

Том 68, Номер 8

ISSN 0044-457X

Август 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 8, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Синтез твердых растворов фторида бария с фторидами редкоземельных элементов и исследование ап-конверсионных свойств
А. А. Волчек, С. В. Кузнецов 1005
- Применение анионообменного осаждения для получения нанопорошка феррита никеля, модифицированного плазмонными частицами
С. В. Сайкова, Д. И. Немкова, Е. В. Пикурова, А. С. Самойло 1011
- Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность композита бентонит-оксид железа
О. В. Алексеева, Д. Н. Смирнова, А. В. Носков, О. Ю. Кузнецов, М. А. Кириленко, А. В. Агафонов 1021
- Синтез и люминесцентные свойства многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных ионами Cr^{3+}
Н. М. Хайдуков, К. С. Никонов, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов 1030
- Получение силикофосфатов NASICON состава $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ пиролизом раствора в расплаве
Д. Н. Грищенко, М. А. Медков 1042

Координационные соединения

- Синтез, структура и спектральные свойства окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его комплексов с Cu(II), Ni(II)
А. И. Русанов, Н. В. Чижова, А. Е. Лихонина, Н. Ж. Мамардашвили 1050
- Протолитические и комплексообразующие свойства изомерных N-(пиридилэтил)тауринов
Г. П. Жарков, О. В. Филимонова, Ю. С. Петрова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина 1059
- Комплекс цинка(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой: синтез, строение, токсичность и накопление в клетках HeLa
И. С. Иванова, Г. С. Цебрикова, А. Б. Илюхин, В. П. Соловьев, М. А. Лапшина, Ю. И. Рогачева, Е. Н. Пятова, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе 1066

Теоретическая неорганическая химия

- Начальные стадии формирования надмолекулярной структуры оксидов Ca и Mg
Р. А. Сакович, А. Ю. Шаулов 1077

Физико-химический анализ неорганических систем

- Оптимизация состава жидких комплексных удобрений с помощью фазовых диаграмм поликомпонентных систем
О. С. Кудряшова, Н. С. Кистанова, А. М. Елохов 1083
- Коррекция компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы системы LiCl–PrCl₃–KCl по термограммам
В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая, В. И. Луцык, М. Д. Парфенова, В. Д. Балданов 1090
- Взаимная система $6Ag_2Se + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeSe_6$
А. Дж. Амирасланова, А. Т. Мамедова, С. З. Имамалиева, И. Дж. Алвердиев, Ю. А. Юсиров, М. Б. Бабанлы 1099

Неорганические материалы и наноматериалы

Взаимодействие SiC с оксидной композицией $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

*М. Г. Фролова, А. С. Лысенков, С. Н. Первислов, Н. В. Петракова,
К. А. Ким, М. А. Севостьянов, А. Ю. Иванников, М. Д. Мельников, Ю. Ф. Каргин*

1111

Оптические свойства фторцирконатных стекол, легированных ионами хрома

*С. Х. Батыгов, М. Н. Бреховских, Л. В. Моисеева, В. В. Винокурова,
Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов*

1119

Анти- и прооксидантные свойства наночастиц диоксида церия,
функционализированных галловой кислотой

*М. М. Созарукова, Е. В. Проскурнина, И. В. Михеев,
Л. А. Полевой, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов*

1126

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+539.26

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДА БАРИЯ С ФТОРИДАМИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
АП-КОНВЕРСИОННЫХ СВОЙСТВ

© 2023 г. А. А. Волчек^а, *, С. В. Кузнецов^а

^аБрянский государственный университет им. академика
И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241023 Россия

*e-mail: angelina.vol4ek@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы на основе фторида бария, легированного ионами редкоземельных элементов. По данным рентгенофазового анализа, полученные образцы имеют однофазную структуру флюорита. Увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к уменьшению объема кристаллической структуры. При облучении лазером 980 нм (мощность излучения 1.2 Вт/см²) наблюдается люминесценция в видимой области спектра. Наличие иона Yb³⁺ в качестве сенсibilизатора увеличивает интенсивность люминесценции для фторидов бария, легированных ионами Er³⁺. Включение во фторид бария, легированный ионом Er³⁺, ионов Tm³⁺ приводит к уменьшению общей интенсивности излучения и доминированию люминесценции в красной области спектра. Для образцов определены координаты цвета, вычисленные по данным фотолюминесценции по стандарту CIE 31. Полученные материалы заданного состава способны преобразовывать инфракрасное излучение в свет видимого диапазона.

Ключевые слова: фторид бария, фториды редкоземельных элементов, люминофоры, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X22602371, **EDN:** MZCUSK

ВВЕДЕНИЕ

Ап-конверсионная люминесценция является нелинейным оптическим процессом преобразования длинноволнового возбуждающего излучения в коротковолновое за счет механизмов суммирования энергии [1]. Отличительной особенностью процесса ап-конверсии является передача энергии через метастабильные промежуточные энергетические уровни, используемые в качестве резервуара для хранения энергии возбуждения [2]. Хотя процесс ап-конверсионного преобразования был открыт еще в 60-х годах прошлого века [3], по-прежнему остается актуальным вопрос поиска эффективных ап-конверсионных материалов, способных преобразовывать возбуждающее излучение ближнего инфракрасного (БИК) диапазона в видимый диапазон электромагнитных волн [4]. Матрица, в которую вводятся редкоземельные ионы, играет важную роль в процессах передачи и преобразования БИК, поскольку эффективность передачи и спектр люминесценции зависит от ее характеристик [5]. Для люминофоров эффективнее использовать матрицы с низкими значениями энергии фононов. Это позволяет избежать процессов потери энергии по механизмам многофононной

релаксации. Наилучшими матрицами для передачи энергии по показателям фоновых колебаний являются галогениды [6, 7]: иодиды (~144 см⁻¹), бромиды (~172 см⁻¹), хлориды (~260 см⁻¹), фториды (BaF₂, ~319 см⁻¹) и оксиды [8, 9], такие как Y₂O₃ (~600 см⁻¹). Галогениды являются идеальными люминесцентными носителями с точки зрения энергии фононов, но главным недостатком тяжелых галогенидов является высокая гигроскопичность. Оксиды обладают высокой химической стабильностью, но у них относительно высокая энергия фононов. Фториды обладают как низкой энергией фононов, так и относительно хорошей стабильностью, поэтому часто используются в качестве материалов-носителей ап-конверсионных материалов [10, 11]. Люминофоры на основе фторидов щелочноземельных металлов могут быть использованы как эффективные преобразователи инфракрасного излучения [12].

В зависимости от природы легирующей добавки и ее концентрации изменяется спектр люминесценции [7, 13]. Для БИК ап-конверсионных преобразований чаще всего используют ионы Er³⁺, Tm³⁺, Eu³⁺ [2]. Как показано в работе [4], ионы

Er^{3+} , Tm^{3+} и Eu^{3+} имеют разветвленную сеть уровней энергии, соответствующую их метастабильным состояниям, поэтому они могут выступать в качестве эффективных преобразователей длинноволнового возбуждающего излучения в видимую область спектра. Согласно [14], ион Yb^{3+} имеет один метастабильный уровень и характеризуется большим поперечным сечением поглощения ($11.7 \times 10^{-21} \text{ см}^2$) в области 980 нм. Поскольку метастабильный уровень энергии ${}^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} совпадает с уровнем ${}^4\text{I}_{11/2}$ иона Er^{3+} , система, легированная парой $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$, имеет большую эффективность преобразования полученной энергии в видимую область спектра.

Для получения твердых растворов фторидов щелочных и щелочноземельных металлов в зависимости от требуемого конечного вида люминофора используют различные методы синтеза: гидро- или сольвотермальный [12, 15], из расплава [16] и высокотемпературное спекание в твердой фазе [17, 18].

Метод получения твердых растворов на основе фторида бария, легированного редкоземельными ионами из водных растворов, не подходит для получения стехиометрического состава, поскольку в процессе соосаждения образуется двухфазный осадок в диапазоне концентраций 1–25 мол. % [19] и фтористый барий с небольшим количеством редкоземельного элемента (РЗЭ), который осаждается после основной фазы. Это объясняется различной растворимостью фтористого бария и фторидов РЗЭ.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения твердых растворов на основе фторида бария, легированных фторидами РЗЭ, в широком диапазоне концентраций, твердофазным методом, а также исследование их люминесцентных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза

Чистые фториды BaF_2 , EuF_3 , ErF_3 , TmF_3 , YbF_3 получали из BaCO_3 квалификации “х. ч.” и Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 (99.99%) растворением в HCl марки “ос. ч. 20–4”. К хлоридному раствору при постоянном перемешивании приливали плавиковую кислоту (массовая доля 40%, х. ч.) в десятикратном избытке. Осадок отмывали методом декантации шесть раз с добавлением HF для предотвращения гидролиза. Отсутствие ионов Cl^- контролировали по реакции с раствором AgNO_3 .

Осадок отделяли центрифугированием (8000 об/мин) и сушили в вакуумном эксикаторе над твердой щелочью для удаления избыточной влаги и HF .

Следы воды удаляли нагреванием в никелевом тигле под вакуумом (10 мм рт. ст.) со скоростью 7 град/мин в течение 120 мин. Обезвоженный образец перетирали в агатовой ступке и хранили в запаянной ампуле в атмосфере аргона.

Методика спекания

Стехиометрические количества фторидов бария и редкоземельного элемента перетирали и помещали в кварцевую ампулу (поверхность предварительно графитизировали) для изоляции от паров воды и кислорода. Ампулу заполняли инертным газом Ar и нагревали в индукционной печи с графитовым тиглем. Контроль температуры осуществляли высокотемпературным пирометром DT-8867H. Процесс нагрева проводили в несколько этапов:

1. выдерживание в индукционной печи при 200°C в течение 10 мин;
2. повышение температуры на 100°C каждые 10 мин до 900°C ;
3. выдержка при 900°C в течение 20 мин.

Образец охлаждали на воздухе, затем извлекали из ампулы и перетирали в агатовой ступке.

Процесс спекания проводили два раза для достижения гомогенности твердого раствора.

Методика проведения и измерения рентгеновских дифракционных спектров

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили на универсальном рентгеновском спектрометре СУР-01 РЕНОМ в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$. Образец полученного твердого раствора в виде тонкого порошка запрессовывали в кювету. Условия снятия спектра: напряжение 30 кВ, сила тока 4.8 мА, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0.03° , время экспозиции 1 с.

Расшифровку полученных рентгенограмм осуществляли в программе Match с использованием открытой базы спектров ISTM.

Методика проведения и измерения люминесцентных спектров

Для исследования ап-конверсионной люминесценции использовали прибор Флюорат-02 “Панорама”, включающий волоконно-оптическую приставку ВОЛОС-Рb-Эксклюзив. Настройка измерения: чувствительность ФЭУ средняя, усреднение 0.1 с. Возбуждение ап-конверсионной люминесценции осуществляли лазером с длиной волны $980 \pm 5 \text{ нм}$ и мощностью 1.2 Вт/см^2 . Между возбуждающим лазером и оптоволоконным углом 90° (относительно образца угол падения 45° , угол измерения излучения 45°).

Толщина слоя порошка составляла $\sim 1 \text{ мм}$. Образец предварительно прессовали при нагрузке в 10 т.

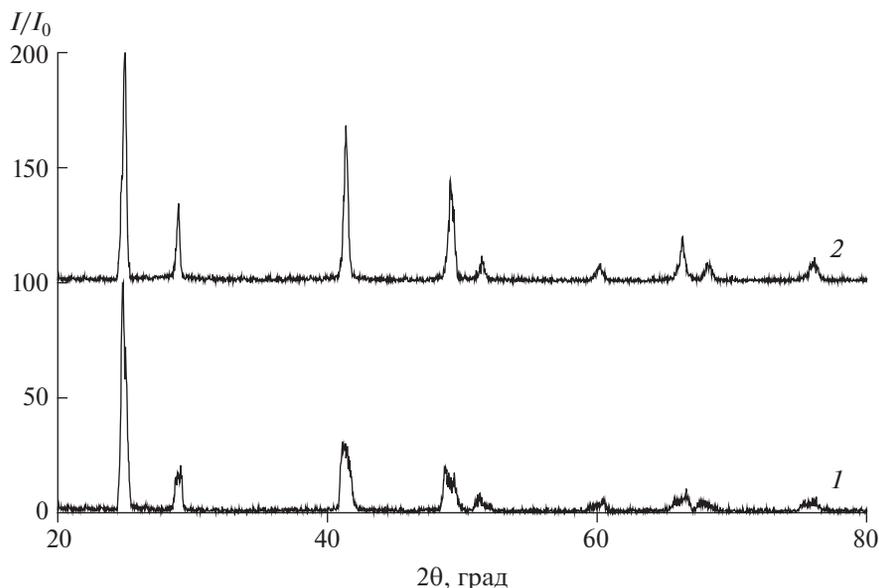


Рис. 1. Дифрактограммы твердого раствора состава 90% BaF₂–10% ErF₃: 1 – первое спекание, 2 – второе спекание.

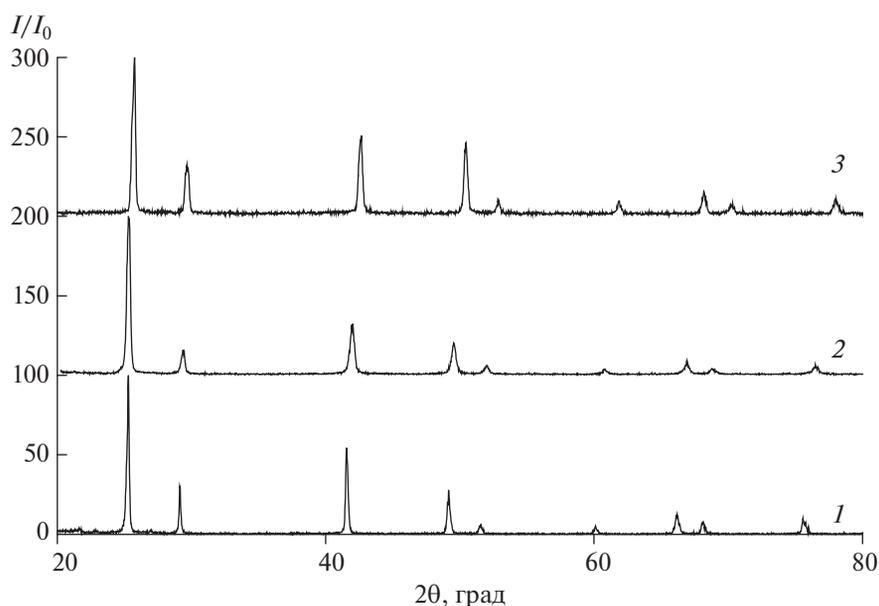


Рис. 2. Дифрактограммы твердого раствора состава (100–*x*)BaF₂–*x*ErF₃, *x* = 2, 13, 30%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образца 90% BaF₂–10% ErF₃ после термической обработки представлены на рис. 1. Анализ показывает, что при первом процессе спекания образуются твердые растворы со структурой флюорита на основе матрицы BaF₂. После второго процесса спекания система является однородной структурой флюорита без посторонних фаз и искажений.

На рис. 2 приведены дифрактограммы твердых растворов на основе фторида бария с различным замещением бария на эрбий. Синтезированные твердые растворы имеют кристаллическую структуру флюорита.

Дифрактограммы твердых растворов на основе фторида бария с различными замещениями бария на фториды РЗЭ представлены на рис. 3. Все полученные системы имеют однофазовую однородную структуру флюорита без искажения кристаллической структуры. При увеличении концен-

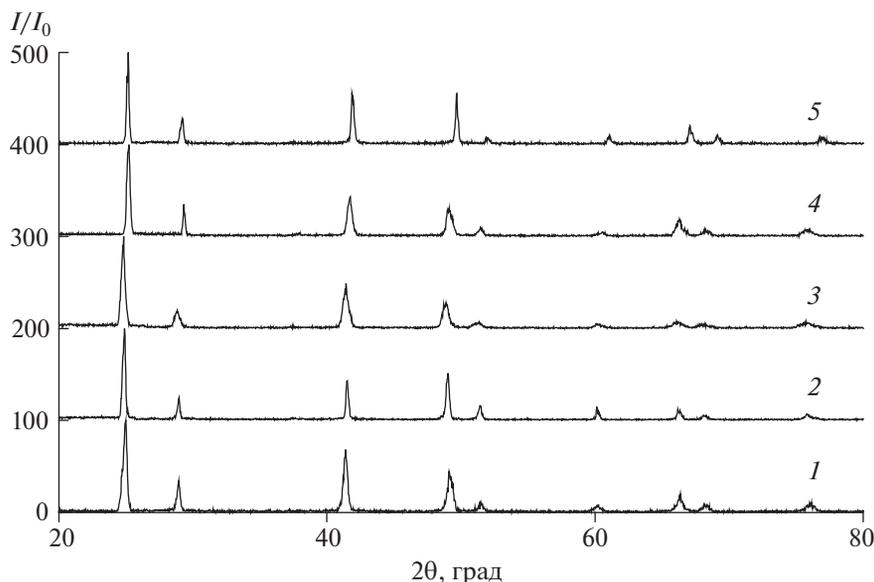


Рис. 3. Дифрактограммы твердого раствора $\text{BaF}_2\text{-RF}_3$ состава с различным молярным соотношением компонентов: 1 – 90% BaF_2 –10% ErF_3 ; 2 – 90% BaF_2 –5% ErF_3 –5% YbF_3 ; 3 – 90% BaF_2 –6% YbF_3 –4% EuF_3 ; 4 – 90% BaF_2 –5% ErF_3 –5% TmF_3 ; 5 – 80% BaF_2 –16% YbF_3 –4% EuF_3 .

трации наблюдается относительное уширение и смещение пиков в область дальних углов на дифрактограмм. Смещение в область дальних углов происходит за счет встраивания в решетку фторида бария ионов РЗЭ с меньшим ионным радиусом.

Параметры твердых растворов в кубической решетке определяли по формуле $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$, межплоскостные расстояния d – по формуле Вульфа–Брэгга: $d_{hkl} = n\lambda / (2\sin\theta)$. С увеличением концентрации фторидов лантаноидов кристаллическая решетка фторида бария сужается (табл. 1).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры

Состав вещества, мол. %	Параметр a , Å	Объем, Å ³
BaF_2	6.1911(9)	237.31(34)
98% BaF_2 –2% ErF_3	6.1591(3)	233.64(57)
90% BaF_2 –6% YbF_3 –4% EuF_3	6.1504(9)	232.66(48)
90% BaF_2 –5% YbF_3 –5% ErF_3	6.1395(9)	231.43(01)
90% BaF_2 –5% ErF_3 –5% TmF_3	6.1191(3)	229.12(36)
90% BaF_2 –10% ErF_3	6.1321(3)	230.58(70)
87% BaF_2 –13% ErF_3	6.1164(0)	228.81(69)
80% BaF_2 –16% YbF_3 –4% EuF_3	6.0656(2)	223.16(43)
70% BaF_2 –30% ErF_3	5.9953(8)	215.50(14)

Ап-конверсионные спектры при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм.

На рис. 4 показаны спектры ап-конверсионной люминесценции образцов при возбуждении диодным лазером с длиной волны 980 нм при комнатной температуре.

Образец состава 90% BaF_2 –5% ErF_3 –5% YbF_3 имеет самое эффективное преобразование энергии в видимую область за счет включения в состав YbF_3 , который обладает большим показателем сечения в области 980 нм. При возбуждении квант длинноволнового излучения поглощается ионом Yb^{3+} и переходит из основного энергетического уровня $^2\text{F}_{7/2}$ в метастабильное состояние $^2\text{F}_{5/2}$ [20, 21]. Далее происходит перенос энергии с уровня $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} на метастабильный уровень $^4\text{I}_{11/2}$ иона Er^{3+} . Параллельно происходит процесс возбуждения иона Er^{3+} : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Для возникновения люминесценции в видимой области спектра необходима передача энергии от возбужденного уровня $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) на верхние энергетические уровни с последующим излучением. Слабая полоса синего излучения при 408 нм связана с электронным переходом $\text{Er}^{3+} \ ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, зеленое излучение при 520 и 548 нм – с переходами $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ соответственно, красное излучение при 660 нм отвечает переходу между уровнями $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, широкие полосы пика в области 800 нм характеризуют переход $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

При ап-конверсионном излучении в зеленую и красную области возможно несколько механиз-

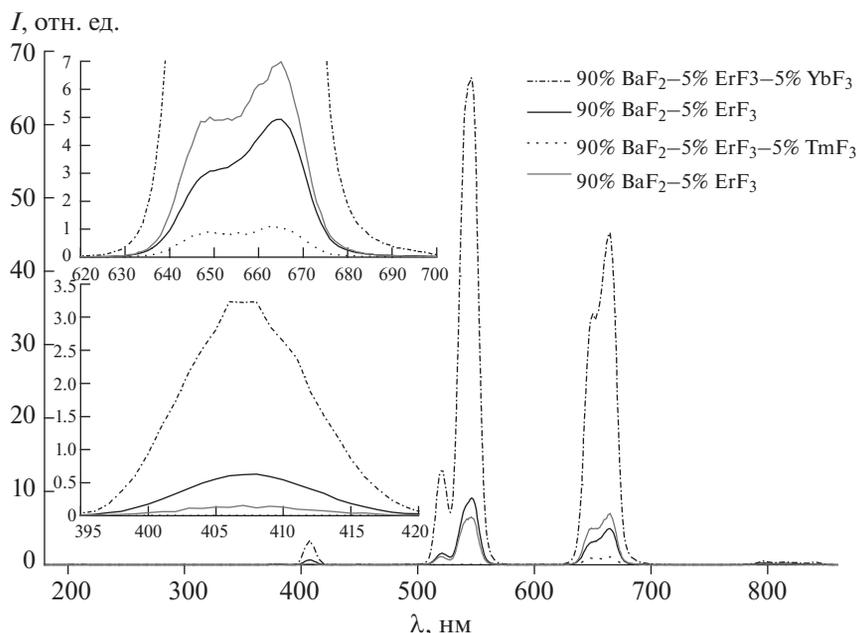


Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции $(100-x)\text{BaF}_2-x\text{ErF}_3$, $x = 5, 10$; 90% $\text{BaF}_2-5\% \text{ErF}_3-5\% \text{YbF}_3$, 90% $\text{BaF}_2-5\% \text{ErF}_3-5\% \text{TmF}_3$.

мов передачи энергии: передача от возбужденного уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) на возбужденный уровень ${}^2\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}): ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$; перекрестная передача с двух возбужденных уровней ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ и дополнительное возбуждение уровня ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ лазером: ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{фотон}(980 \text{ нм}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. За счет короткого времени жизни электрона на уровне ${}^4\text{F}_{7/2}$ иона Er^{3+} происходит безызлучательная передача энергии на уровень ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$. С данных энергетических уровней происходит излучение в зеленой области при 520 нм (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 548 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). С уровня ${}^4\text{S}_{3/2}$ также происходит процесс безызлучательной передачи энергии на уровень ${}^4\text{F}_{9/2}$ с последующим излучением в красной области спектра.

Для твердых растворов 90% $\text{BaF}_2-10\% \text{ErF}_3$ и 95% $\text{BaF}_2-5\% \text{ErF}_3$ спектр ап-конверсионной люминесценции схож со спектром твердого раствора, содержащего ионы Yb^{3+} . Эффективное сечение для иона Er^{3+} на несколько порядков ниже, чем для Yb^{3+} [7], и передача энергии менее эффективна. При возбуждении лазерным источником иона Er^{3+} осуществляется переход энергии ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ с последующими процессами передачи энергии между ионами Er^{3+} : перекрестная передача с двух возбужденных уровней ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) - {}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$,

непосредственное возбуждение уровня ${}^2\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) лазером: ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{фотон}(980 \text{ нм}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. Интенсивность свечения образцов, легированных ионами Er^{3+} , излучающего в зеленой области спектра, выше для образца с большим процентным содержанием эрбия. Соотношение зеленого и красного излучения в 95% $\text{BaF}_2-5\% \text{ErF}_3$ составляет 1 : 1, в 90% $\text{BaF}_2-10\% \text{ErF}_3$ — 1.8 : 1.

Для образца состава 90% $\text{BaF}_2-5\% \text{ErF}_3-5\% \text{TmF}_3$ наблюдается слабая полоса излучения при 640–670 нм в красной области спектра, характерная для ионов Tm^{3+} (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) и Er^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), и широкие полосы пика при 800 нм для Tm^{3+} (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) и Er^{3+} (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Поскольку для процесса возникновения излучения, характерного для иона Tm^{3+} , необходима заселенность верхних энергетических уровней Er^{3+} [22], а сам ион не способен поглощать энергию в 980 нм, заселенность уровня ${}^1\text{G}_4$ осуществляется посредством передачи энергии от иона Er^{3+} через энергетический уровень ${}^2\text{H}_{9/2}$ или уровни ${}^4\text{F}_{3/2-5/2}$ с последующей безызлучательной релаксацией в ионе Tm^{3+} на уровни ${}^3\text{F}_{2-3}$ и испускание излучения в красной области 640–670 нм. Возможна релаксация на уровень ${}^3\text{H}_4$ с излучением в БИК-области (790–810 нм), а также процесс переброса энергии с уровня ${}^3\text{H}_4$ иона Tm^{3+} на уровень ${}^4\text{I}_{9/2}$ иона Er^{3+} с последующим излучением в БИК-области (800–815 нм).

