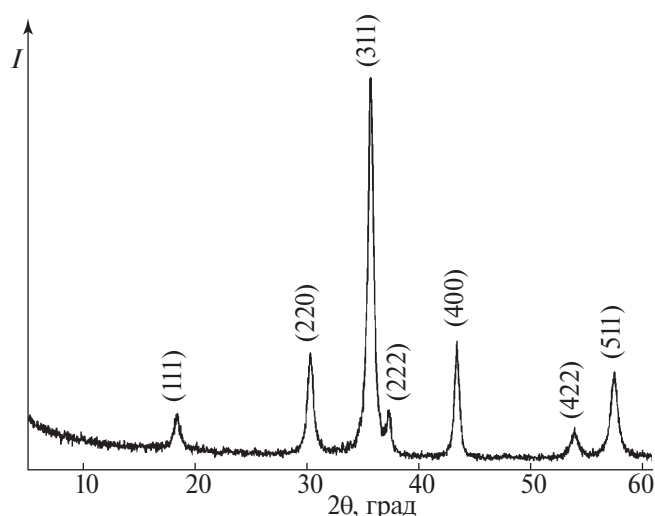


Рис. 4. Дифрактограмма образца 9, полученного в оптимальных условиях и прокаленного при 650°C.

ствами самого материала, например, дефекты кристаллической решетки тоже приводят к уширению рентгеновских пиков. Поэтому образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5а). Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА, средний размер частиц составил 15.9 ± 1.1 нм. Распределение частиц по размерам, рассчитанное по 467 частицам, представлено на рис. 5б.

Таблица 5. Состав и параметры ячейки композита

Параметр	NiFe ₂ O ₄	K1	K2	K3	K4	K5
$a(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$, Å	8.3570	8.3773	8.3916	8.3925	8.3917	8.3883
3σ	0.0010	0.0019	0.0011	0.0012	0.0014	0.0018
$\omega(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	—	91.4	93.1	72.5	50.4	37.7
$\omega(\text{ZnO})$	—	5.3	1.8	23.6	46.8	61.1
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	—	3.3	5.1	3.9	2.7	1.2

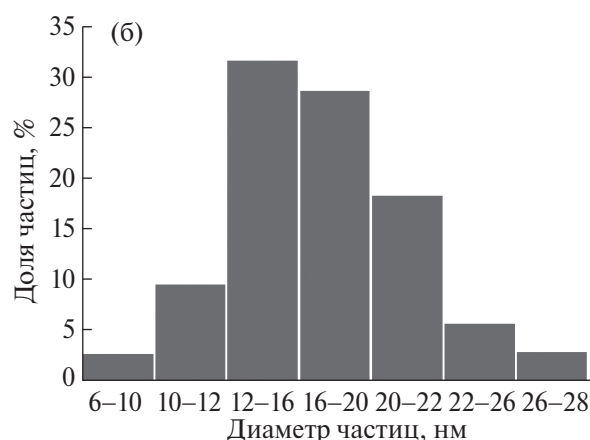
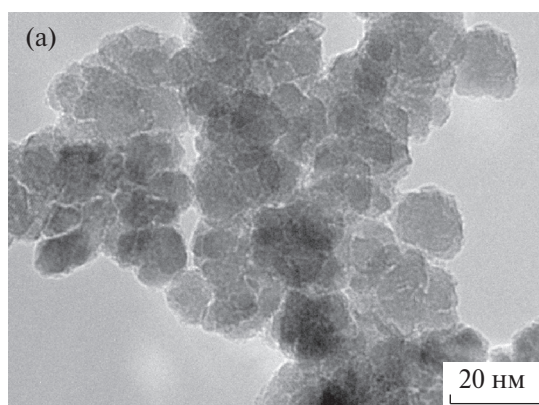


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ (а) и распределение по размерам (б) частиц образца 9, полученного в оптимальных условиях и прокаленного при 650°C.