Важной характеристикой излучения люминофоров являются координаты цветности, вычис-

ленные по данным фотолюминесценции по стандарту CIE 31: 90% BaF₂–5% ErF₃–5% YbF₃ (0.284, 0.691); 95% BaF₂–5% ErF₃ (0.436, 0.555); 90% BaF₂–10% ErF₃ (0.377, 0.608); 90% BaF₂–5% ErF₃–5% TmF₃ (0.701, 0.259).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы заданного состава на основе фторида бария, легированного ионами РЗЭ. По данным рентгенофазового анализа, все образцы после первого спекания являются твердыми растворами с дефектами в кристаллической решетке. После второго спекания система имеет однофазную однородную структуру флюорита. Облучение лазером ($\lambda = 980 \pm 5$ нм) с мощностью возбуждающего излучения 1.2 Вт/см² приводит к появлению люминесценции в видимой области спектра. Наличие иона Yb³⁺ в качестве сенсibilизатора увеличивает интенсивность люминесценции для фторидов бария, легированных Er³⁺. Включение во фторид бария легированных ионом Er³⁺ ионов Tm³⁺ приводит к уменьшению общей интенсивности излучения и доминированию красной люминесценции. Зеленая люминесценция эрбия практически полностью отсутствует.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Auzel F.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
2. *Marti'n-Rodri'guez R., Valiente R., Polizzi S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 28. P. 12195. <https://doi.org/10.1021/jp901711g>
3. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 3. С. 494.
4. *Emory M. Chan.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1653. <https://doi.org/10.1039/C4CS00205A>
5. *Madirov E.I., Konyushkin V.A., Nakladov A.N. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493. <https://doi.org/10.1039/d1tc00104c>
6. *Saleta Reig D., Grauel B., Konyushkin V.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4093. <https://doi.org/10.1039/C9TC06591A>
7. *Раджабов Е.А., Шендрюк Р.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 11. С. 1621. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.11.50164.10-20>
8. *Li T., Guo C.-F., Yang Y.-M. et al.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 7481. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.060>
9. *Silva J.R., Gouveia-Neto A.S., Bueno L.A.* // Nonlinear Freq. Gener. Convers. Mater. Devices. Appl. 2014. V. 8964. <https://doi.org/10.1117/12.2036374>
10. *Liao J., Yang Z., Wu H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 6541. <https://doi.org/10.1039/c3tc30895b>
11. *Betina A.A., Bulatova T.S., Kolesnikov I.E. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 2832. <https://doi.org/10.1134/S1070363222120349>
12. *Rafique R., Baek S.H., Phan L.M.T. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 99. P. 1067. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.046>
13. *Gromak N.A., Kolokolov F.A., Dotsenko V.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 685. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040174>
14. *Zhao Y., Wang X., Zhang Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 84. 154998. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154998>
15. *Han X., Song E., Chen W. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 9836. <https://doi.org/10.1039/D0TC01502D>
16. *Ушаков С.Н., Усламина М.А., Ницев К.Н. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 5. С. 607. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49317.278-19>
17. *Cheng L., Cheng G., Dong R., Zhang X.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 287. P. 490. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.490>
18. *Liu X., Aidilibike T., Guo J.* // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 14010. <https://doi.org/10.1039/C7RA00071E>
19. *Karbowiak M., Cichos J.* // J. Alloys Compd. 2016. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255>
20. *Yun X., Zhou J., Zhu Y. et al.* // J Phys. Chem. Solids. 2022. V. 163. P. 110545. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110545>
21. *Wang Z., Jiao H., Fu Z.* // J. Lumin. 2019. V. 206. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.034>
22. *Rivera V.A.G., Silva O.B., El-Amraoui M. et al.* // Optical Components and Materials XII. 2015. V. 9359. P. 935913. <https://doi.org/10.1117/12.2079344>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПЛАЗМОННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. С. В. Сайкова^{a, b, *}, Д. И. Немкова^b, Е. В. Пикурова^{a, b}, А. С. Самойло^b

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

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

*e-mail: ssai@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 23.03.2023 г.

Магнитные гибридные наночастицы на основе феррита никеля и золота являются перспективными материалами для использования в медицине, микроэлектронике и плазмонно-усиленном фотокализе. Каталитическая активность применяемых гибридных материалов зависит от состава, морфологии, поверхностного заряда и размера магнитного ядра. В настоящей работе для синтеза наноструктурированного порошка NiFe_2O_4 используется анионообменное соосаждение железа и никеля с последующей термической обработкой полученных гидроксидов. Методом дробного факторного эксперимента (ДФЭ 2^{7-4}) исследовано влияние реакционных параметров на процесс формирования NiFe_2O_4 . В найденных оптимальных условиях синтезированы порошки со средним размером кристаллитов 22.7 ± 1.0 нм. Прямым восстановлением золота аминокислотой – метионином – получены гибридные частицы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, формирование которых доказано методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: феррит, анионит, гибридные наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X23600160, **EDN:** MKWNNB

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие стремительно развиваются исследования в области получения гибридных наночастиц, являющихся комбинацией различных по составу и типу наноструктур. Интерес к таким веществам определяется свойствами и функциями, которые приобретает гибридный материал в результате объединения исходных компонентов. Подобные наночастицы незаменимы в биологии и медицине, сенсорных технологиях, “зеленой химии”, микроэлектронике и особенно в катализе. Золотосодержащие катализаторы широко применяются в органическом синтезе, для очистки воздуха и водорода в топливных элементах, а также для деградации органических веществ до безвредных продуктов (CO_2 и H_2O) в мягких условиях [1–3].

Получение магнитных гибридных наночастиц, содержащих золото, открывает обширные возможности их использования благодаря комбинации биосовместимости и магнитных свойств. Такие частицы могут контролироваться внешним магнитным полем, что обеспечивает легкое отделение материала от реакционной смеси. Кроме

того, магнитные наночастицы, покрытые золотой оболочкой, являются перспективными материалами для разработки селективных МРТ-контрастирующих агентов, направленной доставки лекарств, магнитной гипертермии, биосенсоров и др. [4, 5]. Каталитическую активность магнитных гибридных наночастиц исследовали в работах [6–9], в частности, в реакциях восстановления нитроароматических соединений до аминов. Особый интерес представляют гибридные катализаторы на основе ферритов и золота, поскольку они удовлетворяют таким требованиям, как высокий коэффициент поглощения солнечного и УФ-спектров, высокая стабильность в водной среде и к солнечному излучению, низкая стоимость и безвредность. Кроме того, шпинельная структура ферритов обеспечивает “дополнительные места” для проведения каталитической реакции [10], а функционализация поверхности наночастицами золота вследствие эффекта поверхностного плазмонного резонанса смещает край поглощения в длинноволновой диапазон спектра. Все это обеспечивает повышение фотокаталитической активности материалов и эффективность разложения органических загрязнителей.

Каталитическая активность получаемых гибридных материалов зависит от состава, морфологии, поверхностного заряда и размера магнитного ядра – наночастиц феррита никеля, поэтому в ходе синтеза магнитного ядра необходимо выдерживать определенные реакционные параметры процесса и понимать, как влияют различные факторы на состав и морфологию образованных частиц.

Основными способами синтеза наночастиц феррита никеля являются твердофазный метод [11, 12], золь-гель метод [13–17], а также метод щелочного соосаждения [18–22]. Эти методы хотя и обладают вполне определенными достоинствами, имеют ряд недостатков, таких как трудоемкость и дороговизна, длительность процесса, загрязнение продуктов примесями осадителя, а также сложность контроля размера получаемых частиц.

В настоящей работе для синтеза наноразмерных ядер NiFe_2O_4 использовали анионообменное соосаждение железа и никеля [23] с последующей термической обработкой полученных гидроксидов. Этот метод заключается в обмене анионами между раствором и ионитом в ОН-форме и осаждении гидроксидов из раствора. Осаждение проводят при комнатной температуре и давлении окружающей среды в стабильных условиях при постоянном уровне pH. Данный способ позволяет получать однородные по составу, размерам и морфологии частицы, также не содержащие примесей и поэтому не требующие повторных операций промывки и очистки [24–26]. Анионообменное соосаждение устраняет необходимость в дорогостоящем оборудовании, обеспечивает высокий выход продуктов и низкие затраты, экономию времени и энергии.

Цель данной работы – подбор оптимальных условий анионообменного осаждения для получения феррита никеля, модифицированного плазмонными частицами ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: декстран-40 (молярная масса 40000 Да, PanReas AppliChem), соли металлов (х. ч., Химреактивснаб) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Применяли также гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы, и полифункциональный анионит конденсационного типа АВ-16ГС (ГОСТ 20301-74, Химреактивснаб), содержащий вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и пиридиниевые группы. Все аниониты были переведены в ОН-форму, для чего исходный сорбент в хлоридной форме отмывали от мономеров 1 М раствором NaCl (τ : ж = 1 : 3), обрабатывали 5–6 раз 2 М NaOH (τ : ж = 1 : 3) по 1 ч, промывали водой до pH 6–7 и высушивали при

температуре 60°C. Полная обменная емкость анионитов в ОН-форме, установленная по 0.1 М раствору HCl [21], составила 1.5 ммоль экв/г для АВ-17-8 и 1.3 ммоль экв/мл для АВ-16ГС.

Для получения наночастиц феррита никеля рассчитанное количество анионита (с учетом отношения числа эквивалентов ОН-ионов в навеске ионита к общему числу эквивалентов металлов – k) приводили в контакт со смесью 0.16 М растворов хлоридов или нитратов никеля и железа(III), взятых в стехиометрическом соотношении (в некоторых опытах к растворам добавляли 3 г декстран-40), и перемешивали на шейкере 1.5–3 ч со скоростью 120 мин⁻¹ при температуре 25–60°C. Условия опытов приведены в табл. 1, 2. Знак “+” в матрице планирования эксперимента (табл. 2) соответствует верхнему уровню варьирования данного фактора, указанному в табл. 1, знак “–” – нижнему уровню варьирования. Анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.16 мм, и трижды элюировали 0.1 М HCl (каждая порция – 20 мл). Осадок после центрифугирования (6000 об/мин) высушивали в течение 2 ч при температуре 80°C и прокаливали 3 ч при 650°C. В некоторых опытах для повышения скорости отслаивания поверхностного осадка, фиксированного на зерне анионита [25], и увеличения выхода продукта перед отделением анионита проводили дополнительную стадию охлаждения реакционной смеси на ледяной бане до 10°C.

Для получения гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ использовали модифицированную методику [27]: к 25 мг добавляли 20 мл 0.03 М раствора аминокислоты (α -амино- γ -метилтиомаляновой кислоты (метионин)) и 1 мл 0.1 М HAuCl_4 , доводили pH до 10 и оставляли перемешиваться 4 ч при температуре 37°C [27, 28]. Покрытые частицы отделяли методом магнитной сепарации при действии постоянного магнитного поля, промывали, высушивали при 60°C и исследовали физическими методами.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с интерфейсом TGA/FT-IR (приставка для анализа газовой фазы). Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 20 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха составляла 50 мл/мин.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XDR-600 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Химический состав продуктов анионообменного осаждения устанавливали методом атомно-

Таблица 1. Значения независимых переменных

Параметр	X ₁ , анионит	X ₂ , T, °C	X ₃ , декстран-40	X ₄ , отношение k*	X ₅ , состав раствора	X ₆ , стадия охлаждения	X ₇ , время, ч
Верхний уровень варьирования	АВ-16ГС	25	Есть	1.2	FeCl ₃ + NiCl ₂	Есть	1.5
Нижний уровень варьирования	АВ-16-8	60	Нет	0.8	Fe(NO ₃) ₃ + Ni(NO ₃) ₂	Нет	3.0

* $k = \frac{\bar{n}(\text{OH}^-)}{n(\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+})}$, где $\bar{n}(\text{OH}^-)$ – количество эквивалентов OH-ионов в навеске ионита, $n(\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$ – общее число эквивалентов металлов.

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента ДФЭ 2⁷⁻⁴

№ опыта	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
1	+	–	–	–	+	+	+	–
2	+	+	–	–	–	–	+	+
3	+	–	+	–	–	+	–	+
4	+	+	+	–	+	–	–	–
5	+	–	–	+	+	–	–	+
6	+	+	–	+	–	+	–	–
7	+	–	+	+	–	–	+	–
8	+	+	+	+	+	+	+	+

абсорбционной спектрометрии (AAS Perkin Elmer AAnalyst 400).

Гидродинамический диаметр и ζ-потенциал частиц определяли методом динамического рассеяния света с использованием прибора Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments) на длине волны лазерного излучения 632.8 нм и угле рассеяния 173°. Навески порошков феррита никеля (0.01 г) диспергировали в 5 мл дистиллированной воды при обработке ультразвуком (ультразвуковая ванна “Сапфир”, мощность – 50 Вт, рабочая частота – 35 кГц) в течение 10 мин. Образец полученного гидрозоля (1 мл) переносили в пластиковую кювету (l = 1 см) для измерения.

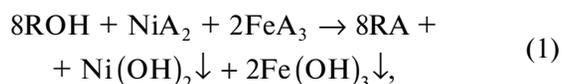
Микрофотографии и рентгеновские карты распределения элементов в образце получали на электронном микроскопе Hitachi 7700M при ускоряющем напряжении 100–110 кВ.

РФЭ-спектры регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH), оснащенный полусферическим электронным анализатором RHOIBOS 150-МКД-9, при возбуждении монохроматическим излучением AlK_α (E = 1486.6 эВ). Энергия прохождения анализатора составляла 10 эВ для сканирования с высоким разрешением и 20 эВ для обзорных спектров. Для устранения неоднородного электростатического заряда образцов применяли электронную пушку, в качестве эталона использовали пик C1s при 284.45 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля

Анионообменное соосаждение ионов железа(III) и никеля(II) анионитом в OH-форме [29, 30] может быть представлено реакцией:



где ROH, RA – анионит в OH- и A-форме соответственно; A = NO₃⁻, Cl⁻.

В ходе анионообменного соосаждения анионит поглощает анионы используемых солей, что способствует как смещению равновесия процесса и, соответственно, повышению степени осаждения, так и упрощению процедуры синтеза за счет исключения стадии промывки осадка. Получаемый продукт не содержит примесей исходных веществ и является однородным по морфологии, размеру и свойствам [31, 32].

Исследование влияния условий процесса анионообменного соосаждения на формирование фазы феррита никеля проводили с использованием метода факторного эксперимента (ДФЭ) 2⁷⁻⁴ [33]. На основании анализа литературных данных и предварительных опытов были выбраны факторы, влияющие на формирование наночастиц феррита никеля (табл. 1). С целью стабилизации кол-

Таблица 3. Результаты реализации ДФЭ 2⁷⁻⁴

№	Контактный раствор		Элюаты		$n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$	$p, \%$	$\chi, \%$	$\eta, \%$	$d, \text{нм}$
	Ni, ммоль	Fe, ммоль	Ni, ммоль	Fe, ммоль					
1	0.03	0.00	0.12	0.25	0.49	100.0	7.7	91.7	17.8
2	0.40	0.10	0.19	0.10	0.34	41.5	6.0	83.6	30.0
3	0.30	0.04	0.06	0.13	0.41	52.4	3.5	89.0	29.2
4	0.03	0.00	0.23	0.11	0.43	31.3	7.6	92.3	18.6
5	0.02	0.00	0.08	0.18	0.50	90.5	5.4	94.2	18.8
6	0.20	0.04	0.24	0.12	0.38	40.6	7.5	87.5	32.9
7	0.15	0.01	0.08	0.15	0.45	61.0	5.0	92.0	27.9
8	0.04	0.03	0.23	0.12	0.44	61.0	7.6	90.9	33.8
Δ	± 0.03	± 0.02	± 0.03	± 0.02	± 0.03	± 1.0	± 1.5	± 1.8	± 0.2

лоидной системы и снижения доли поверхностного осадка на зерне анионита процесс проводили в присутствии полисахарида декстрана-40 (фактор X3), а также использовали дополнительную стадию охлаждения системы до 10°C (фактор X6). Эффективность такого подхода была показана нами ранее [25, 34].

В работе использовали матрицу планирования ДФЭ 2⁷⁻⁴ (табл. 2). Обработку результатов проводили в соответствии с работой [33]. В качестве целевой функции модели была выбрана мольная доля фазы феррита никеля, определенная методом рентгенофазового анализа ($p, \%$).

При реализации ДФЭ проведены две серии из восьми опытов и определено количество никеля и железа в реагирующих фазах: контактных растворах, осадках, элюатах. На основании полученных данных рассчитана молярная доля металлов в фазе ионита ($\chi, \%$), установлено мольное соотношение ионов никеля и железа в продукте осаждения (стехиометрическое отношение Ni/Fe = 0.5), выход продукта (отношение числа молей металлов в осадке к их начальному количеству – $\eta, \%$) и доля фазы NiFe₂O₄ в полученном после прокалывания образце ($p, \%$). Кроме того, из данных рентгенофазового анализа по формуле Шеррера рассчитан размер области когерентного рассеяния ($d, \text{нм}$). Все полученные результаты представлены в табл. 3.

На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных образцов для всех восьми опытов, из которых видно, что чистая фаза феррита никеля образуется только в опыте 1, в остальных образцах помимо целевого продукта присутствует гематит,

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения регрессии (значимые факторы подчеркнуты)

Δb	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
1.5	<u>59.8</u>	<u>-16.7</u>	<u>-8.5</u>	<u>3.1</u>	<u>11.1</u>	1.4	<u>6.4</u>	0.9

что, вероятно, связано с отклонением состава прекурсоров в опытах 2–4 и 6–7 от стехиометрии, а также с преимущественным формированием менее растворимого гидроксида железа в начале процесса диффузии OH-ионов из гранул анионита в раствор. Другой причиной такого отклонения является неполное осаждение ионов никеля, что связано с нехваткой количества анионита (фактор X4), а также с комплексобразованием (при использовании слабоосновного анионита АВ16-ГС образуются комплексные соединения никеля с его функциональными группами).

Статистический анализ результатов эксперимента проводили в программе STATISTICA DOE. Среднюю квадратичную ошибку и доверительный интервал (Δ , табл. 3) определяли при вероятности, равной 0.95. В ходе анализа подтверждена однородность выборочных дисперсий, определены коэффициенты регрессии и порог значимости коэффициентов регрессии (табл. 4).

На основании полученных данных выведена математическая модель, описывающая зависимость доли фазы феррита никеля в продукте от условий проведения процесса:

$$p = 59.8 - 16.7X_1 - 8.5X_2 + 3.1X_3 + 11.1X_4 + 6.4X_6 \quad (2)$$

Видно, что на выход целевой фазы сильно влияют тип анионита (X_1) и его количество (X_4), менее значимыми являются температура процесса (X_2), наличие декстрана-40 (X_3) и проведение стадии охлаждения до 10°C (X_6). Сильноосновный анионит и более высокая температура синтеза приводят к повышению степеней осаждения ионов никеля, что способствует формированию осадка стехиометрического состава. В присутствии декстрана-40 происходит снижение доли поверхностного осадка, фиксированного на зерне ионита, что повышает выход продукта.

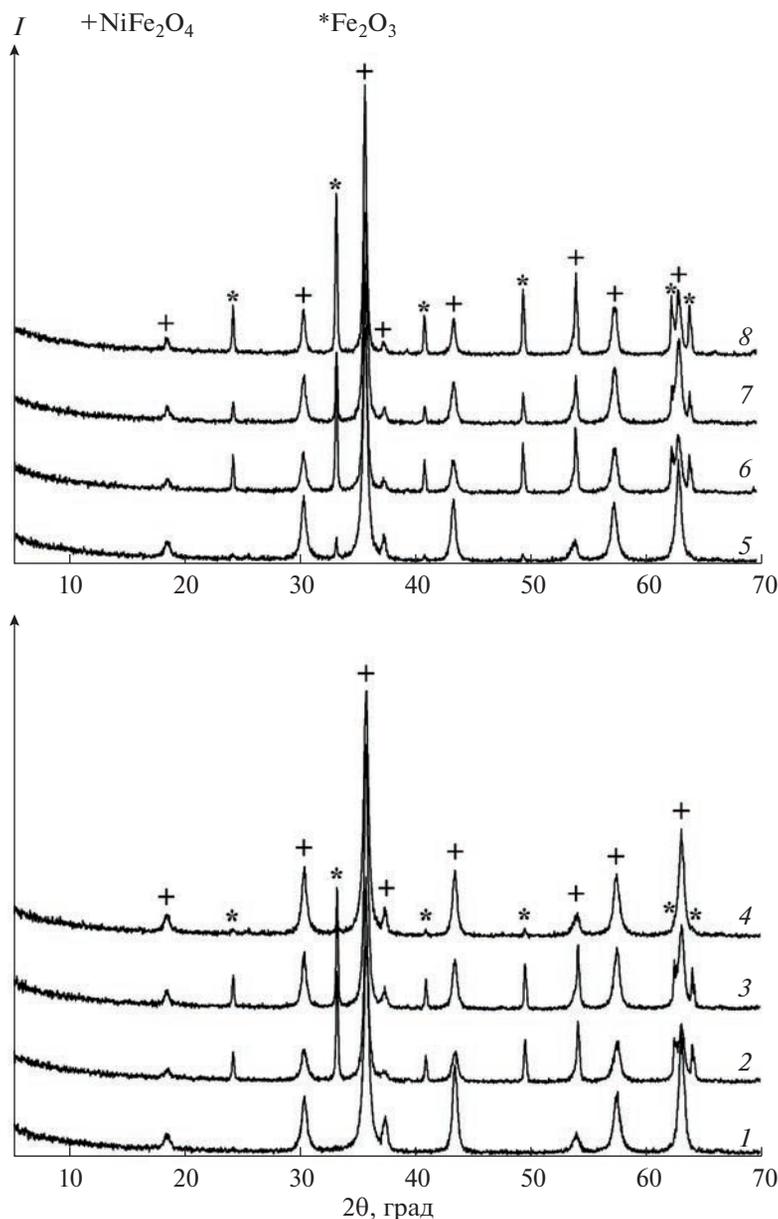


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–8 (табл. 1, 3).

Не влияет на анионообменное осаждение природа аниона исходной соли и длительность процесса в интервале 1.5–3 ч, что говорит о его высокой скорости. В результате анализа полученной математической модели были определены оптимальные условия синтеза наночастиц феррита никеля методом анионообменного соосаждения: сильноосновный анионит АВ-17-8; декстран-40; время осаждения 1.5 ч; отношение эквивалентов ОН-групп и металлов (*k*), равное 1.2; температура синтеза 60°C, использование дополнительной стадии охлаждения до температуры 10°C для более полного отделения фазы осадка от зерен ионита.

На рис. 2 приведена термограмма прекурсора образца, полученного в оптимальных условиях. На кривой ДСК наблюдается несколько тепловых эффектов, связанных с разложением исходных гидроксидов, особый интерес представляет экзоэффект с максимумом при 604.4°C, вероятно, соответствующий процессам ферритообразования и кристаллизации феррита никеля. По данным термического анализа, для термообработки выбрана температура выше точки предполагаемой кристаллизации (650°C) и время термообработки 3 ч.

Образец, синтезированный в оптимальных условиях, представляет собой чистую фазу феррита никеля (рис. 3б) с медианным размером ча-

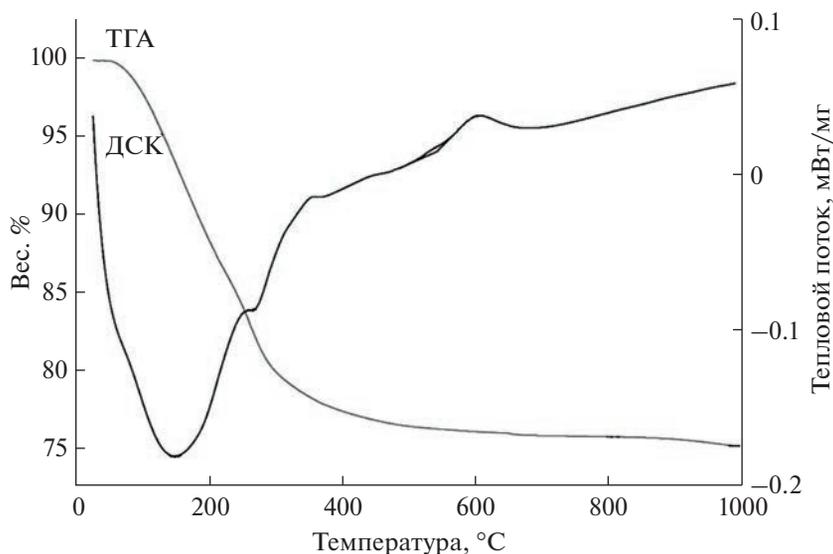


Рис. 2. Результаты термического исследования прекурсора феррита никеля.

стиц 22.7 ± 1.0 нм (рис. 3а, 3в), что совпадает с величиной, рассчитанной по формуле Дебая–Шеррера и равной 16.4 ± 0.2 нм. Значение ζ -потенциала для полученных частиц составляет всего -0.6 мВ, поэтому они склонны к формированию агломератов: гидродинамический диаметр равен 215 ± 3 нм.

Получение гибридных частиц $NiFe_2O_4/Au$

Для осаждения золота на поверхности оксидных частиц, как правило, используют два основных метода: адсорбцию готовых зародышей золота на ядрах и прямое восстановление металла из золотохлористоводородной кислоты на поверхности частицы. Первый метод, являющийся многоступенчатым процессом, более сложен и трудоемок [35–38]. В настоящей работе для покрытия магнитных ядер золотой оболочкой выбран более простой (*one-pot*) метод прямого восстановления [27, 28]. В качестве восстановителя использовали α -амино- γ -метилтиомаляновую кислоту (метионин), которая одновременно может выступать в качестве стабилизатора. Выбор кислоты обусловлен ее биологической совместимостью и разнообразием функциональных групп (S, NH_2), которые позволяют использовать метионин в качестве так называемого “якоря”. При введении аминокислоты в золь наночастиц феррита никеля возможно ее прикрепление к поверхности магнитных ядер через NH_2 -группу. Дальнейшее введение в реакционную среду золотохлористоводородной кислоты приводит к восстановлению золота и его прикреплению к метионину за счет сульфидной группы последнего.

На рис. 4 приведены микрофотографии (ПЭМ) полученных частиц, поверхность некоторых из них

инкрустирована золотыми зародышами (рис. 4а), размер которых варьируются от 0.5 до 7 нм. Вокруг частиц феррита заметен тонкий слой органического вещества (область более низкого контраста), вероятно, являющийся продуктом окисления метионина. Видно, что именно органический слой позволяет прикрепить частицы Au к поверхности нанокристалла. Плотность покрытия частиц феррита золотыми кластерами, определенная нами на основании анализа микрофотографий ~ 200 частиц, составляет 80 ± 10 нч на частицу.

Кроме того, данные ПЭМ свидетельствуют о формировании в тех же условиях и довольно крупных (260 ± 70 нм) частиц типа ядро-оболочка $NiFe_2O_4@Au$ (рис. 4б, диаграмма распределения этих частиц по размерам приведена на рис. 5), которые образовались вследствие покрытия золотом агломератов из нескольких десятков исходных наночастиц феррита никеля. Подобные агломераты мы наблюдали ранее при покрытии золотой оболочкой феррита никеля, полученного в других условиях методом щелочного соосаждения [25], но после нескольких стадий осаждения золота.

Наличие золота на поверхности феррита никеля доказано данными EDX-анализа, а также результатами РФЭС. На рис. 6 приведена рентгеновская карта распределения элементов, полученная при помощи сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что в одном месте пространства локализованы как ионы железа и никеля, так и атомы золота. Кроме того, высокая интенсивность сигналов золота свидетельствует о присутствии золота на поверхности полученных частиц типа ядро-оболочка.

Методом РФЭС с разрешением по глубине изучено химическое состояние поверхности образцов

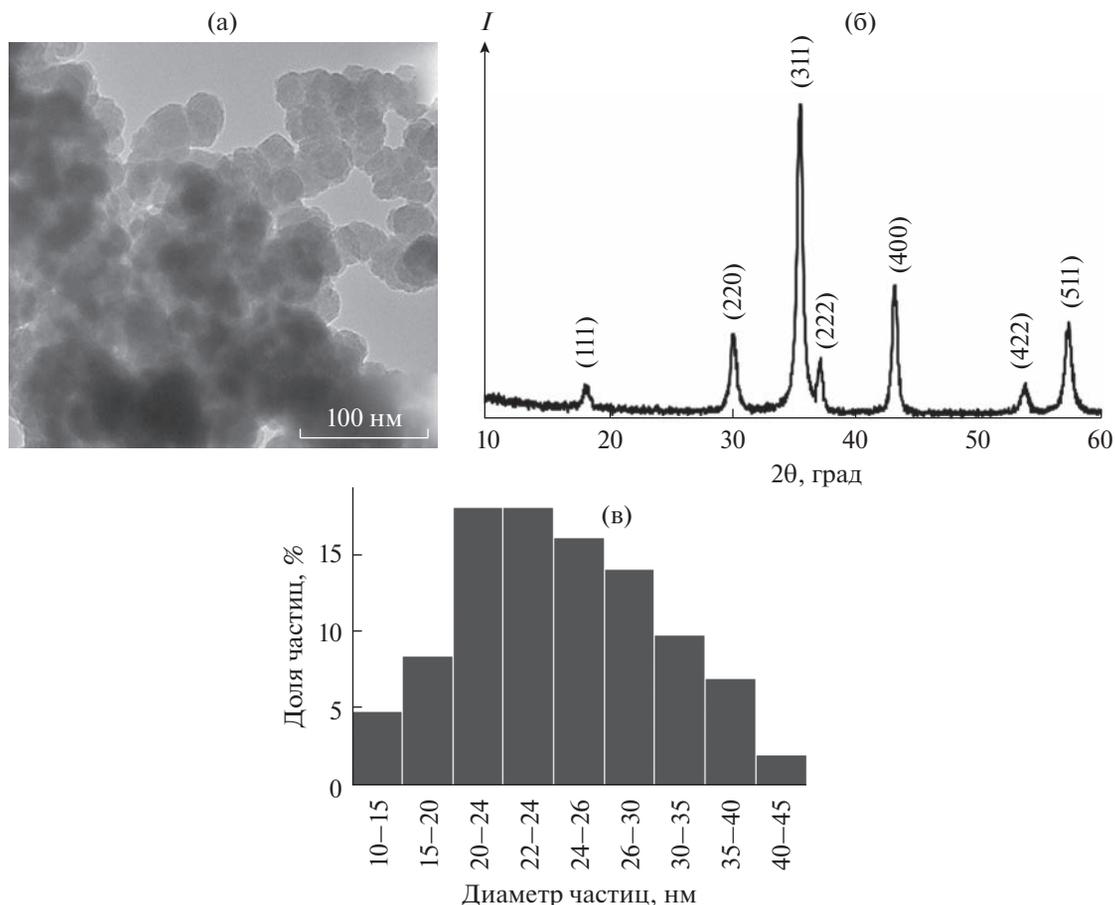


Рис. 3. Микрофотография (а), дифрактограмма (б) и распределение по размерам (в) частиц феррита никеля, полученных в оптимальных условиях.

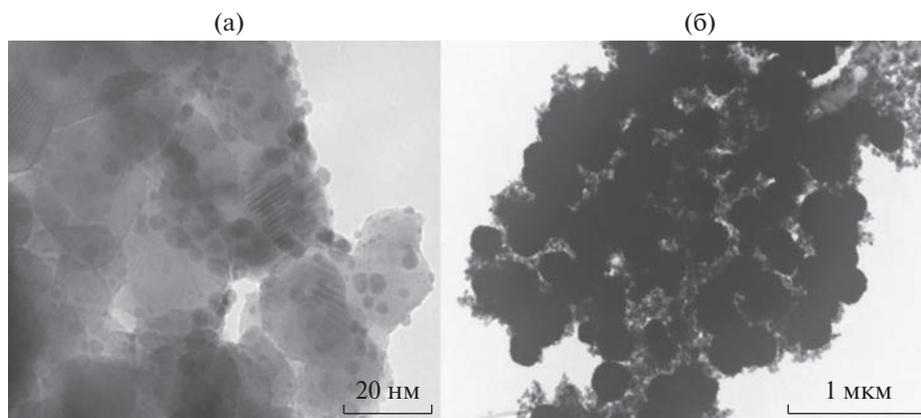


Рис. 4. Микрофотографии гибридных частиц.

$\text{NiFe}_2\text{O}_4@Au$. На основании анализа обзорного спектра (рис. 7а) установлено, что в нем присутствуют интенсивные линии, соответствующие $Au4f$, $S2p$, $O1s$ и $C1s$, при этом линии, характерные для никеля и железа $Fe2p$, имеют крайне низкую интенсивность, что говорит об образовании

довольно толстой золотой оболочки (>2 нм) на поверхности феррита.

Спектр золота $Au4f_{7/2,5/2}$ (рис. 7б) может быть описан двумя компонентами. Основной дуплет с энергией связи пика $Au4f_{7/2}$ 84.1 эВ соответствует

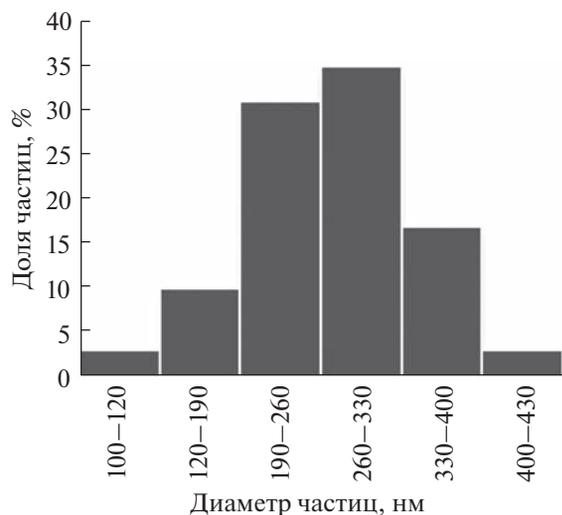


Рис. 5. Диаграмма распределения частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$ по размерам: а – микрофотография, б–г – рентгеновские карты распределения Ni, Au, Fe.

металлическому Au, компонента при 85.0 эВ обусловлена частицами Au^+ .

Согласно данным [39, 40], восстановление золота метионином является довольно сложным процессом, включающим образование промежуточного комплекса золота с аминокислотой и внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс, в результате чего образуются ионы $[\text{AuCl}_2]^-$, которые адсорбируются на поверхности феррита никеля и затем диспропорционируют на $[\text{AuCl}_4]^-$ и металлическое золото. Таким образом,

формирование золотой оболочки определяется адсорбцией отрицательно заряженных комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuCl}_2]^-$ на частицах феррита. ζ -Потенциал поверхности NiFe_2O_4 , полученного анионообменным осаждением, протекающим при pH 6, в отличие от щелочного осаждения, используемого в большинстве работ [16–20, 28, 35], близок к нулю (–0.6 мВ), поэтому адсорбция комплексов золота эффективна, и уже на первой стадии синтеза образуются частицы типа ядро-оболочка.

На рис. 8 приведены электронные спектры поглощения гидрозолей полученных частиц феррита никеля, записанные в интервале длин волн 400–750 нм. Кривая 1 соответствует гибридным частицам с золотом на поверхности, кривая 2 – чистому NiFe_2O_4 . Видно, что образец с золотом на поверхности имеет максимум поглощения при 560 нм, что обусловлено поверхностным плазмонным резонансом (ППР) наночастицы золота. Согласно теории Ми–Друде [41], для изолированных НЧ Au^0 размером 4–10 нм характерно положение плазмонного пика около 520 нм, однако их адсорбция на поверхности феррита приводит к “красному сдвигу” и уширению ППР [42], что обусловлено смещением поверхностной электронной плотности металла. Золото хорошо закреплено и не отделяется от магнитного ядра под действием магнитного поля, а также в ходе постсинтетической обработки. Таким образом, полученные гибридные частицы демонстрируют поглощение за пределами запрещенной зоны феррита никеля, что делает их потенциальными кандидатами для использования в плазмонно-усиленном фотокатализе. Кроме того, проведенные нами ис-

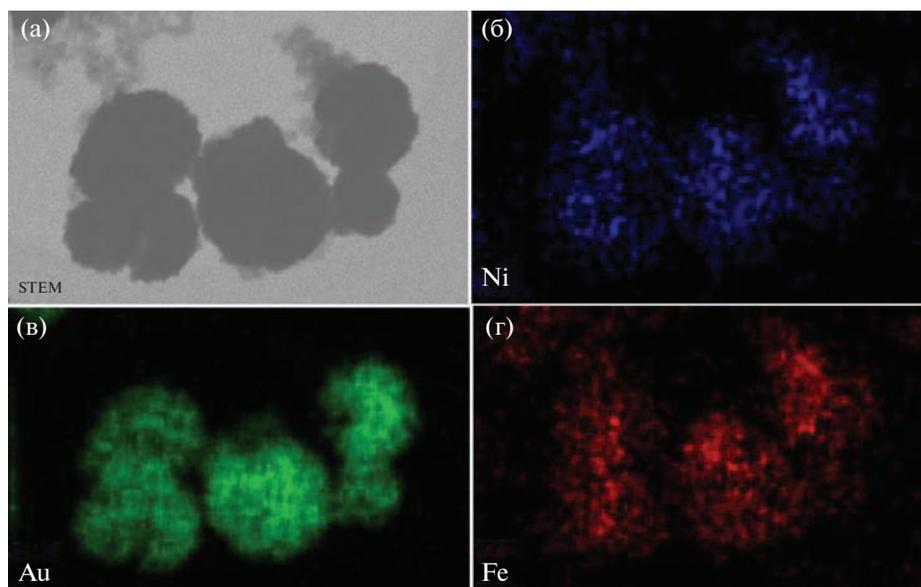


Рис. 6. Изображения частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$, полученные методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии: а – обзорный спектр, б – $\text{Au}4f$.

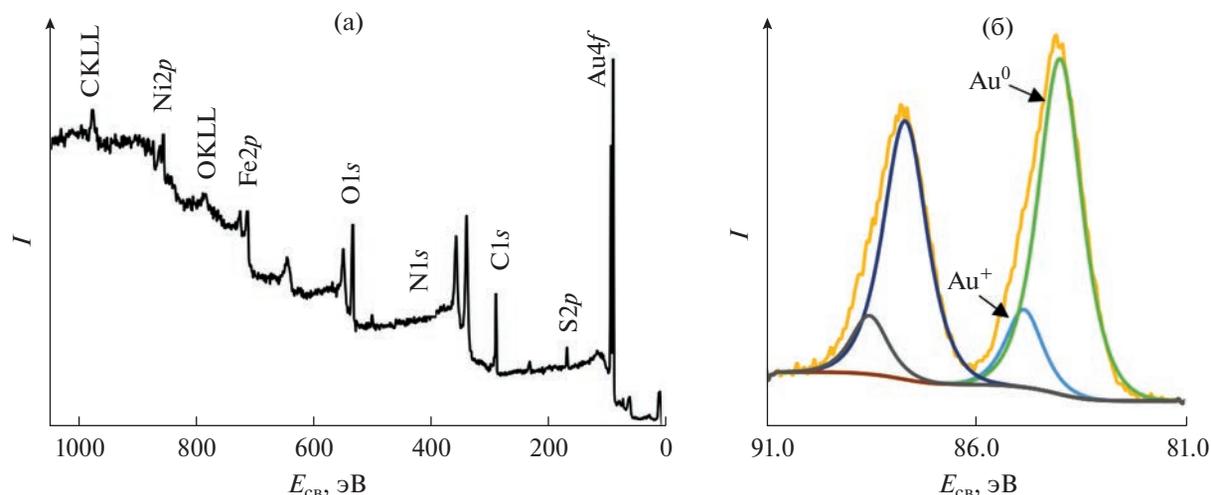


Рис. 7. РФЭ-спектры полученных гибридных частиц.

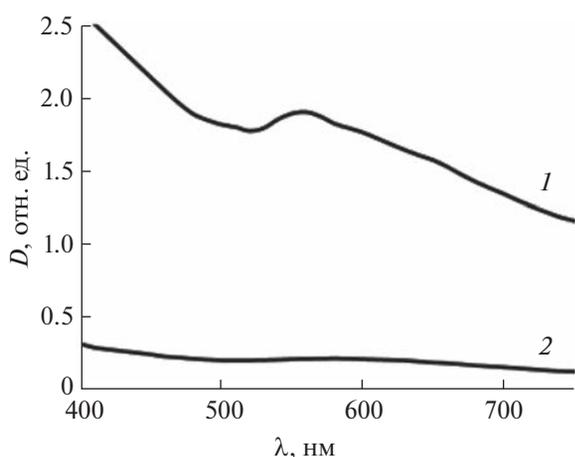


Рис. 8. Электронные спектры поглощения наночастиц феррита никеля с золотом на поверхности (1) и без золота (2).

следования магнитных свойств полученных материалов показали [28], что они сохраняются и для гибридных частиц, следовательно, их перемещением и отделением легко управлять посредством внешнего магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе для получения наноструктурированных порошков феррита никеля применен метод анионообменного соосаждения железа и никеля с использованием анионита в ОН-форме. Методом математического планирования и обработки результатов ДФЭ 2^{7-4} изучено влияние реакционных параметров и подобраны оптимальные условия синтеза наноразмерного феррита никеля. В оптимальных условиях получены частицы, пред-

ставляющие собой чистую фазу феррита никеля и имеющие размер 22.7 ± 1.0 нм.

На основе полученных магнитных ядер в результате одностадийного восстановления золота метионином синтезирован гибридный материал $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, представляющий собой как наночастицы феррита, инкрустированные зародышами золота размером 0.5–7 нм, так и структуры типа ферритное ядро-золотая оболочка размером $260 \pm \pm 60$ нм. Их состав и строение подтверждены методами рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Красноярского краевого фонда науки “Создание перспективных катализаторов на основе гибридных наночастиц, сочетающих полупроводниковые и плазмонные свойства, для фоторазложения органических загрязнителей воды”, № 2022101908911.

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. Alyabyev S.B., Beletskaya I.P. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 689. <https://doi.org/10.1070/RCR4727>

2. Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al. // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.065>
3. Кривенцов В.В., Володин А.М., Новгородов Б.Н. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.15350/17270529.2019.1.5>
4. Ямен А., Попков В.И. // Медицина: теория и практика. 2019. Т. 4. С. 35.
5. Мелешко А.А., Афиногенова А.Г., Афиногенов Г.Е. и др. // Инфекция и иммунитет. 2020. Т. 10. № 4. С. 639.
<https://doi.org/10.15789/2220-7619-AIA-1512>
6. Silvestri A., Mondini S., Marelli M. et al. // Langmuir. 2016. V. 32. № 28. P. 7117.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01266>
7. Saire-Saire S., Barbosa E.C.M., Garcia D. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 38. P. 22116.
<https://doi.org/10.1039/C9RA04222A>
8. Wang X., Wang L., Lim I.-I.S. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. № 5. P. 3005.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2009.206>
9. Lin F., Doong R. // Appl. Catal., A: General. 2014. V. 486. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.013>
10. Dom R., Subasri R., Radha K., Borse P.H. // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 470.
<https://doi.org/10.1080/17458080.2012.690893>
11. Peymanfar R., Ramezanalizadeh H. // Optik. 2018. V. 169. P. 424.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.072>
12. Yang H., Zhang X., Weiqin A., Guanzhou Q. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 6. P. 833.
13. Azizi A., Sadrnezhaad S.K. // Ceram. Int. 2010. V. 36. P. 2241.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.004>
14. 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>
15. Лисневская И.В., Боброва И.А., Петрова А.В., Лупейко Т.Г. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. С. 535.
16. Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 2208.
17. Mana R., Raguram T., Rajni K.S. // Mater. Today: Proc. 2019. V. 18. P. 1753.
18. Chen D.H., He X.R. // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 1369.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1)
19. 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>
20. Velmurugan K., Venkatachalapathy V.S.K., Sendhilnathan S. // Mater. Res. 2010. V. 13. P. 299.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300005>
21. 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>
22. Maaz K., Karim S., Mumtaz A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1838.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.098>
23. Пат. РФ RU 2771498. Опубл. 05.05.2022.
24. Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 575.
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040254>
25. Сайкова С.В., Киришева Е.А., Пантелеева М.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1013.
26. Сайкова С.В., Киришева Е.А., Фадеева Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 158.
27. Mikalauskaite A., Kondrotas R., Niaura G., Jagminas A. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 17398.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03528>
28. Saykova D., Saikova S., Mikhlin Yu. et al. // Metals. 2020. V. 10. P. 1075.
<https://doi.org/10.3390/met10081075>
29. Saikova S., Pavlikov A., Trofimova T. et al. // Metals. 2020. V. 11. № 5.
<https://doi.org/10.3390/met11050705>
30. Сайкова С.В., Паиков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. Федер. ун-т, 2018. 198 с.
31. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973. 232 с.
32. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б. // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1823.
33. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976 г. 280 с.
34. Сайкова С.В., Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Самойло А.С. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 287.
35. Rio I.S.R., Rodrigues A.R.O., Rodrigues C.P. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 4. P. 815.
<https://doi.org/10.3390/ma13040815>
36. Meledandri C. J., Stolarczyk J. K., Brougham D.F. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 3. P. 1747.
<https://doi.org/10.1021/nn102331c>
37. An P., Zuo F., Li X. et al. // Nano. 2013. V. 8. № 6. P. 1350061.
<https://doi.org/10.1142/S1793292013500616>
38. Stoeva S.I., Huo F., Lee J.-S., Mirkin C.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 44. P. 15362.
<https://doi.org/10.1021/ja055056d>
39. Kim G., Weiss S.J., Levine R.L. // Biochim. Biophys. Acta. 2014. V. 1840. № 2. P. 901.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.04.038>
40. Glisic B.D., Djuran M.I., Stanic Z.D., Rajkovic S. // Gold Bull. 2014. V. 47. № 2. P. 33.
<https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7>
41. Mie G. // Ann. Phys. 1908. V. 25. № 2. P. 377.
<https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>
42. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5451.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.322.4+661.872.2

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА БЕНТОНИТ-ОКСИД ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. О. В. Алексеева^а, *, Д. Н. Смирнова^а, А. В. Носков^а,
О. Ю. Кузнецов^б, М. А. Кириленко^б, А. В. Агафонов^а

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

^бИвановская государственная медицинская академия, Шереметевский пр-т, 8, Иваново, 153012 Россия

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

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Методом химического соосаждения синтезирован композиционный порошкообразный материал бентонит-оксид железа. Исследованы гранулометрический состав, морфология, кристаллическая структура, пористость и термическая устойчивость полученного порошка. Установлено, что оксид железа в составе композита представляет собой твердый раствор маггемит-магнетит с химической формулой $Fe_{2,95}O_4$. Выявлено увеличение жизнеспособности бактерий *Escherichia coli* M-17 при культивировании в питательной среде в присутствии синтезированного порошка бентонит-оксид железа.

Ключевые слова: маггемит, магнетит, кристаллическая структура, биологическая активность, *Escherichia coli*

DOI: 10.31857/S0044457X23600299, EDN: MLILYG

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается постоянно растущий интерес исследователей к проблеме создания многофункциональных наноструктурированных материалов различного назначения, содержащих оксиды железа, для применения в биотехнологии, медицине и экологии в качестве сорбентов, катализаторов, носителей лекарственных средств. Решение задач для биомедицины накладывает дополнительные требования на материалы и приводит к необходимости поиска нетоксичных, экологически безопасных и биосовместимых соединений, содержащих магнитные наночастицы.

Среди магнитных материалов широкое применение в биомедицинских приложениях и нанотехнологии нашли наночастицы оксидов железа (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma-Fe_2O_3$), обладающие рядом преимуществ, таких как высокая удельная площадь поверхности, нетоксичность, биосовместимость, каталитическая активность [1, 2].

Существуют различные методы получения наночастиц магнетита: химическое соосаждение [3], гидротермальный синтез [4], золь-гель метод [5, 6], термическое разложение [7], микроволновой метод [8] и другие. Наиболее распространенным из этих методов является химическое осаждение из водных растворов солей железа. При этом варьирование условий синтеза позволяет получать на-

ночастицы с регулируемой морфологией. Однако в процессе синтеза магнетит может окисляться до маггемита [1], что не позволяет точно прогнозировать состав образующихся продуктов без проведения дополнительных исследований.

Кроме того, синтезированные наночастицы нестабильны на воздухе и легко агломерируются, что приводит к снижению магнитных свойств магнетита. Для их стабилизации в процессе синтеза могут быть использованы полимеры и неорганические соединения, в частности, диоксид кремния и глинистые минералы [9–11]. Интерес к использованию алюмосиликатов в качестве матриц для магнетита обусловлен их слоистой структурой и специфическими свойствами, такими как большая площадь поверхности, высокая катионно-обменная способность, наличие активных центров различной природы, микро- и нанопористая структура, механическая и термическая стабильность [12]. Среди природных алюмосиликатов особое место занимают бентонитовые глины, которые являются дешевыми и экологически чистыми материалами [13].

В литературе последних лет в основном представлены работы, посвященные применению композитов на основе магнетизированной глины в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов и органических соединений [14–16], магнитореологических жидкостей [17] и катализаторов [18]. Особый

интерес вызывает использование материалов на основе композитов глина-магнетит в биологии и медицине. В частности, авторы работы [19] рассматривают магнитные нанокompозиты на основе цеолита в качестве перспективных материалов для разработки на их основе систем адресной доставки лекарственных препаратов. Возможность применения нанокompозита магнетит-монтмориллонит в качестве перорального контрастного вещества для МРТ желудочно-кишечного тракта показана в статье [20].

В настоящей работе получены композиты бентонит-оксид железа и исследована их структура, морфология, текстурные свойства и термическая устойчивость. Впервые изучено влияние синтезированных композитов на жизнеспособность грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* М-17.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали бентонит (Sigma-Aldrich, США). Композит был получен методом химического соосаждения солей железа в порах бентонита. Для синтеза композита глину (6.002 г) в условиях интенсивного перемешивания при воздействии ультразвука диспергировали в водном растворе (100 мл), содержащем 1.004 г гексагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.5 г тетрагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для осаждения частиц оксида железа добавляли по каплям водный раствор аммиака. Затем частицы магнетизированного бентонита отделяли внешним полем, трижды промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН и высушивали в вакууме при 70°C до сухого остатка. Полученный композит бентонит-оксид железа представлял собой порошок коричневого цвета.