Получение композита NiFe₂O₄/ZnO и изучение его фотокаталитической активности

Полученные в оптимальных условиях частицы были использованы для синтеза магнитных композитов NiFe₂O₄/ZnO. Смесь порошков феррита никеля ($d = 16$ нм) и оксида цинка ($d = 60-80$ нм) отжигали при 800°C. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рис. 6. На дифрактограмме присутствуют рентгеновские рефлексы, соответствующие фазам замещенного феррита $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS 77-9650) и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита.

Уточнение состава и параметров ячеек полученных материалов (программа Toras 3) показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку феррита никеля, замещая никель в октаэдрах MO_6 с образованием замещенного феррита $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0.74 нм) несколько больше радиуса никеля (0.69 нм) [40], внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению размеров его ячейки (табл. 5). На рис. 7 показано изменение параметра ячейки (a) феррита в зависимости от доли оксида цинка в составе композита. Видно, что увеличение молярной доли ZnO в составе композита более 0.36 не влияет на размер ячейки вследствие ограниченного замещения. Несмотря на большое содержание

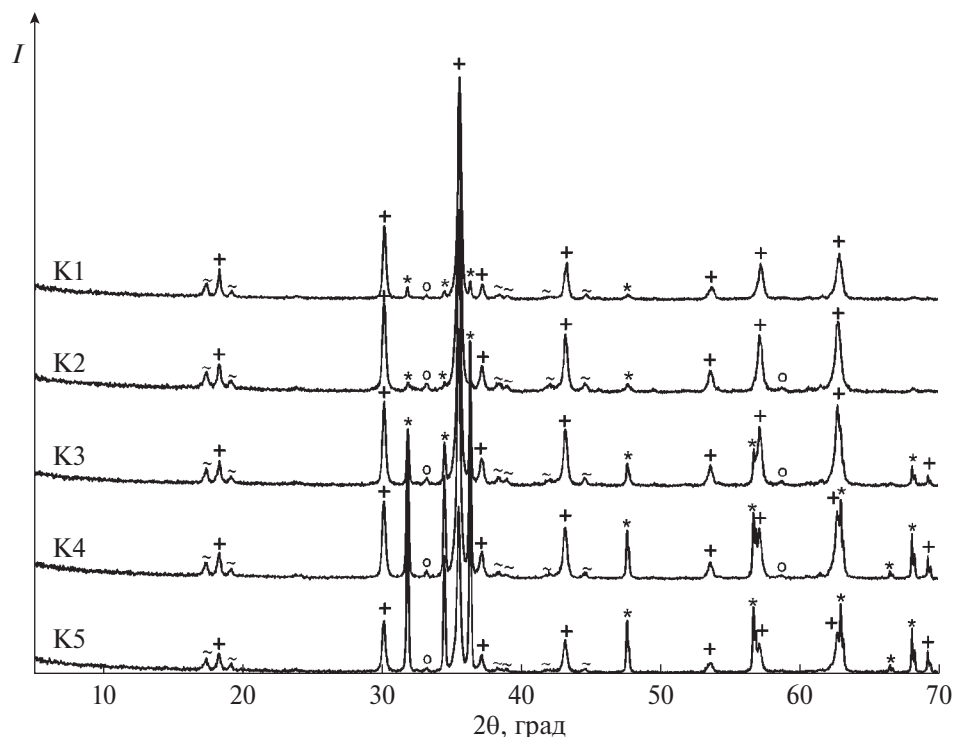


Рис. 6. Дифрактограммы композитов, полученных на основе NiFe_2O_4 и ZnO после обжига при 800°C : + – $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, * – ZnO , o – Fe_2O_3 , ~ – неидентифицируемые рентгеновские рефлексы.