Порошок оксида железа (магнетит-маггемит) синтезировали также методом соосаждения, но без глинистого минерала.

Размеры частиц исходного бентонита и магнетизированного материала определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact (Германия). Результаты представлены в виде кривых дифференциального и интегрального (кумулятивного) распределения.

ζ -Потенциал исследуемых порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц и ζ -потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

Морфологию и элементный состав бентонита и композита исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия).

Удельную поверхность бентонита и композита бентонит-оксид железа определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе

Nova 1200e (Quantachrome, США). Площадь поверхности, общий объем пор и распределение пор по размерам определяли с использованием моделей Брунауэра-Эммета-Теллера и Барретта-Джойнера-Халенды [21].

Кристаллическую структуру порошков бентонита, оксида железа и композита бентонит-оксид железа исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ на дифрактометре D2 Phaser (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ нм, Германия). Средний размер кристаллитов определяли методом Шеррера, межслоевое расстояние рассчитывали по формуле Брэгга [22].

ИК-спектры пропускания для образцов алюмосиликатов в виде таблеток с КВг регистрировали на спектрометре Avatar 360 FTIR ESR с Фурье-преобразованием (Thermo Nicolet, США) в диапазоне волновых чисел 4000–500 cm^{-1} .

Термический анализ бентонита и композита бентонит-оксид железа выполняли на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA449 F3 (Германия), сопряженного с масс-спектрометром.

Антибактериальную активность исходного и модифицированного порошков глины изучали по отношению к грамотрицательным бактериям *Escherichia coli* М-17. Предварительно культуру *E. coli* М-17 культивировали на скошенном мясопептонном агаре в течение суток. Затем для посевов в питательную среду готовили исходное разведение культуры из расчета 10^3 кл/мл. Образцы исходного и модифицированного бентонита вносили (0.05 г) в мясопептонный бульон объемом 5 мл и подвергали стерилизации кипячением в течение 30 мин. После остывания среды в данные пробирки с бентонитом и контрольную пробирку добавляли по 0.1 мл тестируемой культуры *E. coli* вышеуказанного разведения. Затем все пробирки встряхивали в течение 1–2 мин и помещали на инкубацию при 37°C на сутки.

На следующий день все пробирки встряхивали на шейкере в течение 5 мин и после осаждения порошков выполняли десятикратное разведение материала из контрольной и опытных серий пробирок на физиологическом растворе до конечной степени разведения 10^{14} . Затем были выполнены посевы по 0.1 мл на поверхность агаризованной питательной среды Эндо в чашках Петри, которые были помещены в термостат на сутки при температуре 37°C для роста тестируемой бактериальной культуры. Жизнеспособность бактерий в присутствии порошков бентонита и бентонит-оксид железа оценивали путем подсчета колониеобразующих единиц.

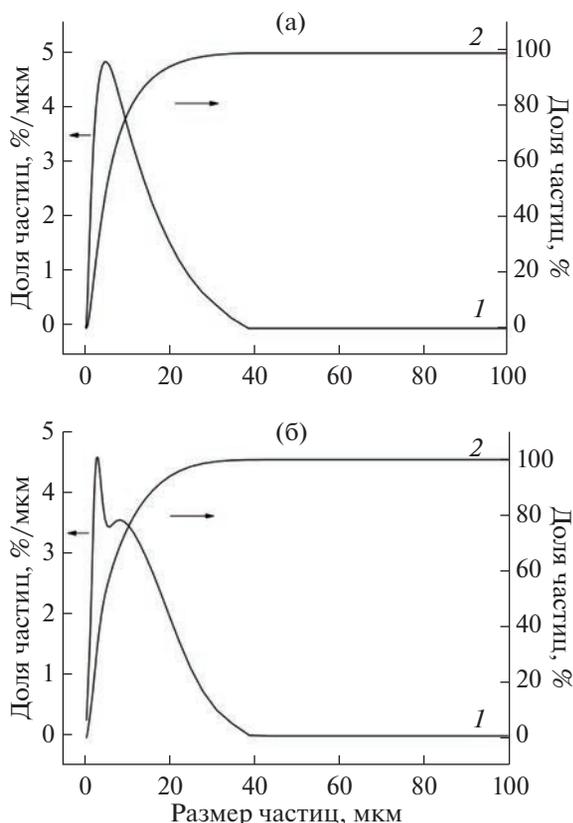


Рис. 1. Распределение частиц бентонита (а) и магнетизированного бентонита (б) по размерам: 1 – кривые дифференциального распределения; 2 – кривые интегрального распределения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение частиц бентонита и магнетизированной глины по размерам приведено на рис. 1а и 1б соответственно. Как видно из интегральных кривых, бентонит и композит содержат микрочастицы с размерами от 1 до 40 мкм. Гранулометрический анализ показал, что полученные дифференциальные распределения имеют мономодальный характер с максимумами при 5 мкм (для бентонита) и 3 мкм (для композита).

Для количественной оценки взаимодействия синтезированных нанопорошков с бактериальными клетками были проведены измерения ζ -потенциала. Согласно полученным данным, для поверхности бентонита эта величина равна -36 мВ, что обусловлено наличием на поверхности глины $-OSiO_2$ -групп. В случае композита ζ -потенциал меньше (по абсолютной величине) и составляет -16.05 мВ. Можно предположить, что это уменьшение связано с интеркаляцией ионов железа, так как для синтезированного магнетита-маггемита $\zeta = -4.24$ мВ. Отметим, что полученные результаты близки к приведенным в [13].

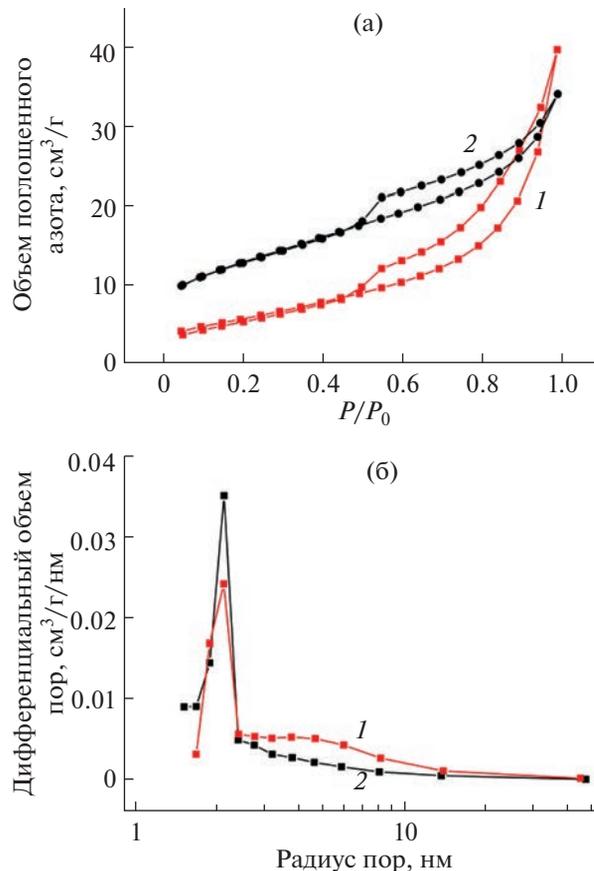


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции паров азота (а) и дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам (б) для образцов бентонита (1) и бентонита-оксида железа (2).

Текстурные характеристики бентонита и магнетизированной глины получены на основе исследований адсорбции–десорбции паров азота при 77 К (рис. 2). Приведенные изотермы (рис. 2а) характеризуются наличием гистерезиса и могут быть отнесены к IV типу по классификации IUPAC [23]. Форма петли гистерезиса для бентонита относится к типу H2, что характерно для глинистых материалов с мезопористой структурой [24]. При модификации бентонита частицами магнетита-маггемита форма петли практически не изменяется (или незначительно сужается). Резкий подъем адсорбционных кривых при высоком относительном давлении (P/P_0) связан с капиллярной конденсацией в порах материала.

Кривые распределения пор по размерам для изученных материалов имеют мономодальный характер (рис. 2б).

Количественный анализ полученных данных показал, что модификация алюмосиликата оксидом железа приводит к снижению площади удельной поверхности от 25.392 до 23.659 м²/г и суммарного объема пор от 0.061 до 0.041 см³/г. Полученные

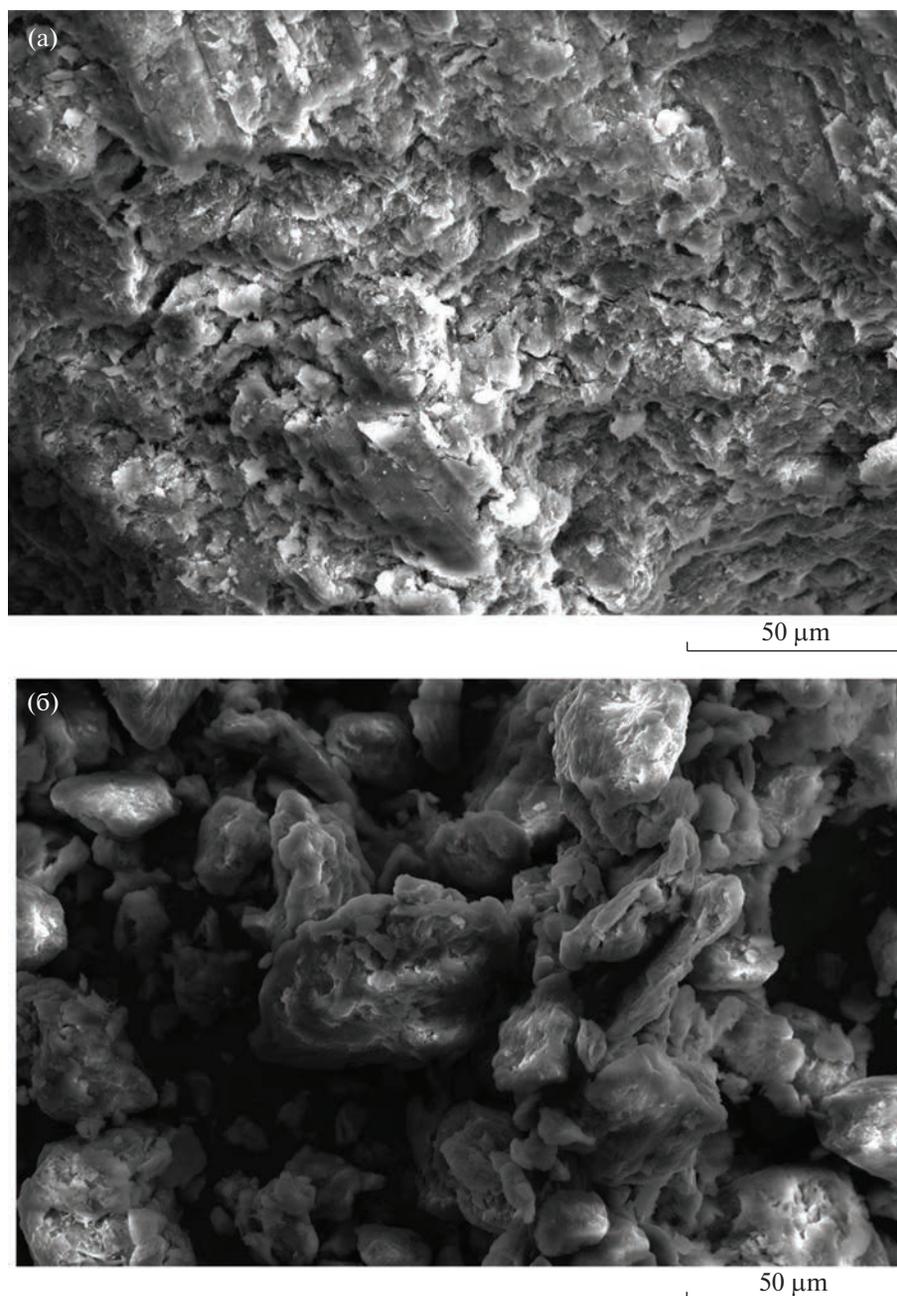


Рис. 3. Электронные микрофотографии бентонита (а) и композита бентонит-оксид железа (б).

данные позволяют предположить, что в процессе синтеза композита поры заполняются наночастицами оксида железа.

На рис. 3 приведены электронные изображения поверхности бентонита и магнетизированной глины, полученные с помощью сканирующей электронной спектроскопии. Из рис. За видно, что исходный бентонит имеет типичную слоистую структуру. Полученный образец композита состоит из агрегатов частиц алюмосиликата различной морфологии с включениями оксида железа (рис. 3б).

По результатам энергодисперсионного анализа определено содержание химических элементов в бентоните и композите (табл. 1). Исследованные порошки содержат элементы кремнекислородного и алюмокислородного каркаса (O, Si, Al). Кроме того, на рассмотренном участке магнетизированной глины обнаружено Fe в количестве 26.4%.

Кристаллическая структура исследованных материалов была изучена методом дифракции рентгеновских лучей. На рис. 4 приведены дифрактограммы порошка бентонита, а также син-

тезированных оксида железа и композита бентонит-оксид железа. Дифрактограмма бентонита (рис. 4, кривая 1) свидетельствует о наличии двух кристаллических структур, соответствующих монтмориллонитовой глине (JCPDS № 13-0135) в качестве основной фазы и гексагональному кварцу (JCPDS № 05-0490) в качестве второстепенной фазы [25]. Наиболее выраженный рефлекс при $2\theta = 7.14^\circ$ соответствует базальному расстоянию $d_{001} = 1.24$ нм. Рефлексы при $2\theta = 11.84^\circ, 19.80^\circ, 26.80^\circ, 61.91^\circ$ связаны с кристаллографическими плоскостями (002), (110), (112), (330) и согласуются с данными [13].

Рентгенограмма оксида железа (рис. 4, кривая 2) содержит пики при $2\theta = 30.26^\circ, 35.62^\circ, 43.27^\circ, 57.25^\circ$ и 62.73° , соответствующие плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440). По мнению авторов работы [1], порошок оксида железа, синтезированный методом соосаждения, представляет собой твердый раствор смешанного состава, монофазные магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$) в процессе синтеза не образуются.

Известно, что магнетит имеет гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку, основанную на 32 ионах кислорода, с включением 16 трехвалентных ионов железа в тетраэдрических и октаэдрических порах (положения А и В соответственно) и восьми двухвалентных ионов железа в положениях В [26]. Маггемит, как и магнетит, имеет обратную шпинельную кристаллическую структуру с той лишь разницей, что в ней отсутствуют двухвалентные ионы железа, что компенсируется наличием вакансий в В-местах. Поэтому химическую формулу стехиометрического маггемита можно представить как $Fe_{2.667}O_4$, а формулу твердого раствора – как $Fe_{3-\delta}O_4$, где величина $3 - \delta$ характеризует дефектность исследуемого оксида железа [27].

В настоящем исследовании для оценки дефектности синтезированных материалов был использован подход, развитый в упомянутых работах [1, 27], согласно которому дефектность может быть оценена по размеру элементарной ячейки кристаллической решетки, установленному из данных рентгеновской дифракции. В этих работах проанализированы литературные данные для твердых растворов смешанного состава маггемит-магнетит и получена эмпирическая связь размера элементарной ячейки и дефектности в виде:

$$y = 0.0053x + 0.8341. \quad (1)$$

В этом соотношении $y = a$, нм – длина ребра элементарной ячейки, рассчитанная по межплоскостному расстоянию d_{hkl} по формуле:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2)$$

Переменная x в формуле (1) определяется средней стехиометрией $\langle 3 - \delta \rangle$ материала:

Таблица 1. Данные энергодисперсионного анализа для бентонита и композита бентонит-оксид железа

Элемент	Содержание, ат. %	
	бентонита	бентонита-оксида железа
O	60.81	27.82
Al	16.92	17.82
Si	22.27	21.65
Fe	–	26.40
Cl	–	5.08
Mg	–	1.23

$$x = 3(\langle 3 - \delta \rangle) - 8. \quad (3)$$

Согласно [27], соотношение (3) наглядно характеризует состав твердого раствора маггемит-магнетит, а именно: при $x = 0$ величина средней стехиометрии $\langle 3 - \delta \rangle$ будет равна 2.667, что соответствует чистому маггемиту, при $x = 1$, величина $\langle 3 - \delta \rangle = 3$, что соответствует чистому магнетиту.

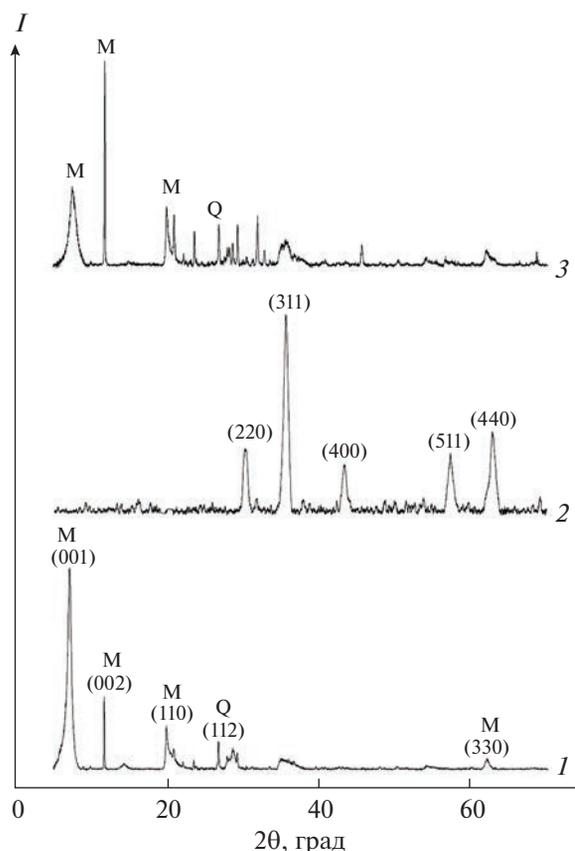


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 – бентонит; 2 – оксид железа; 3 – бентонит-оксид железа. Рефлексы, соответствующие фазам монтмориллонита и кварца, отмечены символами М и Q.

Таблица 2. Результаты оценки дефектности синтезированных материалов оксид железа и бентонит-оксид железа

Параметр	Оксид железа	Бентонит-оксид железа
a_{av} , нм	0.8360	0.8386*
x	0.358	0.849
$\langle 3 - \delta \rangle$	2.786	2.950

* При расчете не учитывали рефлекс при $2\theta \sim 62^\circ$ из-за перекрытия пиков (440) оксида железа и (330) бентонита.

Как показывают результаты использования этого подхода, в случае синтезированного в настоящей работе оксида железа длина ребра элементарной ячейки, рассчитанная по формуле (2) для всех перечисленных выше рефлексов, составляет 0.8360 ± 0.0011 нм. Таким образом, с учетом среднего значения ($a_{av} = 0.8360$ нм) можно заключить, что полученный материал представляет собой твердый раствор маггемит-магнетит с химической формулой $Fe_{2.786}O_4$ (табл. 2).

Необходимо отметить, что на дифрактограмме синтезированного оксида железа отсутствуют рефлексы в области углов (2θ), меньших 20° . Это позволяет регистрировать структурные изменения в глинистом материале при введении наполнителя. Как видно из рис. 4 (кривая 3), дифрактограмма композита содержит все дифракционные пики как оксида железа, так и бентонита. Однако наблюдается незначительное уменьшение межплоскостного расстояния d_{001} (от 1.26 до 1.17 нм). Кроме того, увеличиваются размеры кристаллитов (от 9.21 до 13.0 нм), что указывает на встраивание наночастиц оксида железа в матрицу бентонита.

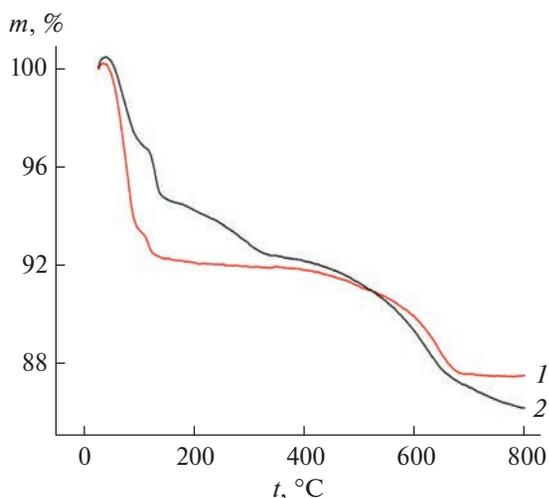


Рис. 5. Термогравиметрические кривые: 1 — бентонит; 2 — бентонит-оксид железа.

Можно предположить, что структура наночастиц маггемит-магнетит при интеркаляции в матрицу глинистого материала будет изменяться. Для проверки этого предположения был использован вышеописанный метод и рассчитана длина ребра элементарной ячейки оксида железа в составе композита, которая оказалась равной 0.8386 ± 0.0010 нм. Результаты оценки дефектности приведены в табл. 2. Видно, что оксид железа в составе композита с бентонитом характеризуется меньшей дефектностью по сравнению с синтезированным $Fe_{2.786}O_4$. Это свидетельствует в пользу предположения, что бентонит тормозит окисление ионов Fe^{2+} в магнетите и тем самым формирование структуры, дефицитной по Fe^{2+} .

Результаты термогравиметрического анализа бентонита и синтезированного композита бентонит-оксид железа приведены на рис. 5. Представленные данные говорят о содержании во всех образцах значительного количества влаги. Из рисунка видно, что начальный этап потери веса имеет большую интенсивность в случае немодифицированной глины. При нагревании образца бентонита до $150^\circ C$ его масса снижается на 8%.

Вторая стадия термического разложения ($400\text{--}700^\circ C$), по-видимому, связана с дегидроксилированием структурных силанольных и алюмоильных групп бентонита. Она протекает с одинаковой интенсивностью для глинистого минерала и композита. Снижение массы образца бентонита на этой стадии (6%) хорошо согласуется с результатами исследований термического поведения монтмориллонита (основного компонента бентонита) [28].

Кроме того, для образца композита при температурах $150\text{--}350^\circ C$ наблюдается снижение веса на ~2%, связанное с дегидроксилированием оксида железа, присутствующего в композите.

На рис. 6 приведены ИК-спектры бентонита и композита бентонит-оксид железа. В ИК-спектре бентонита (спектр 1) видны характерные полосы поглощения алюмосиликата. В области $3700\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ расположены полосы валентных колебаний OH-групп, связанные с октаэдрическими катионами глинистого минерала. Полоса при 1635 см^{-1} относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул H_2O . Валентным колебаниям связей Si—O—Si соответствует полоса с максимумом при 1040 см^{-1} . Полосы при 802 и 464 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям групп Si—O—Si из тетраэдров SiO_4 . Полоса поглощения при 524 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями групп Al—O—Si [29].

В ИК-спектре композита, в отличие от спектра алюмосиликата (рис. 6, спектр 2), наблюдается изменение контура широкой полосы в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, снижение интенсивности и гипсохромный сдвиг на 6 см^{-1} максимума полосы при

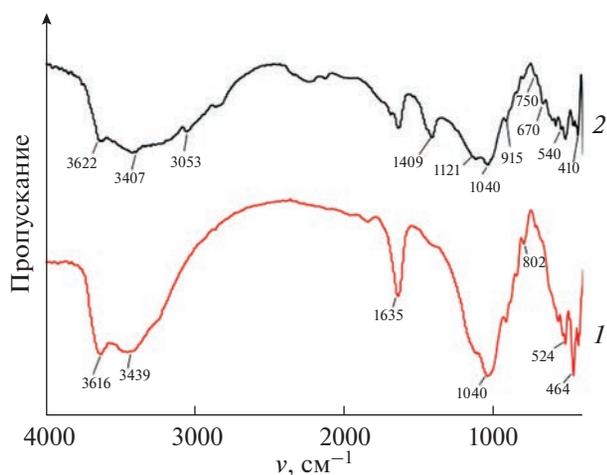


Рис. 6. ИК-спектры: 1 – бентонит, 2 – бентонит-оксид железа.

3616 cm^{-1} и снижение интенсивности полосы в области 1550–750 cm^{-1} с максимумом при 1040 cm^{-1} . Наличие оксидов железа в композите проявляется полосами в интервале 670–410 cm^{-1} . Характерный пик оксида железа ~520 cm^{-1} [29] перекрывается с деформационными колебаниями групп Al–O–Si (524 cm^{-1}). Такие изменения в спектре модифицированной глины можно объяснить образованием водородных связей между кислородсодержащими группами оксида железа и силанольными группами бентонита Si–OH.

Для изучения биологической активности исследуемых материалов по отношению к живым системам в работе проведена оценка жизнеспособности грамотрицательных бактерий *E. coli* M-17 в присутствии бентонита и синтезированного композита бентонит-оксид железа. Микробиологические исследования по определению численности микроорганизмов проводили с использованием метода предельных разведений. В качестве контрольных были выбраны результаты, полученные при культивировании бактерий в питательной среде Эндо без исследуемых порошков.

Визуальный анализ фотографий чашек Петри (рис. 7) свидетельствует о влиянии состава порошка на рост и развитие микроорганизмов. Кроме того, подсчитанное количество живых клеток *E. coli* M-17 в зависимости от состава приведено в табл. 3.