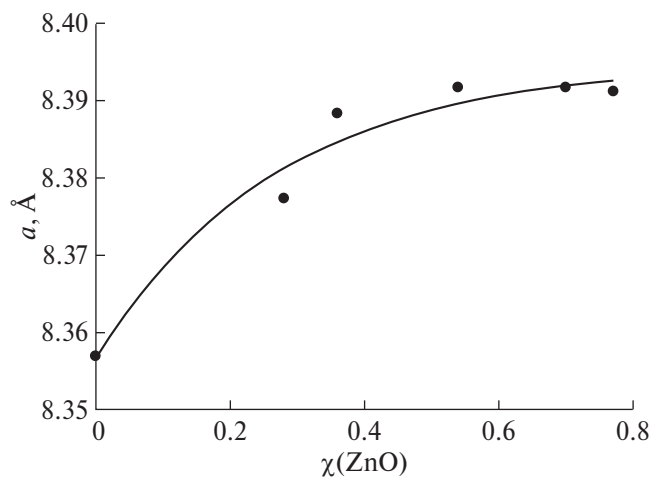


Рис. 7. Зависимость параметра решетки фазы со структурой шпинели от мольной доли ZnO в композитах на основе NiFe_2O_4 и ZnO .

оксида цинка в образцах K4 и K5, они, как и все остальные композиты, проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путем магнитной сепарации (в поле постоянного магнита).

Фотокаталитическую активность феррита никеля, цинка и композитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ исследовали на примере фотодеградации органического красителя кристаллического фиолетового. Изменение оптической плотности КФ в максимуме поглощения

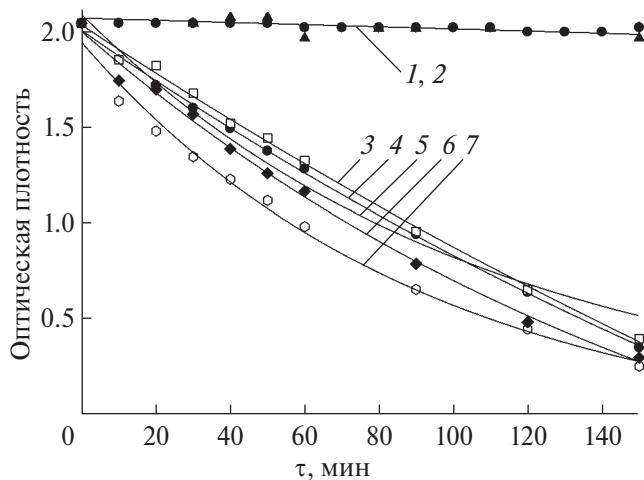


Рис. 8. Изменение оптической плотности раствора кристаллического фиолетового ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения: 1 – NiFe_2O_4 , 2 – ZnFe_2O_4 , 3 – образец K4, 4 – образец K3, 5 – образец K2, 6 – образец K5, 7 – образец K1.

(при длине волны 590 nm) в зависимости от длительности процесса фотокаталитического разложения для всех полученных образцов, а также чистофазных ферритов никеля и цинка приведено на рис. 8.

Ферриты никеля и цинка не показывают фотокаталитической активности в условиях эксперимента, это может быть связано с характерной для них быстрой электронно-дырочной рекомбинацией

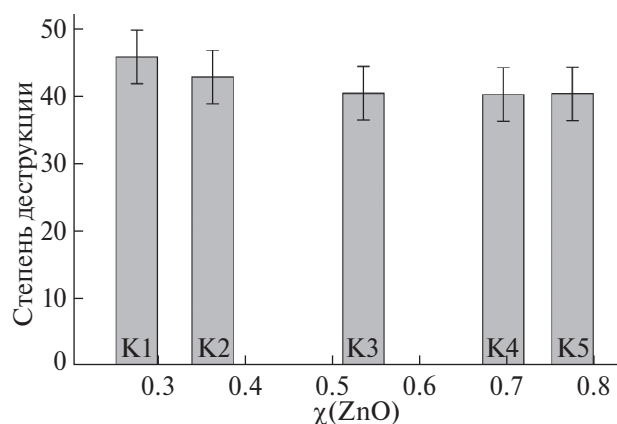


Рис. 9. Влияние состава фотокатализатора на степень деструкции кристаллического фиолетового (1 ч).