Как видно, культивирование в присутствии бентонита приводит к снижению жизнеспособности бактерий *E. coli* по сравнению с контролем. Одной из причин данного явления, на наш взгляд, является близость значений ζ -потенциала. Для бентонита, как указано выше, $\zeta = -36.0$ мВ, тогда как для клеток *E. coli* M-17 в зависимости от метода определения найдены значения ζ -потенциала в интервале от -30.4 до -42.0 мВ [30]. В

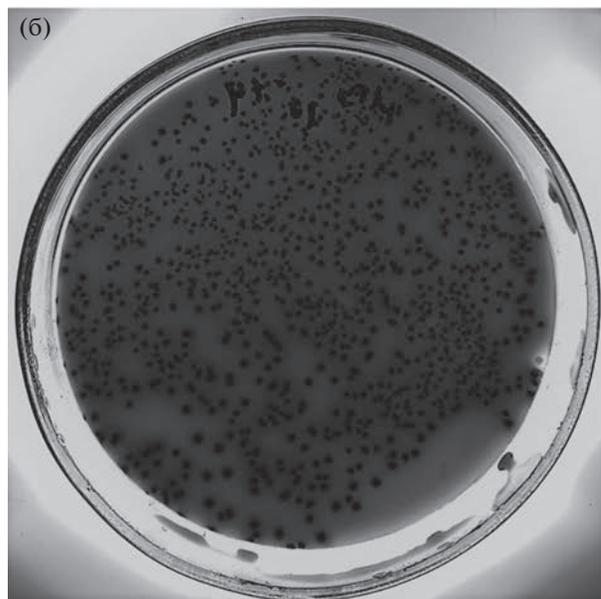
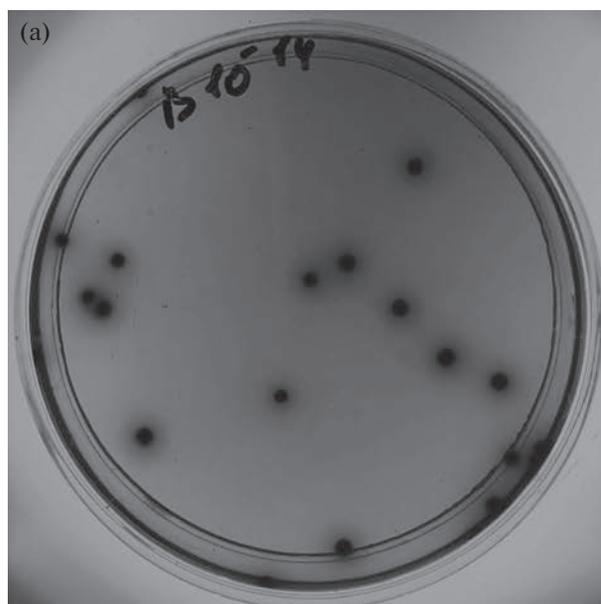


Рис. 7. Оценка жизнеспособности *Escherichia coli* под воздействием бентонита (а) и композита бентонит-оксид железа (б). Высев на среду Эндо из разведения 10^{14} .

этих условиях частицы бентонита взаимодействуют с бактериальными клетками, иммобилизируя их между собой и формируя плотный слой осадка. Это хорошо видно при анализе рис. 7а. Иммобилизация клеток в матрице бентонита среди практически одинаково заряженных частиц ведет к уменьшению поступления питательных компонентов среды к клеткам и нарушению процесса размножения микроорганизмов, уменьшая в итоге количество жизнеспособных *E. coli* M-17.

Таблица 3. Влияние исследуемых материалов на жизнеспособность бактерий *Escherichia coli* M-17

Образец	Количество живых клеток <i>E. coli</i> M-17 на среде Эндо, КОЕ/мл
Контроль	54×10^{14}
Культивирование с бентонитом	28.5×10^{14}
Культивирование с композитом	904×10^{14}

При добавлении в питательную среду порошка бентонит-оксид железа наблюдается увеличение количества жизнеспособных клеток *E. coli* M-17 по сравнению с порошком немодифицированного бентонита и контрольным тестом (табл. 3). По-видимому, благодаря более высокому значению ζ -потенциала частиц композита (-16.05 мВ) увеличивается вероятность их взаимодействия с клетками *E. coli* M-17. Это приводит к формированию развитой каркасной структуры из частиц композита бентонит-оксид железа с большим количеством клеток бактерий на поверхности. Кроме того, присутствие магнитных частиц может способствовать формированию клетками *E. coli* M-17 биопленок, защищающих бактерии от воздействия внешних физико-химических факторов [31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован композиционный порошкообразный материал бентонит-оксид железа и исследованы его физико-химические свойства. Установлено, что при модификации бентонита частицами, соответствующими составу твердого раствора магнетит-маггемитового ряда, наблюдаются изменения в гранулометрическом составе, морфологии поверхности, кристаллической структуре, пористости, ИК-спектрах, термическом поведении, а именно – выявлено уменьшение площади удельной поверхности и суммарного объема пор. Сделан вывод об образовании водородных связей между кислородсодержащими группами оксида железа и силанольными группами бентонита. Результаты проведенных микробиологических тестов продемонстрировали значительное увеличение жизнеспособности грамотрицательных бактерий *E. coli* M-17 при культивировании в присутствии композита бентонит-оксид железа. Полученные данные можно использовать в различных биотехнологических приложениях для адресной магнитоуправляемой доставки лекарств, а также для разработки пробиотических препаратов, содержащих живые бактерии и повышающих их жизнеспособность.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования физико-химических свойств бентонита и композита были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-волжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500044-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилова О.А., Николаева А.М., Коваленко А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030137>
2. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 393. <https://doi.org/10.31857/S0044185622040052>
3. Rahmawati R., Taufiq A., Sunaryono S. et al. // J. Mater. Environ. Sci. 2018. V. 9. P. 155. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.19>
4. Stoia M., Pacurariu C., Istrate R. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4641-x>
5. Hu P., Chang T., Chen W.-J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.238>
6. Папынов Е.К., Номеровский А.Д., Азон А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1449. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2011015X>
7. Avasthi A., Caro C., Pozo-Torres E. et al. // Top. Curr. Chem. 2020. V. 378. P. 40. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-00302-w>
8. Williams M.J., Sanchez E.S., Aluri E.R. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 87. P. 83520. <https://doi.org/10.1039/C6RA11819D>
9. Liu W., Chang Z., Yao P. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 590. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060183>
10. Orolínová Z., Mockovciaková A. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 956. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.014>
11. Chang J., Ma J., Ma Q. et al. // Appl. Clay Sci. 2016. V. 119. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>
12. Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 228. P. 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
13. Zhang H., Liang X., Yang C. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 1019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.036>

14. *Mirbagheri N.S., Sabbaghi S.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 259. P. 134.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.007>
15. *Yan L., Li S., Yu H. et al.* // *Powder Technol.* 2016. V. 301. P. 632.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.051>
16. *Курмангажи Г., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. и др.* // *Коллоидный журнал.* 2021. Т. 83. № 3. С. 320.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030095>
17. *Chen L., Zhou C.H., Fiore S. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 127–128. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.009>
18. *Tireli A.A., Guimarães I.R., Terra J.C. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 870.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2973-x>
19. *Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А. и др.* // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. № 1. С. 74.
<https://doi.org/10.1134/S0132665119010037>
20. *Bartonkova H., Mashlan M., Medrik I. et al.* // *Chem. Pap.* 2007. V. 61. № 5. P. 413.
<https://doi.org/10.2478/s11696-007-0057-9>
21. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. Карнаухова А.П. М.: Мир, 1984.
22. *Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al.* // *Iran Polym. J.* 2019. V. 28. P. 123.
<https://doi.org/10.1007/s13726-018-0683-9>
23. *Sing K.S.W.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
24. *Carrado K.A., Csencsits R., Thiyagarajan P. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 3228.
<https://doi.org/10.1039/B204180B>
25. *Sanaad M.M.S., Farahat M.M., Abdel Khalek M.A.* // *Adv. Powder. Technol.* 2021. V. 32. Is. 5. P. 1573.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.03.013>
26. *Алексеев В.П., Рыбникова Е.В., Шипилин М.А.* // *Вестн. ЯргУ. Сер. Естеств. и техн. науки.* 2012. № 4. С. 10.
27. *Cervellino A., Frison R., Cernuto G. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. V. 47. P. 1755.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714019840>
28. *Shen W., He H., Zhu J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.029>
29. *Ziabari S.A.M., Babamoradi M., Hajizadeh Z. et al.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2020. V. 588. P. 412167.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412167>
30. *Gogry F.A., Siddiqui M.T., Sultan I. et al.* // *Pharmaceutics.* 2022. V. 14. P. 295.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020295>
31. *Летута У.Г., Тихонова Т.А.* // *Докл. АН.* 2019. Т. 484. № 6. С. 768.
32. *Raouia H., Hamida B., Khadidja A. et al.* // *Arch. Microbiol.* 2020. V. 202. P. 77.
<https://doi.org/10.1007/s00203-019-01719-8>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГРАНАТОВ $Y_3MgGa_3SiO_{12}$,
 $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ И $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cr^{3+}

© 2023 г. Н. М. Хайдуков^а, К. С. Никонов^а, М. Н. Бреховских^{а, *},
Н. Ю. Кирикова^б, В. А. Кондратюк^б, В. Н. Махов^б

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

^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 25.03.2023 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены керамические образцы многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных 0.2 ат. % Cr^{3+} . В спектрах люминесценции синтезированных образцов гранатов зарегистрированы перекрывающиеся между собой широкополосная люминесценция в дальней красной области спектра, обусловленная переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} , и узкая полоса в интервале 690–700 нм, соответствующая бесфононной линии перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} . Узкополосная и широкополосная части спектров отнесены к излучениям от двух разных типов хромовых центров, находящихся в октаэдрической координации с различной степенью искажения и силы кристаллического поля, обусловленных наличием на октаэдрической позиции данных гранатов двух ионов, существенно различающихся по кристаллохимическим свойствам, а именно Mg^{2+} и Ga^{3+} (Al^{3+}). Исследованные люминофоры, обладающие широкополосной люминесценцией в фитоактивной дальней красной области спектра, имеют потенциал для использования в тепличных светодиодных светильниках.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, гранат, ионы хрома, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0044457X23600470, **EDN:** OAAOCL

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры, содержащие оптически активные ионы переходных металлов, привлекают внимание исследователей, разрабатывающих новые эффективные источники света. Наибольшее число люминофоров было создано на основе разнообразных соединений, легированных ионами Cr^{3+} , что позволило систематизировать оптические свойства ионов Cr^{3+} в зависимости от кристаллохимических особенностей кристаллических основ люминофоров [1, 2]. Трехвалентный ион хрома Cr^{3+} является эффективным излучающим центром в люминофорах красного, дальнего красного и ближнего инфракрасного спектральных диапазонов, которые широко применяются в таких областях, как ночное видение, оптическая визуализация *in vivo* и анализ свежести пищевых продуктов. В качестве источника света нового поколения светодиод, излучающий в красной и дальней красной спектральной области, получают нанесением соответствующего люминофора на синий светодиод. Такие компактные и эффективные ис-

точники света представляют большой интерес для практического применения [3]. В частности, актуальным направлением является разработка люминофоров, излучающих в красной и дальней красной спектральной области, на основе соединений, содержащих ионы Cr^{3+} , для агротехнического применения, а именно: для стимулирования роста растений в теплицах, поскольку в этих спектральных областях находятся полосы поглощения хлорофиллов А и В, а также фитохрома в основном (P_R) и возбужденном (P_{FR}) состояниях, отвечающих за рост растений [4, 5]. Для эффективного роста растений необходим синий свет с длиной волны в диапазоне 410–500 нм. Таким образом, эффективные лампы, состоящие из синего светодиода и возбуждаемого синим светом люминофора, легированного ионами Cr^{3+} и излучающего в красной или дальней красной области спектра, представляют значительный практический интерес для агротехники [6].

Структура энергетических уровней иона Cr^{3+} описывается хорошо известной диаграммой Танабе–Сугано [7] для ионов с электронной кон-

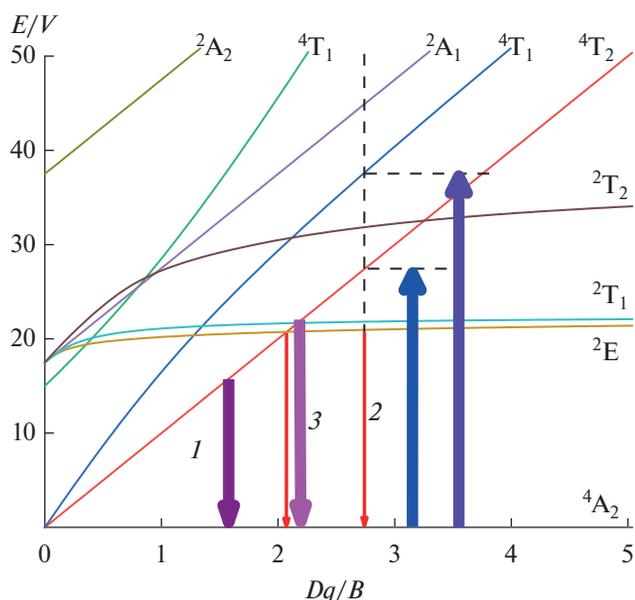


Рис. 1. Диаграмма Танабе–Сугано уровней энергии в зависимости от силы кристаллического поля для ионов с электронной конфигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле. Показаны излучательные переходы для случаев: слабого кристаллического поля (1); сильного кристаллического поля (2); при силе кристаллического поля вблизи точки пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E (3). Основные полосы возбуждения люминесценции показаны для случая сильного кристаллического поля при значении параметра $Dq/B \sim 2.7$.

фигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле (рис. 1). Согласно диаграмме Танабе–Сугано, если параметр Dq/B (Dq – сила кристаллического поля; B – параметр Рака) не превышает величину ~ 2.08 , то можно ожидать широкополосной люминесценции, обусловленной разрешенным по спину переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Если же параметр Dq/B больше указанной выше величины, то будет наблюдаться узкополосный спектр люминесценции, соответствующий запрещенному по спину электронному переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Если параметр Dq/B близок к точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E , то могут наблюдаться оба типа переходов, и спектр будет представлять собой наложение узких линий, обусловленных переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, и несколько сдвинутой в длинноволновую область широкой полосы, соответствующей переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} [8]. В этом случае будет наблюдаться также характерная температурная зависимость формы спектра люминесценции: интенсивность широкой полосы будет уменьшаться при понижении температуры, а узкой линии – увеличиваться, поскольку в этих условиях излучающий уровень 4T_2 заселяется термически [9]. С другой сто-

роны, если в структуре матрицы существуют два (или более) типа позиций ионов Cr^{3+} , то в спектре люминесценции могут присутствовать узкополосный и широкополосный спектры, соответствующие двум разным типам хромовых центров.

Разнообразные гранаты $\{A\}_3\{B\}_2\{C\}_3O_{12}$ широко используются в качестве кристаллических матриц для создания люминофоров на основе люминесценции легирующих ионов редкоземельных и переходных металлов, поскольку в такие гранаты на кристаллографические позиции с кубической $\{$, октаэдрической $\}$ и тетраэдрической $($ симметрией можно вводить катионы разного заряда и ионного радиуса как для изменения химического состава самой матрицы, так и в качестве активирующих ионов [10]. В структурах многокомпонентных гранатов $\{Y\}_3[MgGa](Ga_2Si)_3O_{12}$, $\{Y\}_3[MgGa](AlGaSi)O_{12}$ и $\{Y\}_3[MgGa](Al_2Si)O_{12}$ или $\{Y\}_3[MgAl](AlGaSi)O_{12}$ октаэдрические позиции, на которых может размещаться легирующий ион Cr^{3+} , занимают три разных иона: Mg^{2+} , Ga^{3+} и Al^{3+} , при этом ионы Ga^{3+} и Al^{3+} могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции вследствие их кристаллохимических особенностей [11]. Поэтому потенциально в данных гранатах можно ожидать существование различных типов оптических хромовых центров как следствие катионной разупорядоченности на октаэдрической позиции в структуре граната. В настоящей работе исследованы люминесцентные свойства серии гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}$ ($x = 0, 1, 2$), легированных ионами Cr^{3+} , с целью выяснения природы особенностей в наблюдаемых спектрах, а также оценки возможностей использования данных материалов как эффективных люминофоров, излучающих в дальней красной спектральной области (700–800 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, содержащие 0.2 ат. % Cr^{3+} относительно ионов алюминия и галлия, были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза с использованием Y_2O_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%), Ga_2O_3 (99.99%), SiO_2 (99.99%) и Cr_2O_3 (99.99%), а также $MgCO_3$ и MgF_2 в соотношении 1 : 1. MgF_2 использовали как источник магния и в качестве плавня для понижения температуры синтеза соответствующих гранатов. Исходные реактивы смешивали в соответствующих стехиометрии соотношениях и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. Порошковые смеси односно прессовали в матрице из нержавеющей стали при давлении ~ 150 МПа в таблетки диаметром 10 и толщиной ~ 2 мм. Спрессованные таблетки подвергали последовательному отжигу при температурах 600, 1000, 1150 и 1300°C в корун-

довых тиглях в течение 4 ч на воздухе. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенодифракционного анализа. В случае появления дополнительной фазы в образец добавляли 1–2 мас. % MgF_2 , чтобы компенсировать потерю MgO во время отжига [12, 13].

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке, в которой в качестве источника возбуждающего излучения применялся синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 [14]. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Детектирование люминесценции осуществляли с помощью ФЭУ-62, обладающего высокой чувствительностью в дальней красной области спектра (максимальная спектральная чувствительность при 800 нм). Спектральное разрешение при измерениях спектров люминесценции составляло 0.2 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~80 К). Для низкотемпературных измерений использовали малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Температуру контролировали с помощью калиброванного платинового термосопротивления РТ100Ω.

Спектры возбуждения люминесценции и кинетику люминесценции измеряли при комнатной температуре, используя спектрофлуориметр SM 2203 (Solar, Минск). Источник возбуждающего излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько мс. Типичное спектральное разрешение при измерениях спектров возбуждения люминесценции составляло 2 нм. Измерения кинетики люминесценции при низкой температуре выполняли на вышеописанной установке [14] при возбуждении синим светодиодом, работающим в импульсном режиме, приводимом в действие генератором прямоугольных импульсов с шириной импульса 1 мс и периодом 100 мс. Периодический сигнал люминесценции от ФЭУ регистрировали цифровым запоминающим осциллографом АК ИП-4127/2. Из-за большой длительности возбуждающего импульса (~1 мс) кривые затухания люминесценции, зарегистрированные на данной установке, могли количественно анализироваться только для достаточно длительного времени распада – порядка нескольких мс.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамик контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом CuK_α -излучении. Для идентификации синтезиро-

ванных соединений использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и базу данных COD. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что все синтезированные керамические образцы принадлежат к кубической сингонии и имеют структурный тип граната (рис. 2). Параметр кубической решетки a , определенный из анализа рентгенограмм, составляет 12.219, 12.125 и 12.032 Å для $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ соответственно, т.е. наблюдается некоторое уменьшение параметра a при замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} вследствие различия ионных радиусов этих ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр люминесценции ионов Cr^{3+} в каждом из синтезированных керамических образцов гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, измеренный при возбуждении синим светодиодом (455 нм) при 295 К (рис. 3), состоит из наложенных друг на друга узкой полосы при 695 нм и широкой полосы с максимумом в области 740–760 нм. Разумно предположить, что узкая полоса соответствует бесфононной линии (БФЛ) перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, а широкая полоса обусловлена переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} . Отметим, что спектральная ширина последней слишком велика для одного хромового центра, т.е. за широкую полосу, по-видимому, отвечает более чем один оптический центр. В пользу этого предположения говорит и асимметричная форма широких полос люминесценции. Как видно из рисунка, пик узкой полосы и максимум широкой полосы претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия, хотя сдвиг узкой полосы в данной серии из трех матриц $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ составляет всего ~4 нм, а широкая полоса сдвигается на ~25 нм. Это различие соответствует характеру изменения уровней энергии состояний ${}^2\text{E}$ и ${}^4\text{T}_2$ в зависимости от силы кристаллического поля Dq/B и подтверждает, что узкая полоса является следствием перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, а не является БФЛ широкополосной люминесценции перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. При замещении ионов галлия ионами алюминия увеличивается также относительная интенсивность узкой полосы.

Измеренные при 295 К спектры возбуждения люминесценции демонстрируют характерную для спектров возбуждения люминесценции ионов Cr^{3+} форму с двумя основными широкими полосами, соответствующими переходам ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (более длинноволновая) и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ в ионе Cr^{3+} (рис. 4). Обе полосы в спектрах возбуждения, как и в спектрах люминесценции, претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия иона-

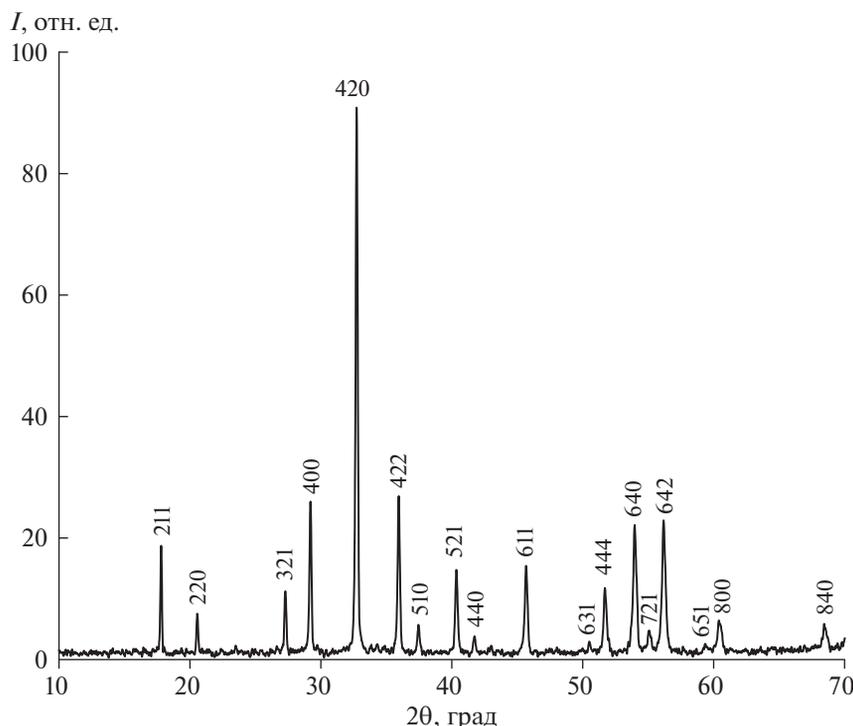


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма керамики граната $Y_3MgGaAl_2SiO_{12} : 0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$.

ми алюминия (особенно хорошо это видно в случае более коротковолновой полосы). Спектры возбуждения, полученные при детектировании люминесценции в области узкого пика ($\sim 693 \text{ нм}$) и широкой полосы ($\sim 750 \text{ нм}$), немного смещены по отношению друг к другу, хотя из-за спектрального перекрытия узкой и широкой полос люми-

несценции, а также малой интенсивности узкой полосы при 295 К полностью разделить их спектры возбуждения не представляется возможным, и измеренные спектры возбуждения фактически представляют собой спектры возбуждения широкополосной люминесценции, но детектируемой при разных длинах волн. Спектры возбуждения в области $\lambda > 650 \text{ нм}$ измеряли с временной задержкой ($\sim 10 \text{ мкс}$) по отношению к импульсу возбуждения от ксеноновой лампы, чтобы предотвратить регистрацию рассеянного света от лампы. В спектре возбуждения широкополосной люминесценции (750 нм) ионов Cr^{3+} в $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ имеется слабый пик при $\sim 693 \text{ нм}$, соответствующий по длине волны узкому пику в спектре люминесценции. Для остальных образцов, т.е. для $x = 0, 1$, никакая структура в аналогичной области спектров возбуждения люминесценции не просматривается.

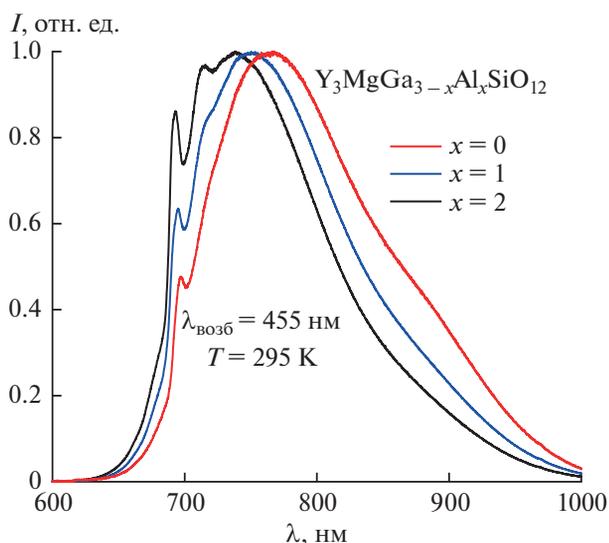


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12} : 0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$), измеренные при комнатной температуре.