[41]. В случае композита вследствие электрохимического взаимодействия ZnO и NiFe_2O_4 и различия в энергиях связей $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ время жизни и перенос фотогенерированных носителей заряда заметно возрастают, что приводит к снижению количества рекомбинаций и увеличению ширины запрещенной зоны. Поглощение в более широкой области спектра способствует процессу разложения органических красителей [42].

Зависимость фотокаталитической активности ($\tau = 1$ ч) композита $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ от его состава представлена на рис. 9. Незначительное снижение степени деструкции при переходе от образца K1 к K2 можно объяснить уменьшением количества фазы оксида цинка в композите (от 5.3 до 1.8 мол. %) вследствие внедрения ионов цинка в структуру феррита (табл. 5). Дальнейший рост содержания оксида цинка до 61.1 мол. % в пределах ошибки не сказывается на степени деструкции кристаллического фиолетового. При этом при использовании чистого оксида цинка за 1 ч в условиях эксперимента краситель разлагается на 80%. Мы предполагаем, что отсутствие зависимости каталитической активности композитов $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ от содержания в них ZnO (1.8–61.1 мол. %) может быть связано с изменением поверхностных свойств гибридного материала в ходе его прокаливания и требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения наночастиц феррита никеля применен метод щелочного соосаждения ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} , предотвращающий нарушение стехиометрии прекурсора вследствие осаждения катионов с сопоставимой скоростью и глубиной за счет близких значений ПР гидроксидов железа(II) и никеля(II). Методом математического планирования и обра-

ботки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия, в которых получены сферические частицы феррита никеля размером 15.9 ± 1.1 нм.

На основе синтезированных наночастиц NiFe_2O_4 и ZnO получены магнитные композитные материалы различного состава. Показано, что они могут быть применены в качестве легко отделяемого магнитного фотокатализатора для разложения широко используемого синтетического красителя кристаллического фиолетового.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
3. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы. М.: Высш. шк., 1986. 256 с.
4. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S. et al. // Composites Part B. 2019. V. 176. P. 107158. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107158>
5. An P., Zuo F., Li X. et al. // Nano. 2013. V. 8. № 6. P.1350061-1. <https://doi.org/10.1142/S1793292013500616>
6. Iqbal A., Haq A. ul, Cerron-Calle G.A. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 806. <https://doi.org/10.3390/catal11070806>
7. Shokri A. // Environ. Chall. 2021. V. 5. P. 100332. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100332>
8. Arumugham N., Mariappan A., Eswaran J. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 8. P. 100156. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100156>
9. Peymanfar R., Ramezanalizadeh H. // Optik. 2018. V. 169. P. 424. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.072>
10. Yang H., Zhang X., Weiqin A., Guangzhou Q. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 6. P. 833.
11. Azizi A., Sadrnezhad S.K. // Ceram. Int. 2010. V. 36. № 7. P. 2241. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.004>

12. *Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 37. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
13. *Лисневская И.В., Боброва И.А., Петрова А.В., Лупейко Т.Г.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. С. 474.
14. *Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A. et al.* // Mater. Res. Bull. 2011. № 46. P. 2208.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.010>
15. *Mana R., Raguram T., Rajni K.S.* // Mater. Today: Proc. 2019. № 18. P. 1753.
16. *Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Белоусова О.В.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1172.
17. *Hernandez P.T., Kuznetsov M.V., Morozov I.G., Parkin I.P.* // Mater. Sci. Eng., B. 2019. № 244. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.003>
18. *Shafi K., Koltypin Y., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 33. P. 6409.
19. *Fang J., Shama N., Tung L.D.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 7483.
20. *Rodriguez-Rodriguez A.A., Moreno-Trejo M.B., Melendez-Zaragoza M.J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 30. P. 12421.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.183>
21. *Елизеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
22. *Udhayaa P.A., Bessy T.C., Meena M.* // Mater. Today: Proceedings. 2019. V. 8. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.096>
23. *Mapossa A.B., Dantas J., Silva M.R.* // Arabian J. Chem. 2019. V. 30. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.09.003>
24. *Jifeng Q., Tinghua Ch., Shi L. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2019. V. 30. P. 1198.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.01.021>
25. *Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A.I., Schacht-Hernandez P. et al.* // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.012>
26. *Zhang S., Jiang W., Li Y. et al.* // Sens. Actuators, B. 2019. V. 291. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.090>
27. *Chen D.H., He X.R.* // Mater. Res. Bull. 2001. № 36. P. 1369.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1)
28. *Hassan A., Khan M.A., Shahid M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 393. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.033>
29. *Velmurugan K., Venkatachalapathy V.S.K., Sendhilnathan S.* // Mater. Res. 2010. V. 13. P. 299.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300005>
30. *Gadkari A.B., Shinde T.J., Vasambekar P.N.* // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2010. V. 21. P. 96.
<https://doi.org/10.1007/s10854-009-9875-6>
31. *Maaz K., Karim S., Mumtaz A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. № 321. P. 1838.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.098>
32. *Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2018. № 2. С. 38.
33. *Сайкова С.В., Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Самойло А.С.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 287.
34. *Chen C.C., Liao H.J., Cheng C.Y. et al.* // Biotechnol. Lett. 2007. V. 29. P. 391.
<https://doi.org/10.1007/s10529-006-9265-6>
35. *Chen K.C., Wu J-Y., Huang C-C. et al.* // J. Biotechnol. 2003. V. 101. P. 241.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00362-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00362-0)
36. *Cho B.P., Yang T., Blankenship L.R. et al.* // Chem. Res. Toxicol. 2003. V. 16. P. 285.
<https://doi.org/10.1021/tx0256679>
37. *Saykova D., Saikova S., Mikhlin Yu. et al.* // Metals. 2020. V. 10. № 1. P. 1075.
<https://doi.org/10.3390/met10081075>
38. *Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 280 с.
39. *Сайкова С.В., Немкова Д.И., Пикурова Е.В., Самойло А.С.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1011.
40. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. CRC Press, 2017. 2560 p.
41. *Yusmar A., Armitasari L., Suharyadi E.* // Mater. Today: proceedings. 2018. V. 5. P. 14955.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.037>
42. *Sharifi I.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 15. P. 2397. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.008>

OPTIMISATION OF NICKEL FERRITE PRODUCTION CONDITIONS FOR THE PREPARATION OF MAGNETIC COMPOSITE PHOTOCATALYSTS

D. I. Nemkova^{a,*}, S. V. Saikova^{a,b}, A. E. Krolikov^a, E. V. Pikurova^{a,b}, A. S. Samoilo^a

^a*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

^b*Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center),
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^{*}*e-mail: diana.saykova@mail.ru*

Ferrites of non-ferrous metals are promising magnetic catalysts that can be easily separated from the reaction mixture after use by applying a magnetic field. However, these materials have a fast electron-hole relaxation time, which reduces their activity in photoreactions. This problem is overcome by creating hybrid nanostructures based on ferrites, for example with zinc oxides. The catalytic activity of such structures depends highly on the method of their synthesis. In this work, the alkaline co-precipitation of Fe^{2+} and Ni^{2+} ions, which have similar values for hydroxides, was used to obtain stoichiometric and homogeneous nickel ferrite precursors. The influence of the reaction parameters on the purity of the nickel ferrite phase and the size of the particles was studied using the experimental design technique. Spherical nanoparticles 15.9 ± 1.1 nm in diameter were produced under the optimal conditions identified. Based on the obtained material, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ magnetic composites of different quantitative compositions were prepared. The photocatalytic activity of the hybrid structures was demonstrated by photodegradation of crystal violet dye.