Кривые затухания люминесценции (рис. 5), детектируемой в области узкого пика ($\sim 695 \text{ нм}$) и широкой полосы ($\sim 750 \text{ нм}$) при комнатной температуре, также несколько отличаются и могут быть достаточно хорошо смоделированы двухэкспоненциальным распадом: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, хотя основной вклад в кинетику люминесценции дает более быстрая компонента с временем затухания, хорошо соответствующим времени распада для разрешенного по спину перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , а именно: ~ 0.10 и $\sim 0.16 \text{ мс}$ в $Y_3MgGa_3SiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ соответ-

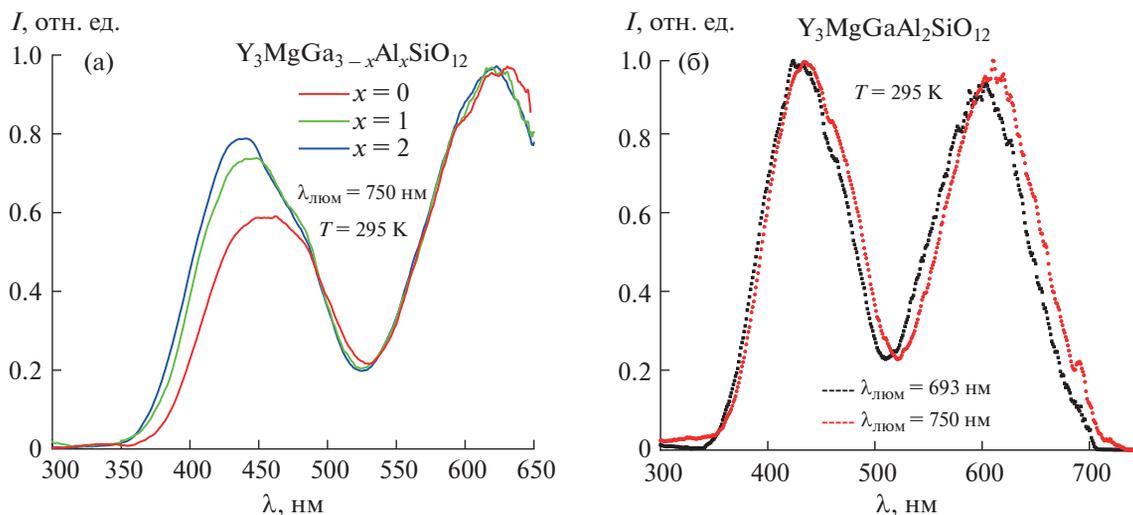


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 750 нм, полученные для серии гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$) (а), и спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 750 и 693 нм, измеренные для граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$ с временной задержкой $\sim 10 \text{ мкс}$ по отношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы (б).

ственно. Более длительная компонента (с $\tau \sim 1 \text{ мс}$) ожидаемо составляет существенно меньшую долю в общей кинетике люминесценции, особенно при регистрации люминесценции в области широкой полосы ($\sim 750 \text{ нм}$), в соответствии с малой интенсивностью узкополосной люминесценции, обусловленной запрещенным по спину переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Спектры люминесценции, измеренные с различной временной задержкой по от-

ношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы, также ясно демонстрируют, что время затухания люминесценции в узких полосах больше, чем в широкой полосе (рис. 6), т.е. узкополосная и широкополосная люминесценция соответствует излучательным переходам с разных возбужденных состояний, имеющих разное время жизни.

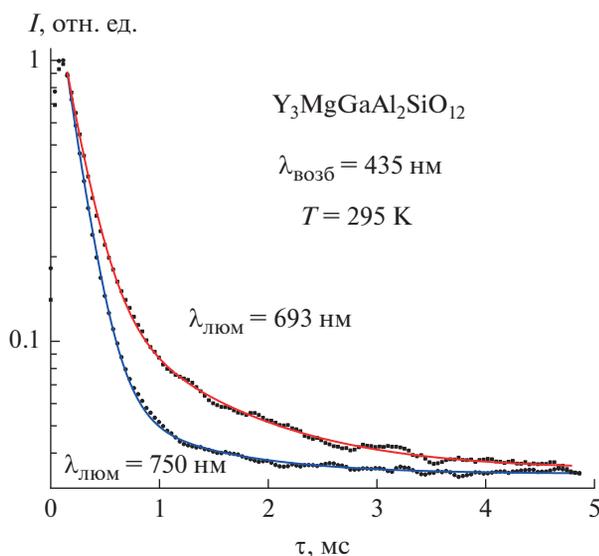


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции, измеренные при 750 и 693 нм для $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$. Результаты моделирования суммой двух экспонент для 750 нм: $\tau_1 = 0.16 \text{ мс}$, $\tau_2 = 0.89 \text{ мс}$, $A_2/A_1 = 0.03$; для 693 нм: $\tau_1 = 0.18 \text{ мс}$, $\tau_2 = 1.01 \text{ мс}$, $A_2/A_1 = 0.13$.

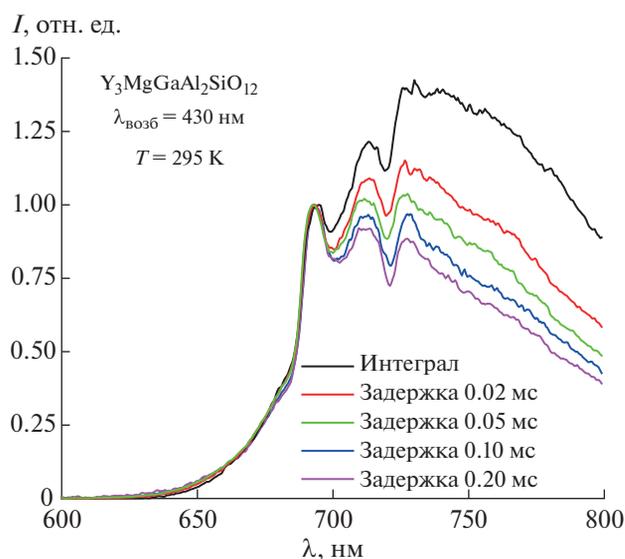


Рис. 6. Нормированные к интенсивности в пике $\sim 693 \text{ нм}$ спектры люминесценции граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$, измеренные с различной временной задержкой по отношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы (возбуждение на длине волны 430 нм).

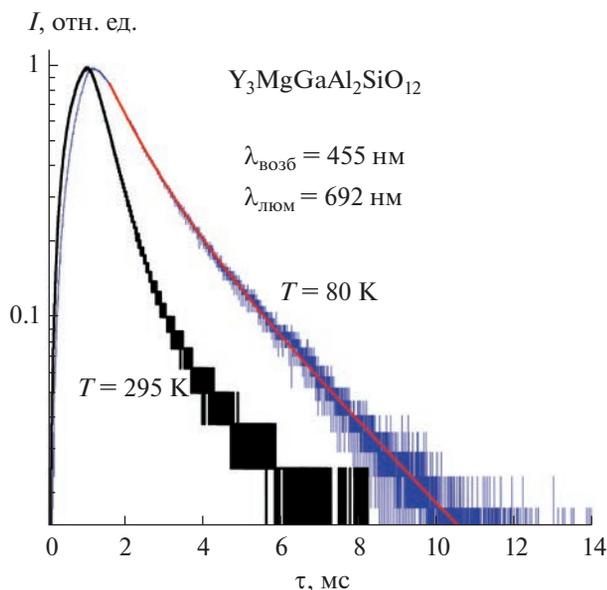


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции, регистрируемой на длине волны 692 нм при комнатной температуре и температуре жидкого азота, для $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$: 0.2 ат. % Cr^{3+} . Результат моделирования суммой двух экспонент для кривой, измеренной при температуре жидкого азота (красная кривая): $\tau_1 = 0.96$ мс, $\tau_2 = 2.70$ мс, $A_2/A_1 = 0.93$.

Измерения кривых затухания люминесценции ионов Cr^{3+} при температуре жидкого азота показали, что кинетика люминесценции в узком пике существенно медленней при низкой температуре, чем кинетика, измеренная на этой же длине волны при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 7 показаны кривые затухания люминесценции ионов Cr^{3+} при 692 нм, измеренные при разных температурах для граната $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$. Для температуры 80 К моделирование кривой затухания люминесценции двухэкспоненциальным распадом дает оценки времени распада $\tau_1 = 0.96$ мс и $\tau_2 = 2.70$ мс с примерно равным соотношением амплитуд $A_2/A_1 = 0.93$, т.е. время затухания люминесценции в узком пике по порядку величины соответствует ожидаемому для запрещенного по спине перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Отметим, что в соответствии с данными работы [15] кинетика затухания люминесценции ионов Cr^{3+} в гранате $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ является чисто экспоненциальной, а время жизни возбужденного состояния 2E равно 1.9 и 7.8 мс при комнатной температуре и 77 К соответственно. Несколько более короткое время и неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}$ означают тушение люминесценции, которая может быть связана с возможной передачей энергии от хромовых центров на другие центры. Однако точность измерений кинетики люминесценции, выполняемых при низ-

кой температуре, не позволяет проводить реальный количественный анализ данных по кинетике люминесценции. По этой же причине можно получить только приблизительную оценку времени затухания широкополосной люминесценции ионов Cr^{3+} с уровня 4T_2 при температуре жидкого азота, которая для граната $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ дает величину порядка 0.5 мс при регистрации на длине волны 740 нм.

При понижении температуры образцов в их спектрах люминесценции (рис. 8) сильно возрастает интенсивность узкого пика, т.е. БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$; наблюдается небольшое (~2 нм) коротковолновое смещение спектрального положения этих пиков, характерное для БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} [16]; более четко проявляются дополнительные особенности с длинноволновой стороны от БФЛ, т.е. стоксовы вибронные линии; небольшое “плечо”, наблюдаемое в спектре люминесценции при комнатной температуре с коротковолновой стороны от БФЛ (антистоксовы вибронные линии), исчезает при низкой температуре. С другой стороны, спектральное положение и интенсивность широкой полосы демонстрируют разные тенденции для разных образцов гранатов. Для ионов Cr^{3+} в гранате $Y_3MgGa_3SiO_{12}$ при понижении температуры до ~80 К широкая полоса люминесценции демонстрирует значительный рост интенсивности и достаточно большой длинноволновый сдвиг (~40 нм). Для $Y_3MgGa_2AlSiO_{12} : Cr^{3+}$ широкая полоса показывает незначительное увеличение интенсивности и небольшой длинноволновый сдвиг с уменьшением температуры. В $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ интенсивность и спектральное положение широкой полосы ионов Cr^{3+} практически не претерпевают заметных изменений с температурой. Следует отметить также довольно большое неоднородное уширение БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (полная ширина на полувысоте ~150 cm^{-1}), что обусловлено наличием структурной разупорядоченности в решетке данных многокомпонентных гранатов из-за статистического распределения разных катионов на октаэдрических и тетраэдрических позициях [17]. При низкой температуре также хорошо видна асимметричность формы БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, особенно четко проявляющаяся для ионов Cr^{3+} в матрице $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ (рис. 9), что отражает характерное расщепление излучательного уровня 2E (в данном случае ~50 cm^{-1}) иона Cr^{3+} , наблюдаемое во многих матрицах либо из-за локального искажения симметрии кристаллического поля [18], либо из-за наличия двух типов Cr^{3+} -центров с близкими параметрами [19].

Таким образом, результаты измерений, проведенных для серии гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}$ ($x = 0, 1, 2$), легированных ионами Cr^{3+} , показали,

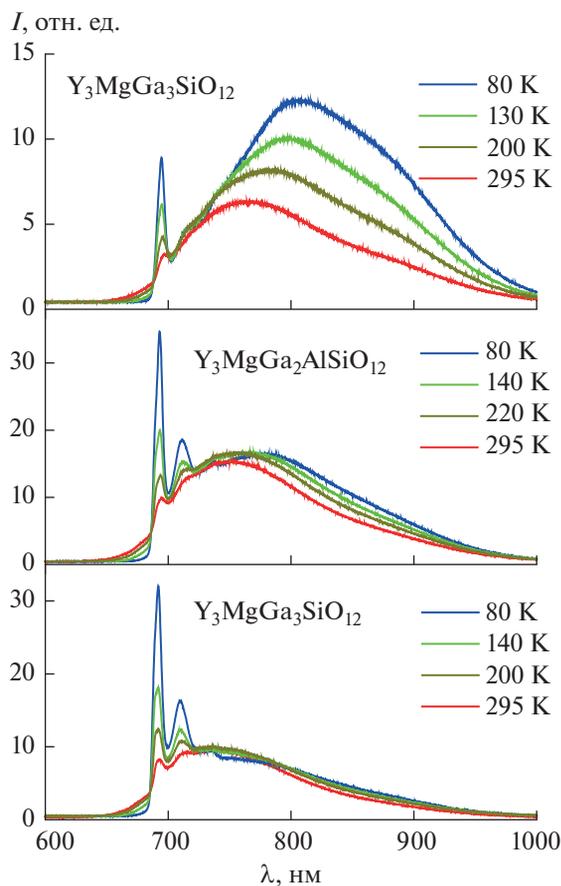


Рис. 8. Спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}:0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$), измеренные при разных температурах. Возбуждение при 455 нм.

что спектр люминесценции каждого из этих люминофоров состоит из наложенных друг на друга узких линий, приписанных БФЛ и вибронным линиям перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, и широкой полосы, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} . Отметим, что измерения кривых затухания люминесценции подтвердили, что узкие линии нельзя связать с БФЛ и вибронными линиями люминесценции, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , поскольку узкополосная и широкополосная люминесценция имеют разную кинетику затухания. Также отметим, что температурное поведение спектрального положения и соотношения интенсивностей узкополосной ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и широкополосной ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ люминесценции не соответствует случаю одного типа Cr^{3+} -центров, для которого параметр Dq/B близок к точке пересечения уровней энергии для состояний 4T_2 и 2E , что можно было ожидать по причине существования единственной октаэдрической позиции в структуре граната. Изменения с температурой узкой и широкой полос люминесценции выглядят как

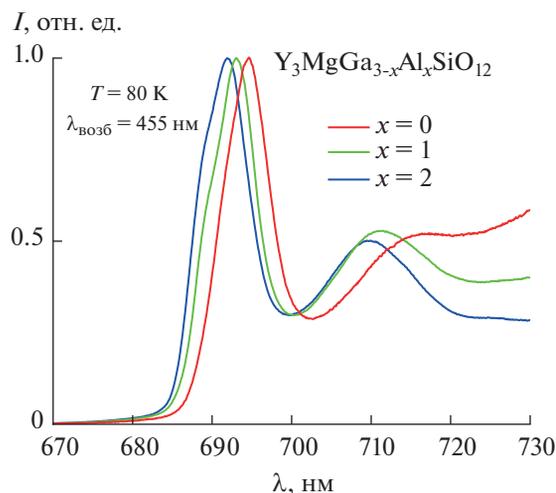


Рис. 9. Спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}:0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$) при температуре 80 К, показанные в узком спектральном диапазоне и нормированные к интенсивности узких пиков люминесценции.

независимые друг от друга. Таким образом, полученные данные самосогласованно интерпретируются, если предположить, что узкополосный и широкополосный спектры соответствуют двум разным типам хромовых центров. Тем не менее, вполне вероятно, что в широкую полосу вносят некоторый вклад и вибронные полосы люминесценции хромового центра, испускающего узкополосную ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ люминесценцию.

С использованием полученных данных по спектрам возбуждения люминесценции и известных формул [20] были рассчитаны значения параметра Dq/B для иона Cr^{3+} в исследуемых матрицах гранатов. В качестве величин энергии состояний 4T_1 и 4T_2 были взяты энергии фотонов в пиках соответствующих полос возбуждения люминесценции, что дает неточные результаты, поскольку реальным энергиям этих состояний соответствуют энергии чисто электронных переходов (т.е. БФЛ) ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1$ и ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$. Однако определить точные значения энергий БФЛ этих переходов из полученных экспериментальных спектров для широких полос люминесценции и возбуждения люминесценции не представляется возможным, и результаты данных расчетов следует рассматривать как приблизительные оценки величины этого параметра. Полученные значения параметра Dq/B оказались равными 2.75, 2.47 и 2.38 для ионов Cr^{3+} в гранатах $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ соответственно, т.е. заметно превосходят величину 2.08. Таким образом, расчеты показывают, что в указанной системе следует ожидать только узкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе

Cr^{3+} . Но за существование широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , должен отвечать другой хромовый центр, на который индуцируется кристаллическое поле с меньшим значением параметра Dq/B . С другой стороны, необходимо отметить, что диаграммы Танабе–Сугано построены для идеально-го октаэдрического кристаллического поля, и отклонение от октаэдрической симметрии приводит к различию между теоретическим и реальным спектроскопическим положением полос люминесценции.

Структура гранатов состоит из искаженных тетраэдров CO_4^{z-} , каждый из которых связан общими углами с искаженными октаэдрами BO_6^{y-} , создавая трехмерный каркас. Междоузлия заняты ионами металлов А, так что каждый из них оказывается окружен восемью атомами кислорода, которые находятся в углах искаженного куба, а именно додекаэдра. В нашем случае на додекаэдрической позиции находятся только трехвалентные ионы иттрия, а тетраэдрическую позицию статистически занимают ионы Si^{4+} и Ga^{3+} или Si^{4+} , Ga^{3+} и Al^{3+} , а также ион Cr^{3+} , который не проявляет оптической активности в тетраэдрическом окружении [21]. Также нет основания полагать, что может наблюдаться люминесценция ионов Cr^{3+} , расположенных на додекаэдрической позиции, учитывая, что наблюдается только узкополосная люминесценция на переходе ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ от ионов Cr^{3+} , занимающих октаэдрическую позицию в структуре $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [22], где инверсия между ионами Mg^{2+} и Al^{3+} (Cr^{3+}) более вероятна, чем между Y^{3+} и Ga^{3+} (Cr^{3+}), учитывая их ионные радиусы. Таким образом, наблюдаемый спектр люминесценции обусловлен ионами Cr^{3+} , занимающими единственную октаэдрическую позицию в структурах исследуемых гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, на которой статистически размещены ионы двухвалентного магния и трехвалентные ионы галлия или алюминия. В этом контексте необходимо отметить существенные различия в кристаллохимических свойствах ионов Mg^{2+} и Ga^{3+} , а также Al^{3+} , в частности в их ионных радиусах, а именно: 0.72, 0.62 и 0.535 Å соответственно для шестикратной координации. Это различие в свойствах приводит к локальным искажениям структуры гранатов, в частности октаэдрической позиции. Таким образом, спектроскопические свойства ионов Cr^{3+} обусловлены симметрией и силой кристаллического поля вследствие этих искажений. С другой стороны, в структуре граната октаэдры соединяются через общие углы с шестью тетраэдрами ионов Si^{4+} и трехвалентных ионов алюминия и галлия, которые в комбинации с октаэдрами магния и

трехвалентных ионов определяют симметрию и силу кристаллического поля. Учитывая, что для компенсации заряда тетраэдры ионов Si^{4+} предпочтительнее должны находиться в окружении ионов Mg^{2+} , чем октаэдров трехвалентных ионов, имеется некоторое ограниченное число комбинаций октаэдров трехвалентных ионов и магния с окружающими их тетраэдрами трехвалентных ионов и кремния. Доминирующие комбинации в статистическом распределении ионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в структуре индуцируют симметрию и силу кристаллического поля, которые определяют оптические свойства хромовых центров в исследуемых гранатах. Другими словами, в структурах гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ проявляются две системы кристаллического поля, индуцируемого относительно небольшими трехвалентными ионами Ga^{3+} и Al^{3+} и более крупными двухвалентными ионами Mg^{2+} , и надо полагать, что сила кристаллического поля, обусловленная трехвалентными ионами, несколько больше, чем этот параметр, определяемый более крупным двухвалентным ионом. Соответственно, узкополосная люминесценция обусловлена ионами Cr^{3+} , находящимися в кристаллическом поле, индуцируемом относительно небольшими трехвалентными ионами, а широкополосная люминесценция – ионами Cr^{3+} , находящимися в более слабом кристаллическом поле, вызванном более крупными двухвалентными ионами магния.

В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано уровней энергии для d^3 -ионов, энергия излучающего уровня ${}^2\text{E}_g$ иона Cr^{3+} практически не зависит от силы кристаллического поля, воздействующего на ион Cr^{3+} (рис. 1). Считается общепризнанным [23], что эта энергия определяется эффектом делокализации внешних d -электронов иона Cr^{3+} из-за образования химических связей с лигандами (нефелоксетический эффект), а именно: эта энергия выше для более ионной связи и ниже для более ковалентной связи. В связи с этим необходимо отметить, что БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ для ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ детектируется при 690 нм [24], т.е. при гетеровалентном замещении $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Ga}^{3+}$ БФЛ данного перехода (в соответствии с нашими данными) сдвигается в длинноволновую область до 694 нм для ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$. Таким образом, ковалентная компонента связи $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ увеличивается при замещении Ga на Mg, имеющий несколько меньшую величину электроотрицательности, а именно 1.81 и 1.31 соответственно. При последующем замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} происходит незначительный сдвиг полосы люминесценции в коротковолновую область, и здесь необходимо отметить, что такой же сдвиг в коротковолновую область наблюдается для полосы

люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [24].

Спектр широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} , также претерпевает коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия. В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано уровней энергий для d^3 -ионов (рис. 1), коротковолновый сдвиг данной полосы наблюдается при увеличении силы кристаллического поля, действующего на ион Cr^{3+} . Действительно, при замещении ионов Ga^{3+} на ионы Al^{3+} , имеющие меньший радиус, наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки и, как следствие, уменьшение расстояния от иона Cr^{3+} до ближайших ионов кислорода в октаэдре, что должно приводить к увеличению силы кристаллического поля. По той же причине обе полосы в спектрах возбуждения люминесценции также претерпевают ожидаемый коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия из-за увеличения энергии состояний ${}^4\text{T}_2$ и ${}^4\text{T}_1$ при увеличении силы кристаллического поля.

Увеличение интенсивности люминесценции при понижении температуры от комнатной до более низкой означает, что при комнатной температуре данный тип люминесценции испытывает температурное тушение. В качестве механизма температурного тушения для ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ люминесценции d^3 -ионов (Cr^{3+} , Mn^{4+}) обычно рассматриваются термостимулированные безызлучательные переходы через активационный барьер по схеме: ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (рис. 10а) [25]. Для люминесценции на переходе ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ очевидным каналом тушения является термостимулированный безызлучательный переход из возбужденного состояния ${}^4\text{T}_2$ в основное состояние ${}^4\text{A}_2$ (рис. 10б). Как хорошо видно на диаграммах (рис. 10), в обоих случаях энергия активации и, следовательно, температура тушения люминесценции увеличиваются при увеличении энергии состояния ${}^4\text{T}_2$ или при уменьшении релаксации решетки около иона хрома при его переходе в возбужденное состояние ${}^4\text{T}_2$. Исследования температурных зависимостей спектров люминесценции для данной серии гранатов показали, что только в случае матрицы $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} , т.е. люминесценция, обусловленная переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , не претерпевает температурного тушения в диапазоне температур 80–295 К, и это коррелирует с тем фактом, что энергия перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} является наибольшей в данной матрице в рассматриваемой серии гранатов, т.е. энергия активации температурного тушения люминесценции Cr^{3+} в этой матрице должна быть наибольшей.

Длинноволновое смещение положения максимума широкой полосы люминесценции при понижении температуры, наблюдаемое особенно отчетливо для матрицы $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, происходит на самом деле в результате роста интенсивности в длинноволновой части ее спектра. Поскольку в матрицах этих многокомпонентных гранатов имеется сильное неоднородное уширение спектров из-за разупорядоченности структуры, можно предположить, что фактически в этих матрицах имеется множество хромовых центров с различным локальным кристаллическим полем, т.е. с различающимися значениями энергии излучательных состояний ${}^4\text{T}_2$ иона Cr^{3+} . Существование нескольких хромовых центров можно продемонстрировать, разложив спектр люминесценции на несколько полос. На рис. 11 показан пример разложения на несколько полос спектра люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% } \text{Cr}^{3+}$, преобразованного в спектр на единичный интервал энергии и приведенного в энергетическом масштабе по оси x . В данном примере, который следует рассматривать как некоторое приближение к истинной структуре спектра, форма спектра представляет собой наложение узкополосного спектра (уширенные БФЛ и вибранные полосы), обусловленного переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, и двух широких полос, соответствующих двум хромовым центрам с люминесценцией, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , хотя реально таких центров с несколько различающейся энергией данного перехода может быть множество. При понижении температуры условия для тушения перестают выполняться для хромовых центров с наименьшей энергией состояния ${}^4\text{T}_2$ в Cr^{3+} , т.е. с наименьшей энергией активации температурного тушения, и интенсивность их люминесценции, т.е. люминесценции в длинноволновой части спектра, растет. В матрице $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, в которой энергия состояний ${}^4\text{T}_2$ иона Cr^{3+} наибольшая, условия для температурного тушения в рассматриваемой области температур не выполняются ни для каких хромовых центров, образующихся при замещении ионов Ga^{3+} или Al^{3+} , и тушение ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ люминесценции не наблюдается.

Спектр люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ с максимумом полосы при ~ 740 нм хорошо перекрывается со спектром поглощения фитохрома P_{FR} , а коротковолновая полоса возбуждения данной люминесценции хорошо соответствует спектру люминесценции стандартного синего светодиода 455 нм, т.е. данный люминофор может представлять практический интерес для использования в лампах искусственного освещения в теплицах для стимулирования роста растений.

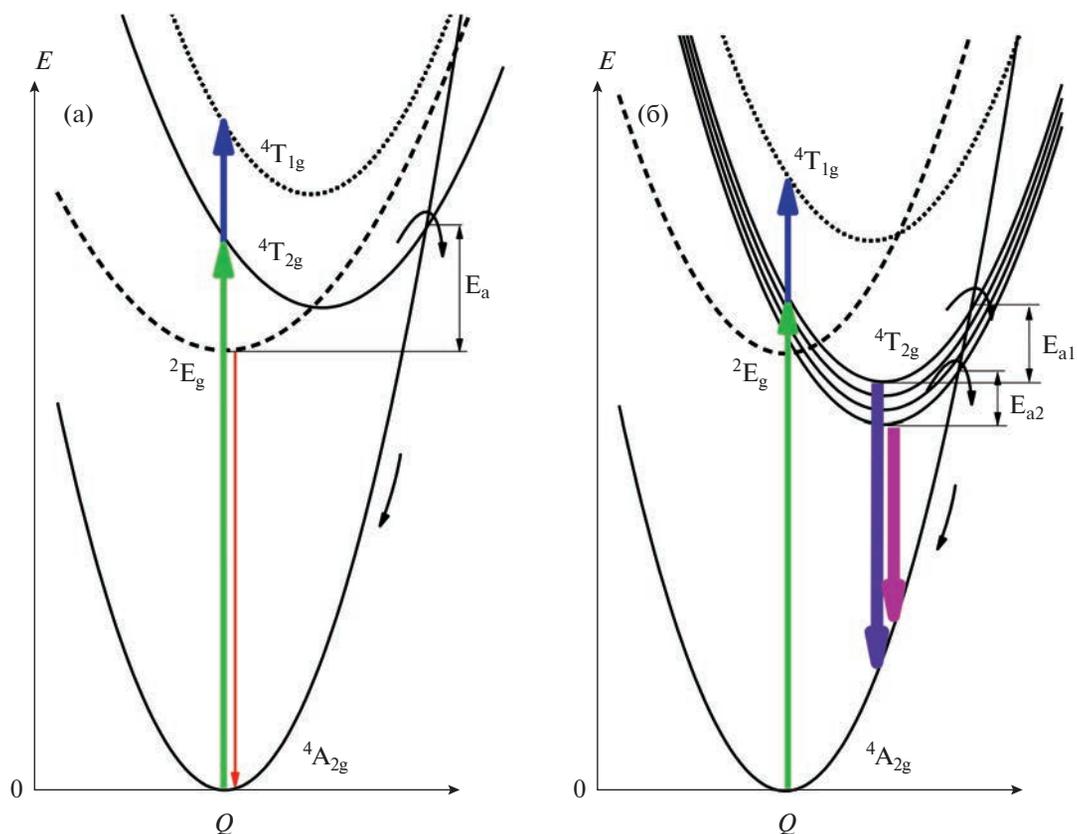


Рис. 10. Схема энергетических уровней, а также радиационных и безызлучательных переходов в пространстве конфигурационной координаты для ионов Cr^{3+} , описывающая механизм температурного тушения люминесценции для Cr^{3+} -центров при люминесценции, обусловленной переходами ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (а) и ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (б). Широкие стрелки вверх – полосы поглощения, тонкая стрелка вниз (а) – излучательный переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, широкие стрелки вниз (б) – излучательные переходы ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, тонкие изогнутые стрелки – безызлучательные переходы. E_a – энергия активации температурного тушения.

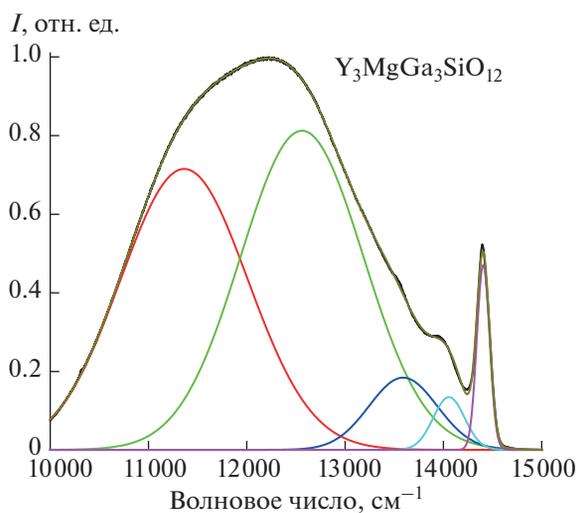


Рис. 11. Разложение на несколько полос (гауссиан) спектра люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$ при 80 К, преобразованного в спектр на единичный интервал энергии и приведенного в энергетическом масштабе по оси x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах люминесценции образцов многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных трехвалентными ионами хрома, наблюдается как широкополосная люминесценция, перекрывающая дальнюю красную область спектра, вследствие перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} , так и узкая полоса в районе 690–700 нм, соответствующая БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} . Узкополосная и широкополосная части спектра относятся к двум разным типам хромовых центров, находящихся в октаэдрических координациях с различной степенью искажения и силы кристаллического поля, обусловленных наличием на октаэдрической позиции двух ионов, имеющих существенные различия в кристаллохимических свойствах, а именно Mg^{2+} и Ga^{3+} (Al^{3+}). Необходимо отметить, что широкая полоса люминесценции и две основные полосы в спектре возбуждения этой люминесценции претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} . Таким образом, варьируя состав многокомпонентных гранатов, можно получить спектральный сдвиг полосы люминесценции легирующих ионов Cr^{3+} . Из-за наличия двух разных типов хромовых центров в исследованных многокомпонентных гранатах данные люминофоры сочетают в себе два типа оксидных люминофоров, активированных ионами Cr^{3+} : O–Cr–A и O–Cr–B (по классификации, предложенной в работе [1]). Люминофоры на основе многокомпонентных гранатов, легированных ионами Cr^{3+} , имеют потенциал для использования в тепличных светодиодных светильниках, так как они обладают широкополосной люминесценцией в фитодальней красной области спектра, эффективно возбуждаемой излучением синего светодиода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий ИОНХ им. Н.С. Курнакова и Физического института им. П.Н. Лебедева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 2. P. 026001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdc01>
2. *Adachi S.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 3. P. 036001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdfb7>
3. *Nair G.B., Swart H.C., Dhoble S.J.* // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 109. P. 100622. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>
4. *Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P.* // *Luminescence.* 2021. V. 36. P. 560. <https://doi.org/10.1002/bio.3991>
5. *Fang M.H., De Guzman G.N.A., Bao Z. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 11013. <https://doi.org/10.1039/d0tc02705g>
6. *Zhen S., Bugbee B.* // *Plant, Cell Environment.* 2020. V. 43. № 5. P. 1259. <https://doi.org/10.1111/pce.13730>
7. *Tanabe Y., Sugano S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 776. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
8. *Malysa B., Meijerink A., Jüstel T.* // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 523. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.076>
9. *Huang D., Zhu H., Deng Z. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 164. <https://doi.org/10.1039/d0tc04803h>
10. *Bindhu A., Naseemabeevi J.I., Ganesanpotti S.* // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2022. V. 47. № 5. P. 621. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1935211>
11. *Sun B., Jiang B., Fan J., et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. V. 106. № 1. P. 513. <https://doi.org/10.1111/jace.18772>
12. *Khaidukov N.M., Makhov V.N., Zhang Q. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2017. V. 142. P. 524. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.04.013>
13. *Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080061>
14. *Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040092>
15. *Mares J.A., Nie W., Boulon G.* // *J. Phys. France.* 1990. V. 51. P. 1655. <https://doi.org/10.1051/jphys:0199000510150165500>
16. *McCumber D.E., Sturge M.D.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 1682. <https://doi.org/10.1063/1.1702657>
17. *Jansen T., Jüstel T., Kirm M. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.054>

18. *Pott G.T., McNicol B.D.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 132.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)
19. *Abritta T., Melamed N.T., Maria Neto J., De Souza Barros F.* // J. Lumin. 1979. V. 18–19. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90098-X)
20. *Henderson B., Imbush G.F.* Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
21. *Shang L., Liu M., Duan C.K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 45. P. 10635.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c02835>
22. *Quérel G., Reynard B.* // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. № 2. P. 195.
<https://doi.org/10.1029/97GL03614>
23. *Brik M.G., Camardello S.J., Srivastava A.M.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. № 3. P. R39.
<https://doi.org/10.1149/2.0031503jss>
24. *Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Rodnyi P.A. et al.* // J. Lumin. 2018. V. 200. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.017>
25. *Senden T., van Dijk-Moes R.J.A., Meijerink A.* // Light Sci. Appl. 2018. V. 7. P. 8.
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0013-1>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056 + 66.096.4

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОФОСФАТОВ NASICON СОСТАВА
 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ПИРОЛИЗОМ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

© 2023 г. Д. Н. Грищенко^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 06.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Предложен новый способ синтеза $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$), основанный на пиролизе раствора, содержащего смесь органических компонентов в расплаве канифоли. Доказано влияние сверхстехиометрических количеств натрия и фосфора на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что для получения максимально чистого фазового состава прекурсор готовится с мольным соотношением $\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x)$, где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Температура обжига прекурсора составляет 1000°C. Различные составы NASICON без кристаллических примесей получены в интервале $1.5 \leq x \leq 2.12$. Синтезированные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Представленный способ синтеза перспективен для получения NASICON как в виде объемных материалов, так и в виде тонкослойных покрытий.

Ключевые слова: NASICON, пиролиз органических растворов, фазовый состав, твердый электролит

DOI: 10.31857/S0044457X23600366, **EDN:** HXPQYD

ВВЕДЕНИЕ

К универсальным химическим источникам тока, которые отличаются высокой плотностью накапливаемой энергии и эффективным ее сохранением при определенных условиях эксплуатации, относятся Li-ионные проводники. Основными недостатками являются низкая устойчивость к избыточному заряду и полному разряду батареи, ухудшение работы при высоких и снижении емкости при низких температурах, взрывоопасность при нарушении герметичности корпуса. Достаточные ресурсы натриевого сырья и его относительно невысокая стоимость по сравнению с литиевым сырьем делают Na-ионные аккумуляторы перспективными кандидатами для замены Li-ионных. Их преимущество заключается в сохранении энергии как при экстремально низких температурах, так и при перепаде температур.

Натриевые суперионные проводники были открыты в 70-х гг. XX в. [1, 2]. Общая формула, предложенная авторами, выглядит следующим образом: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 3$. Интерес к изучению твердых электролитов с тех пор не снижается. Соединения NASICON перспективны для использования в качестве твердых электролитов в Na-ионной аккумуляторной батарее, в газовых сенсорах, ионоселективных электродах и прочих устройствах [3–5]. Назначение материала определяет вид синтезируемых соединений (моно-

кристаллы, поликристаллические компакты, тонкие пленки и др.), а также способ их получения. Для создания тонких пленок NASICON для датчиков CO_2 чаще используют золь-гель метод [6, 7]. Основным недостатком этого метода является трудоемкость процесса: необходимо контролировать pH растворов, их температуру, скорость добавления компонентов и прочее. Твердые электролиты чаще получают твердофазным методом [8–10]. Важное значение для получения монофазного продукта имеет тщательная гомогенизация смеси исходных компонентов, которая достигается, как правило, многостадийным истиранием в мельнице. Длительность такого синтеза иногда достигает 1 мес [11] и производится при высоких температурах спекания, поэтому процесс считается энергозатратным. Кроме того, синтез часто сопровождается как образованием новых примесных фаз, так и присутствием непрореагировавших исходных соединений [8]. В результате в конечном продукте кроме NASICON можно наблюдать наличие следующих фаз: Na_3PO_4 , ZrO_2 , SiO_2 , ZrSiO_4 , Na_2SiO_3 . Их присутствие значительно ухудшает характеристики созданных материалов: ионную проводимость [12] и химическую стабильность [13].

Указанные недостатки влияют на воспроизводимость полученного состава. В твердофазном методе прогнозировать количество непрореагировавших предшественников весьма затруднительно.

Таблица 1. Получение NASICON из стехиометрических количеств компонентов

№ п/п	Заданный состав	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Состав продукта синтеза
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	2 : 2 : 1 : 2	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{т}) + \text{ZrO}_2(\text{м})$
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	2.5 : 2 : 1.5 : 1.5	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.833}\text{Si}_{1.333}\text{P}_{1.667}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})$
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3 : 2 : 2 : 1	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})^* + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	3.12 : 2 : 2.12 : 0.88	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	3.35 : 2 : 2.35 : 0.65	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

* Незначительное содержание примесной фазы.

** Наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

В золь-гель методе невозможно воссоздать единые условия синтеза, где даже скорость добавления компонентов часто имеет принципиальное значение. Этим недостатком лишен метод пиролиза органических растворов. Использование гомогенных прекурсоров в виде истинных растворов позволяет исключить непрореагировавшие предшественники и выяснить принцип формирования NASICON в зависимости от содержания исходных компонентов.

В настоящей работе исследован принцип получения материалов семейства $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, а также влияние сверхстехиометрических количеств натрия и фосфора на фазовый состав синтезированных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя в данном методе использовали этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ч., “Идеал-Фарм”, Киргизия). Для получения прекурсора в расплаве применяли канифоль (сосновая, марка “А”, ГОСТ 19113-84, “Спецтехнохим”, Россия). Исходными компонентами служили: ацетилацетонат циркония ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, ч., “Реахим”, Россия), олеат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, ч. д. а., “Sigma Aldrich”, Германия), трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, х. ч., “Acros Organics”, США), тетраэтоксисилан ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, х. ч., “Реахим”, Россия).

Процесс получения прекурсора происходил при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки (300 об/мин) при начальной температуре растворителя 40–50°C. В этиловом спирте последовательно растворяли ацетилацетонат циркония(IV), тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, затем добавляли растворенный в этиловом спирте олеат натрия, полученный раствор нагревали до 60–70°C и добавляли канифоль. При температуре 80°C удаляли растворитель. Полученный прекурсор, представлявший собой прозрачный раствор, подвергали термической обработке при 500°C в течение 30 мин для формирования аморфного порошка. Смесь компонентов измельчали ручным су-

хим способом и подвергали пиролизу при 1000°C в течение 30 мин. Получены порошки состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $x = 1, 1.5, 2, 2.12, 2.35$.

Материал исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe STADI P. Использовали программу поиска EVA и базу порошковых данных ICDD PDF-2. Идентификацию проводили с помощью PDF-файлов: 01-084-1197, 00-047-0515, 01-084-1200, 01-084-1317, 01-078-1240. Составы дополнительно контролировали методом Ритвельда, расчеты выполнены в программе FULLPROF. Морфология образцов изучена методом растровой электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности образцов получены на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследована возможность получения различных материалов линейки $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ в диапазоне $0 < x < 3$ пиролизом растворов в расплаве канифоли. Использование канифоли позволяет избежать дробной кристаллизации или дробного выделения аморфного осадка из смеси компонентов при испарении растворителя, поскольку все составляющие растворяются в расплаве канифоли. В отсутствие канифоли прекурсор после отгонки растворителя представляет собой аморфный осадок, а основным продуктом обжига прекурсора при 1000°C является паракелдышит ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) с примесями NASICON и ZrO_2 .

Пиролиз органических растворов в расплаве канифоли исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, приводит к получению составов, отличных от заданных, и присутствию примесных фаз (табл. 1). Однофазный продукт получить не удалось. Все образцы имели двухфазный или трехфазный состав. Причиной мог быть недостаток элементов Na и P в системе.

Считается, что Na и P испаряются в процессе высокотемпературной обработки прекурсора. Для сокращения потерь этих элементов предлагают разные стратегии: обжиг в закрытой системе [14],

Таблица 2. Влияние избытка Na и P на состав продукта синтеза NASICON

№ п/п	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Ожидаемый состав	Состав продукта синтеза
1	2.1 : 2 : 1 : 2.4	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si P}_2\text{O}_{12}$	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si P}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{т})$
2	2.63 : 2 : 1.5 : 1.8	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})^*$
3	3.15 : 2 : 2 : 1.2	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
4	3.28 : 2 : 2.12 : 1.056	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7^*$
5	3.52 : 2 : 2.35 : 0.78	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}^{**} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

* Незначительное содержание примесной фазы.

** Наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

компенсация путем введения дополнительных количеств этих компонентов [15], ступенчатый процесс спекания с понижением температуры обжига [16]. Испарение натрия маловероятно, он не образует летучих соединений. Дефицит тех или иных компонентов возникает, скорее всего, вследствие появления примесей либо участия в образовании рентгеноаморфной фазы. Так, в работе [16] в образцах обнаружен недостаток кремния в образовавшемся NASICON и доказано, что Si является компонентом стеклофазы, образующейся на границах зерен материала. В случае недостатка натрия при твердофазном синтезе в конечных продуктах нередко встречаются непрореагировавшие предшественники [8].

В настоящей работе используется компенсация недостающих количеств компонентов. Предварительные исследования для состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ показали, что для компенсации недостатка элементов в системе достаточно дополнительно использовать 5 мол. % Na и 20 мол. % P. Эти же мольные проценты избыточных количеств Na и P использовали для получения остальных NASICON. В табл. 2 представлены составы продукта синтеза при изменении концентраций компонентов прекурсора. Единственный состав, полученный без примесей, – это $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (№ 3 в табл. 2), остальные содержат паракелдышит или тетрагональный ZrO_2 . Естественно, чем больше примесной фазы находится в продукте синтеза, тем сильнее его дифракционная картина не совпадает с ожидаемым результатом. Получение NASICON желаемого состава требует изменения концентраций компонентов в органической смеси. Известно [17], что содержание примеси ZrO_2 можно минимизировать путем увеличения количества Na в составе прекурсора. Присутствие паракелдышита является следствием нехватки P-содержащего компонента в составе смеси [18].

С учетом этих сведений проведена коррекция дополнительных количеств Na и P для минимизации примесных фаз в составе синтезируемых материалов. Получены следующие результаты. Состав $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ ($x = 1$) не удалось получить без при-

меси ZrO_2 . Минимальное содержание ZrO_2 получено при дополнительных количествах Na 11 мол. %, P 20 мол. %. Состав $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ ($x = 1.5$) получен без примеси ZrO_2 при сверхстехиометрических количествах Na (8 мол. %) и P (20 мол. %). Состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x = 2$), как уже было указано, получен без примесей при добавлении 5 мол. % Na и 20 мол. % P. Для получения $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$ ($x = 2.12$) необходимо дополнительно 5 мол. % Na и 23 мол. % P. Состав $\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$ ($x = 2.35$) без примеси паракелдышита не получен. Минимального количества $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ можно добиться при содержании сверхстехиометрических количеств Na (5 мол. %) и P (27 мол. %). Составы с $x = 1; 1.5; 2.35$ имеют ромбоэдрическую сингонию с пр. гр. $R\bar{3}c$, составы с $x = 2; 2.12$ – моноклинную сингонию с пр. гр. $C2/c$. Из всего вышесказанного следует, что пиролизом смеси органических растворов при температуре обжига 1000°C можно получить различные составы NASICON без примесей в интервале $1.5 \leq x \leq 2.12$. Диапазон ограничен данными используемой базы ICDD. Указанные дополнительные количества Na и P компенсируют нехватку элементов и позволяют получить желаемый состав. Результаты отражены на рис. 1.

На рис. 2 представлены штрихрентгенограммы различных типов NASICON в интервале углов $17^\circ < 2\theta < 40^\circ$. Как показывает рисунок, чем больше переменное значение x в NASICON, тем меньший угол отражения имеет дифракционный максимум в определенном интервале 2θ . Эта информация будет использована далее для разъяснения полученных результатов.

Известно, что свойства NASICON изменяются при увеличении содержания Na или Na + P в исходной смеси [16, 19–21]. В связи с этим изучено влияние дополнительных количеств этих элементов на состав продукта синтеза. В прекурсорах каждого образца к компенсирующим количествам было добавлено дополнительно 5 мол. % P-содержащего компонента. Обнаружено образование фаз NASICON с близкими кристаллическими структурами. В качестве примера на рис. 3 приведены ди-

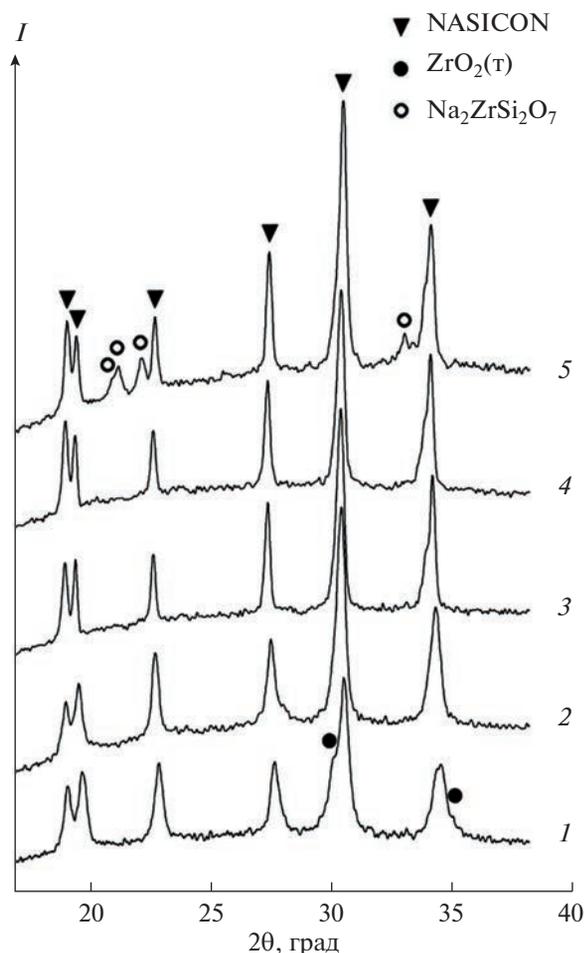


Рис. 1. Дифрактограммы составов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$: $x = 1$ (1); 1.5 (2); 2 (3); 2.12 (4); 2.35 (5).

фрактограммы состава $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ с дополнительными количествами Na и P, мол. %: 8 и 20, 8 и 25 соответственно. Рис. 3 (кривая 1) демонстрирует классический вариант – образование одной фазы NASICON ромбоэдрической сингонии. При повышении концентрации P образуется вторая фаза NASICON (рис. 3, кривая 2), причем новая фаза (отмечена стрелками на увеличенном изображении) имеет углы отражения с большими значениями, а NASICON – с меньшим x . Возможно, при дальнейшем увеличении P образовавшаяся фаза будет преобладать над первой, таким образом, происходит структурное изменение продукта синтеза.

В прекурсоры к компенсирующим количествам было добавлено дополнительно 5 мол. % Na-содержащего компонента. Обнаружено, что дополнительные количества Na способствуют получению NASICON с более высоким значением x . Основную роль в этом случае играет, скорее всего, способность Si и P к взаимозамещению в синтезируемых материалах. На рис. 4 представлены дифрактограм-

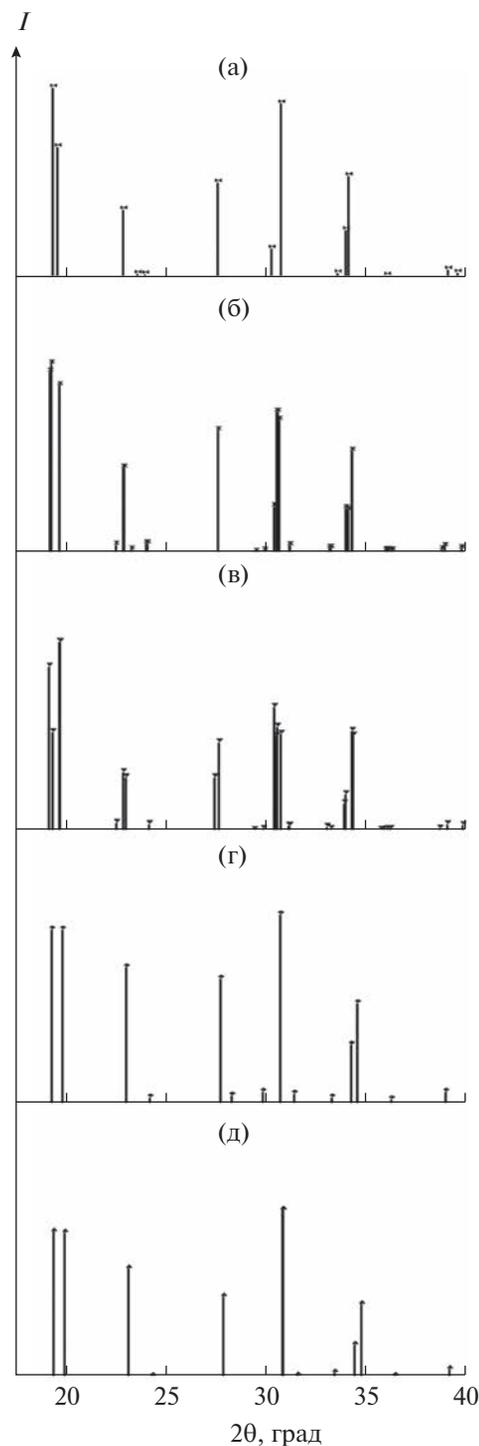


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: PDF 01-078-1240, $x = 2.35$ (а); PDF 01-084-1317, $x = 2.12$ (б); PDF 01-084-1200, $x = 2$ (в); PDF 00-047-0515, $x = 1.5$ (г); PDF 01-084-1197, $x = 1$ (д).