Keywords: ferrite, zinc oxide, magnetic composites, photocatalysis, alkaline co-precipitation

УДК 546

О НАУЧНОМ НАСЛЕДИИ В. П. ДАНИЛОВА

© 2024 г. Е. А. Фролова^a, И. А. Кириленко^a, Д. Ф. Кондаков^{a, *}

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

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

Поступила в редакцию 01.03.2024 г. После доработки 01.03.2024 г. Принята к публикации 06.03.2024 г.

25 февраля 2024 г. на 92-м году жизни после тяжелой непродолжительной болезни ушел из жизни один из старейших сотрудников ИОНХ РАН заслуженный деятель науки РФ д.х.н. профессор Вячеслав Петрович Данилов.

Вячеслав Петрович поступил в ИОНХ АН СССР 2 января 1956 г. на должность старшего лаборанта и прошел путь до заведующего лабораторией и главного научного сотрудника.

Научная деятельность В.П. Данилова многогранна и охватывает такие направления, как химия и технология природных солей, химия гидроксосолей двух- и трехвалентных металлов, физико-химический анализ водносолевых систем.

Вячеслав Петрович всегда стремился находить в фундаментальных исследованиях путь к их практическому применению. В.П. Даниловым были разработаны физико-химические основы применения сульфатов и гидроксосульфатов металлов в качестве добавок в цемент, регулирующих скорость гидратации и повышающих прочность; низкотемпературный способ синтеза оксидных катализаторов окислительного дегидрирования органических соединений; противогололедные реагенты на основе исследования фазовых равновесий в ряде двойных, тройных и четверных водносолевых систем, включающих нитраты, ацетаты и формиаты натрия, калия, магния, кальция и аммония, спирты [1–10].

Особо следует отметить предложенные Вячеславом Петровичем количественные критерии оценки эффективности противогололедных реагентов, которые позволяют объективно сравнивать между собой разрабатываемые противогололедные композиции, а также контролировать качество реагентов, выпускаемых промышленностью [7]. Данные критерии в 2015 г. введены в Государственный стандарт, регламентирующий технические требования на противогололедные материалы. Авторы настоящей статьи предлагают называть данные количественные показатели критериями Данилова.

Результаты научных работ В.П. Данилова отражены в двухстах научных публикаций, во многих патентах и авторских свидетельствах, неоднократно докладывались на крупнейших международных и отечественных научных форумах.

Вячеслав Петрович навсегда останется в нашей памяти замечательным человеком, трудолюбивым и принципиальным, добрым и отзывчивым, деликатным и доброжелательным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Кириленко И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600494>
2. Kirilenko I.A., Demina L.I., Danilov V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1731. <https://doi.org/10.1134/s0036023622700073>
3. Frolova E.A., Kondakov D.F., Danilov V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1298. <https://doi.org/10.1134/s0036023622080113>
4. Frolova E.A., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B., Danilov V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040112>
5. Kirilenko I.A., Danilov V.P., Efimenko I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 989. <https://doi.org/10.1134/S003602362006008X>
6. Kirilenko I.A., Danilov V.P., Demina L.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1282. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100073>
7. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090067>
8. Krasnobaeva O.N., Nosova T.A., Elizarova T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1010. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080060>
9. Lyashchenko A.K., Tarakanova E.G., Frolova E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 924. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070118>
10. Nosova T.A., Kondakov D.F., Danilov V.P., Belomestnykh I.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1419. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110098>

ABOUT THE SCIENTIFIC HERITAGE OF V. P. DANILOV

E. A. Frolova^a, I. A. Kirilenko^a, D. F. Kondakov^{a, *}

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

*email: kdf@igic.ras.ru