мы ожидаемого состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с дополнительным количеством Na и P: 5 и 20, 10 и 20, 10 и 30 мол. % соответственно. NASICON на рис. 4 (кривая 1) идентифицирован как $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

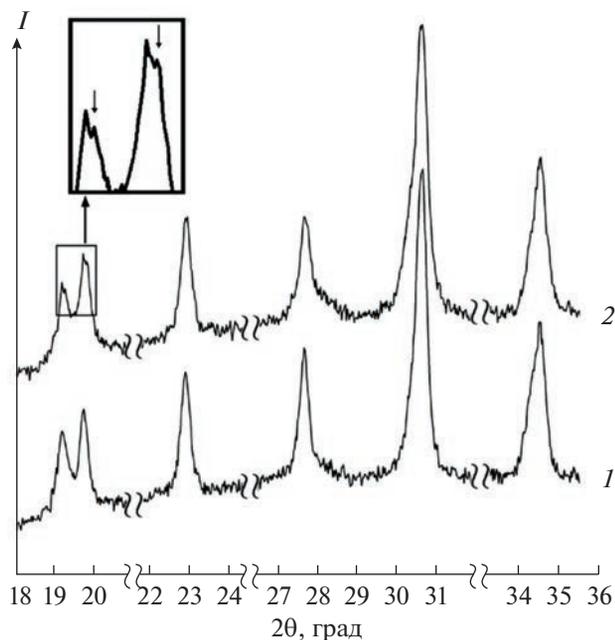


Рис. 3. Дифрактограммы состава $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 8 и 20 (1), 8 и 25 (2) соответственно.

Дифрактограмма (рис. 4, кривая 2) имеет профиль, типичный для состава $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$, что подтверждает увеличенное изображение. Дифракционные пики на рис. 4 (кривые 1 и 3) идентичны, дифрактограммы соответствуют $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, т.е. дополнительные количества одновременно Na и P позволяют получить продукт с составом кристаллической фазы, практически не отличающимся от состава с компенсирующими количествами.

Для всех исследованных материалов установлены количества дополнительных компонентов Na и P, при которых формируется заданный состав. В табл. 3 указаны две различные комбинации сверхстехиометрических значений добавляемых элементов для каждого из исследуемых составов. По данным РФА, повышение концентрации Na и P сверх указанных максимальных количеств приводит к значительному увеличению рентгеноаморфной фазы в материале. Результаты исследования указывают на необходимость одновременного непропорционального увеличения содержания Na и P в прекурсор для сохранения состава, полученного при минимальных дополнительных количествах. Отношение $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$ для NASICON с различными x , где Zr имеет постоянное значение, определяет состав полученного материала. Можно сделать вывод, что для получения желаемого состава требуется соблюдение следующего условия: отношение мольных количеств компонентов образца $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$ должно соответствовать определенному значению для каждого конкретного x .

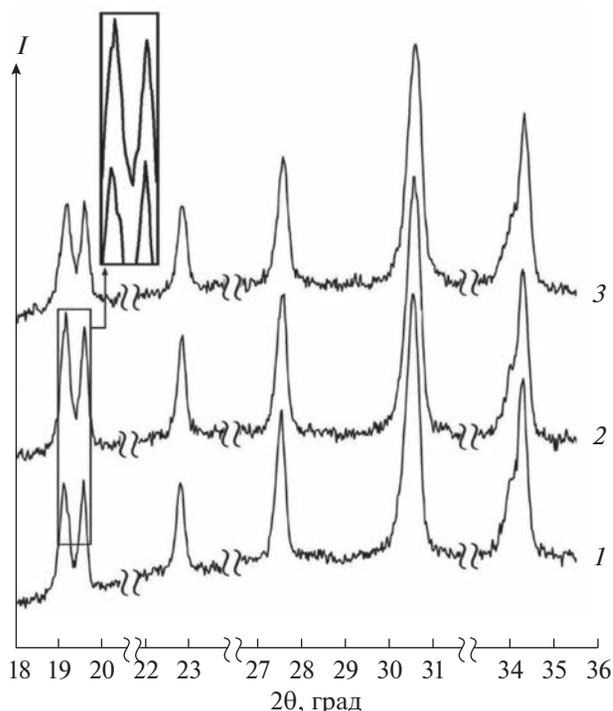


Рис. 4. Дифрактограммы состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (1); 10 и 20 (2); 10 и 30 (3) соответственно.

Для всех составов NASICON проведен расчет значений указанного отношения. Расчеты параметров элементарных ячеек кристаллических решеток экспериментальных образцов с минимальными дополнительными количествами Na и P, выполненные по методу Ритвельда, отражены в табл. 4. Для максимальных дополнительных количеств параметры аналогичны.

Доказана возможность получения заданного состава NASICON при различных количествах Na и P в составе прекурсора. Однако излишне добавленные компоненты входят, скорее всего, в состав рентгеноаморфной фазы, поскольку иных кристаллических структур, кроме NASICON, с помощью РФА не выявлено. Микроскопия подтверждает наличие незначительного дополнительного количества стеклофазы в образцах с повышенным содержанием указанных элементов. На рис. 5 приведен пример для состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Средний размер зерна всех исследуемых материалов составляет 0.3 мкм.

Анализ полученных данных позволяет предложить формулу для расчета мольного соотношения компонентов прекурсора, необходимого для формирования заданного состава:

$$\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x), \quad (1)$$

где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Полученные по этой формуле материалы имеют минимально необхо-

Таблица 3. Варианты получения заданного состава NASICON при сверхстехиометрических количествах Na- и P-содержащих компонентов

№ п/п	Состав продукта синтеза	Минимальные дополнительные количества Na и P, мол. %			Максимальные дополнительные количества Na и P, мол. %		
		Na	P	Na/(Si + P)	Na	P	Na/(Si + P)
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2$ (т)	8	15	0.654	11	20	0.653
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	6	16	0.818	10	25	0.815
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	5	20	0.984	10	30	1.00
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	5	23	1.023	10	35	1.037
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	5	27	1.108	10	45	1.119

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток экспериментальных образцов NASICON

Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Образец	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
		Å			град		
2.16 : 2 : 1 : 2.3	PDF: 01-084-1197	8.9348	8.9348	22.8486	90	90	120
	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	8.947(1)	8.947(1)	22.998(2)	90	90	120
2.65 : 2 : 1.5 : 1.74	PDF: 00-047-0515	8.980	8.980	22.930	90	90	120
	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	8.994(1)	8.994(1)	23.015(1)	90	90	120
3.15 : 2 : 2 : 1.2	PDF: 01-084-1200	15.6513	9.055	9.2198	90	123.742	90
	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	15.660(2)	9.058(1)	9.229(1)	90	123.840(5)	90
3.27 : 2 : 2.12 : 1.08	PDF: 01-084-1317	15.669	9.246	9.055	90	90	124.12
	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	15.674(2)	9.240(1)	9.061(1)	90	90	124.160(4)
3.52 : 2 : 2.35 : 0.82	PDF: 01-078-1240	9.097	9.097	22.680	90	90	120
	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	9.087(1)	9.087(1)	22.793(2)	90	90	120

димые (компенсирующие) количества Na и P в прекурсор. Формула позволяет синтезировать любой NASICON линейки $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ в интервале $1.5 < x < 2.12$ без кристаллических примесей.

В табл. 5 указаны мольные соотношения компонентов прекурсора, рассчитанные по предложенной формуле, а также значения отношения $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$, определяющие состав NASICON.

Таблица 5. Расчет мольного соотношения компонентов прекурсора по формуле (1)

№ п/п	Состав продукта синтеза	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, моль	Отношение Na/(Si + P)
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2$ (т)	2.15 : 2 : 1 : 2.3	0.652
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	2.65 : 2 : 1.5 : 1.74	0.818
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3.15 : 2 : 2 : 1.2	0.984
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	3.27 : 2 : 2.12 : 1.07	1.025
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	3.5 : 2 : 2.35 : 0.82	1.104

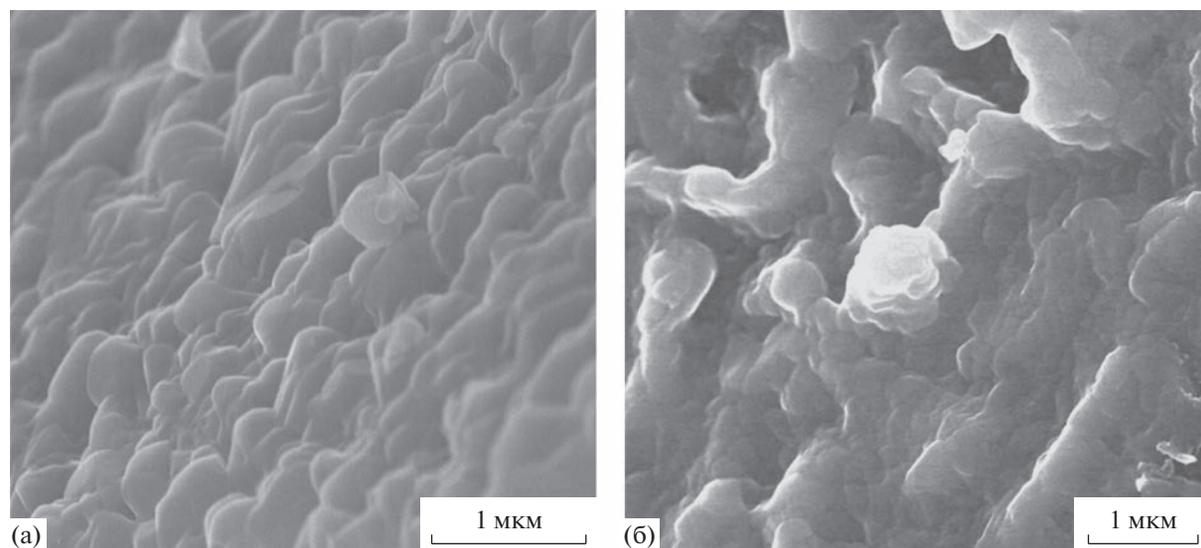


Рис. 5. Микрофотографии образцов состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (а), 10 и 30 (б) соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия процесса получения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$), основанного на пиролизе растворов исходных компонентов в расплаве канифоли. Установлена прямая зависимость фазового состава продукта синтеза от сверхстехиометрических количеств натрия и/или фосфора в прекурсорах. Образование NASICON состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ происходит из прекурсора, полученного в соответствии с формулой $\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x)$, где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Формула справедлива для системы олеат натрия–ацетилацетонат циркония–трибутилфосфат–тетраэтоксисилан–спирт–канифоль при температуре обжига прекурсора 1000°C . Однофазный состав продукта можно получить в диапазоне $1.5 \leq x \leq 2.12$. Мелкодисперсный материал имеет средний размер зерна $0.3 \mu\text{m}$.

Время синтеза NASICON составляет ~ 6 ч, что является минимальным из всех известных методов изготовления материала. Альтернативные способы уступают представленному по длительности процесса, энергоёмкости и трудозатратам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 205-2022-0002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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)
- 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)
- Miyachi Y., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sens. Actuators, B. 2003. V. 93. № 1–3. P. 250. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00174-6)
- Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8. P. 12783. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.132>
- Meunier M., Izquierdo R., Hasnaoui L. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 127–129. P. 466. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00674-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00674-0)
- Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sens. Actuators, B. 2001. V. 80. № 1. P. 28. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00878-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00878-4)
- Kim H.J., Choi J.W., Kim S.D., Yoo K.S. // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 544–545. P. 925. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.925>
- Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
- Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 3. P. 1057. <https://doi.org/10.1111/jace.15988>
- Yang G., Zhai Y., Yao J. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4023. <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
- Noguchi Y., Kobayashi E., Plashnitsa L.-S. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 101. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.038>
- Fuentes R.O., Marques F.M.B., Franco J.I. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 631.

13. *Fuentes R.O., Figueiredo F., Marques F.-M.B., Franco J.I.* // *Solid State Ionics*. 2001. V. 139. № 3–4. P. 309.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00683-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00683-X)
14. *Fuentes R.O., Figueiredo F.M., Marques F.M.B., Franco J.I.* // *Solid State Ionics*. 2001. V. 140. № 1–2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00701-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00701-9)
15. *Shimizu Y., Azuma Y., Michishita S.* // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1487.
16. *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>
17. *Грищенко Д.Н., Курявый В.Г., Подгорбунский А.Б., Медков М.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601043>
18. *Грищенко Д.Н., Дмитриева Е.Э., Медков М.А.* // *Хим. технология*. 2022. Т. 23. № 10. С. 418.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-10-418-423>
19. *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>
20. *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>
21. *Wang H., Zhao G., Wang S. et al.* // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 3. P. 823.
<https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКТА(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Cu(II), Ni(II)

© 2023 г. А. И. Русанов^а, Н. В. Чижова^а, А. Е. Лихонина^а, Н. Ж. Мамардашвили^а *

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия

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

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 16.04.2023 г.

При обработке окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирината магния(II) 96%-ной серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин. Исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и металлообмена его магниевое комплекса с солями меди и никеля в диметилформаиде. Синтезированы комплексы Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК- и ¹H ЯМР- спектроскопии, масс-спектрометрии. Методом DFT оптимизированы структуры синтезированных соединений. Определены квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений.

Ключевые слова: окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин и его комплексы с Mg(II), Cu(II) и Ni(II), спектрально-флуоресцентные свойства, метод DFT, геометрическая структура

DOI: 10.31857/S0044457X23600329, EDN: HNDCUU

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их азааналоги широко применяются в фотодинамической терапии и диагностике в качестве фотосенсибилизаторов, в химическом катализе и аналитической химии в качестве сенсоров [1–5]. Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Избирательное действие металлопорфиринов обусловлено природой атома металла и структурой молекулы. Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в биомедицине и катализе. Фталоцианины меди(II) применяют в качестве катализаторов разложения органических загрязнителей с различными источниками кислорода [6], катализаторов клик-реакций чувствительных соединений в мягких условиях [7]. Для фотоиндуцированной генерации активных форм кислорода могут быть использованы парамагнитные комплексы меди в водном растворе [8]. Для большей эффективности борьбы с новообразованиями синтезированы комплексы меди с электроноакцепторными нитрогруппами и атомами фтора. Широко известны пигменты и красители на основе фталоцианинов и порфиринов меди [9]. Интерес к исследованию порфиринов никеля вызван возможностью их применения в качестве молекулярных термометров, сенсоров и оптических материалов [10–12]. Химическая модификация порфирино-

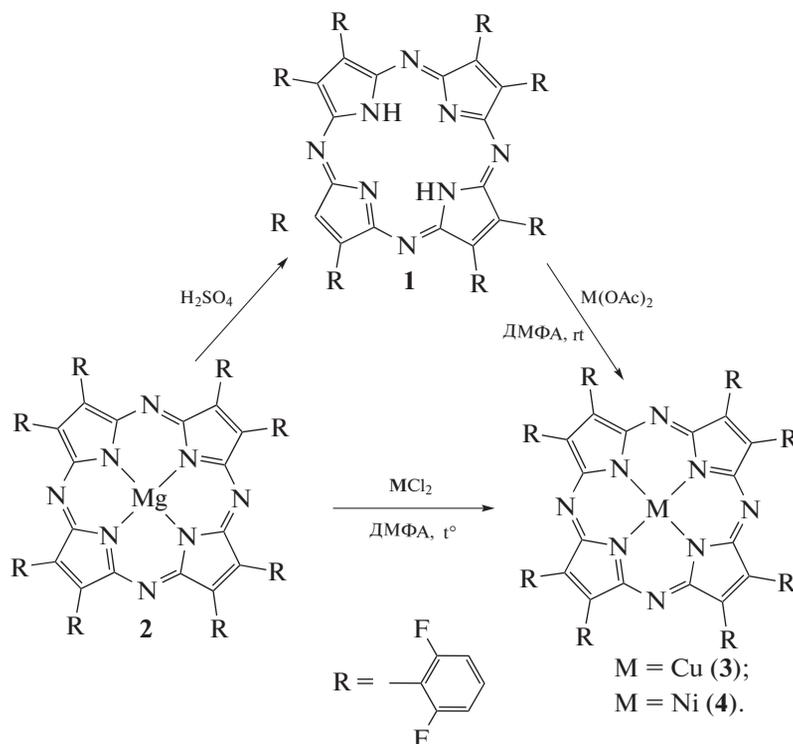
вого макроцикла приводит к значительному изменению его спектральных и электрохимических свойств [13, 14], что позволяет создавать новые полифункциональные материалы. Известно [15, 16], что фторзамещенные комплексы на основе порфиринов и их азааналогов обладают увеличенной *n*-проводимостью и могут быть использованы при создании материалов, проявляющих нелинейно-оптические и каталитические свойства.

Простым и доступным методом получения металлопорфиринов является темплатный синтез. При циклизации 3-карбоксиметилфтальмидинов [17, 18] и нитрилов [19–22] с металлами или солями металлов легче всего образуются ионные (Cd(II)) и ковалентные (Zn(II), Mg(II)) комплексы. Для получения комплексов с тяжелыми металлами и металлами с переменной валентностью обычно используют реакцию металлообмена лабильных порфиринатов либо реакцию комплексообразования порфиринов с солями металлов в сильно координирующих растворителях [18, 20, 21]. Ранее [21, 23] синтезированы и изучены спектрально-флуоресцентные свойства пара- и орто-дифторзамещенных октафенилтетраазапорфиринатов магния(II) и цинка(II). В работе [22] описан синтез и изучены свойства перфторированного октафенилтетраазапорфирината цинка(II).

В настоящей работе при обработке орто-дифторзамещенного порфиразина магния(II) 96%-ной

серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин (1). Исследованы реакции комплексообразования окта(2,6-дифторфенил)тет-

раазапорфирина и металлообмена окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирината магния(II) (2) с солями Cu(II) и Ni(II) в диметилформамиде (схема).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетаты, хлориды меди и никеля, серную кислоту (96%) (Acros), оксид алюминия, силикагель (Merck), этиленгликоль (о. с. ч.), растворители (х. ч.) использовали без дополнительной очистки. Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат магния(II) синтезировали по методике, приведенной в [23]. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex-80 v. Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции записывали на спектрофотометрах Cary-100 (Varian) и Shimadzu RF-5301 ps соответственно.

Структуры окта(2,6-дифторфенил)тераазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) были рассчитаны с помощью метода функционала плотности (DFT) [24, 25] с применением трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Бекке Ли-Янга-Парра (B3LYP) [26] и базисного набора 6-31G++ [27] для атомов С, Н, N, F и LANL2DZ [28] для d-металлов. Расчеты проводили в программе Gaussian V 16.

Спектры флуоресценции окта(2,6-дифторфенил)тераазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) регистрировали в тетрагидрофуране при комнатной температуре на длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{max}} = 578, 605$ и 607 нм соответственно ($C \sim 10^{-6}$ моль/л). В качестве стандарта для исследуемых соединений был выбран октафенилтетраазапорфиринат цинка(II) (ZnPA) с квантовым выходом в тетрагидрофуране 0.12 [22]. Квантовый выход флуоресценции рассчитывали по формуле [29]:

$$Q_x = Q_{\text{ст}} \frac{I_x A_{\text{ст}}}{I_{\text{ст}} A_x},$$

где Q_x и $Q_{\text{ст}}$ – квантовый выход исследуемого образца и стандарта; A_x и $A_{\text{ст}}$ – оптическая плотность на длине волны возбуждения; I_x и $I_{\text{ст}}$ – интегрированные интенсивности. Погрешность измерений составляла ~10%.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин (1). Комплекс магния 2 (0.02 г, 0.0162 ммоль) растворяли в 10 мл 96%-ной H₂SO₄ и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Реакционную смесь выливали на лед, приготовленный из дистиллированной воды, промывали водой, разбавленным раствором аммиака, снова водой и высушивали. Остаток растворяли в 5 мл

тетрагидрофурана, хроматографировали на силикагеле гексаном, затем дихлорметаном. Выход 0.015 г (0.0124 ммоль, 75%). ЭСП в хлороформе, λ , нм ($I_{\text{г}}\epsilon$): 649 (4.63), 579 (4.45), 359 (4.62). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1211.79 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{64}H_{26}F_{16}N_8$ вычислено 1210.98. 1H ЯМР-спектр, $DMSO-d_6$, δ , м.д.: 7.56 уш. с (8H, H Ph^p), 7.25 уш. с (16H, H Ph^m). ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2925, 2858; скелетные колебания 1634, 1586; $\delta(C-H)$ 1005, 970; $\gamma(C-H)$ 760; $\nu(C-F)$ 1283, 1238.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат меди(II) (3). Смесь 0.02 г (0.0165 ммоль) порфиразаина **1** и 0.03 г (0.165 ммоль) ацетата меди(II) в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 15 мин, выливали в воду, добавляли 2 г $NaCl_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия гексаном, затем дихлорметаном. Выход 0.019 г (0.0149 ммоль, 90%).

Смесь 0.02 г (0.0162 ммоль) комплекса **2** и 0.022 г (0.162 ммоль) $CuCl_2$ в 15 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения, кипятили в течение 15 с, охлаждали. Обрабатывали описанным выше способом. Выход 0.018 г (0.0141 ммоль, 87%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1272.45 (97) $[M]^+$. Для $C_{64}H_{24}F_{16}N_8Cu$ вычислено 1272.58. ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2926, 2851; скелетные колебания 1627, 1584; $\delta(C-H)$ 1005, 993; $\gamma(C-H)$ 766; $\nu(C-F)$ 1264, 1238.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат никеля(II) (4). Смесь 0.02 г (0.0165 ммоль) порфиразаина **1** и 0.058 г (0.330 ммоль) ацетата никеля(II) в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч. Обрабатывали аналогично соединению **3**. Выход 0.018 г (0.0142 ммоль, 86%).

Смесь 0.02 г (0.0162 ммоль) комплекса **2** и 0.042 г (0.324 ммоль) $NiCl_2$ в 15 мл ДМФА нагревали до кипения и кипятили в течение 15 мин. Обрабатывали аналогично соединению **3**. Выход 0.016 г (0.0126 ммоль, 76%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1268.79 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{64}H_{24}F_{16}N_8Ni$ вычислено 1267.71. 1H ЯМР-спектр, $DMSO-d_6$, δ , м.д.: 7.68 уш. с (8H, H Ph^p), 7.35 уш. с (16H, H Ph^m). ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2923, 2854; скелетные колебания 1627, 1586; $\delta(C-H)$ 1019, 997; $\gamma(C-H)$ 766; $\nu(C-F)$ 1268, 1238.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее при циклизации тетра(2,6-дифторфенил)малеиндинитрила с ацетатом $Mg(II)$ в кипящем этиленгликоле синтезирован окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат магния(II) [23].

В настоящей работе показано, что при обработке комплекса магния 96%-ной серной кислотой при комнатной температуре в течение 20 мин

образуется окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин **1**.

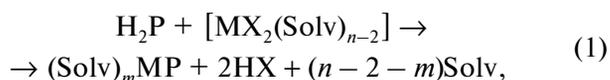
В масс-спектре порфиразаина **1** присутствует сигнал с m/z 1211.79, соответствующий молекулярному иону полученного соединения (для $C_{64}H_{26}F_{16}N_8$ вычислено 1210.98) (рис. 1). В ЭСП полученного соединения в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 649, 579 и 359 нм, соответствующие молекулярной форме соединения **1** ($C = 3.3 \times 10^{-5}$ моль/л), симметрия D_{2h} (рис. 2а). В растворе ДМФА образуется смесь молекулярной и ионной форм порфиразаина **1** ($C = 3.1 \times 10^{-5}$ моль/л) (рис. 2б).

В растворе $DMSO-d_6$ также образуется смесь молекулярной и ионной форм соединения **1**. В спектре ЯМР 1H молекулярной формы в $DMSO-d_6$ зафиксированы сигналы *para*- и *meta*-протонов фенильных колец при 7.56 и 7.25 м.д., сигналы ионной формы порфиразаина **1** (симметрия D_{4h}) при 7.67 и 7.37 м.д.

В ИК-спектре соединения **1** (рис. 3) присутствует характерный сигнал валентных колебаний связи $N-H$ при 3294 см^{-1} . Вследствие отсутствия металлического центра соответствующие связи лигандов порфирина менее жесткие, что отражается в более интенсивных, чем у комплексов, в том числе с Mg и Zn [23], значениях сигнала скелетных колебаний в области 1634 см^{-1} . Однако деформационные и скелетные колебания $C-H$ менее активны, чем у комплексов, их сигналы смещены в область низких частот на $\sim 10\text{ см}^{-1}$.

Нами исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина с ацетатами меди и никеля в диметилформамиде.

Уравнение реакции комплексообразования в общем виде можно записать следующим образом:



где $Solv$ – растворитель, $[MX_2(Solv)_{n-2}]$ – сольватоккомплекс соли металла.

Показано, что образование комплексов меди и никеля наблюдается уже при комнатной температуре. На рис. 4 представлено изменение ЭСП порфиразаина **1** с ацетатом меди в ДМФА при образовании окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина меди(II) (**3**).

Комплексообразование соединения **1** с ацетатом никеля (мольное соотношение 1 : 20) в ДМФА при комнатной температуре в течение 6 ч приводит к образованию окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина никеля(II) (**4**) (уравнение (1)). В сравнимых условиях для образования комплекса **4** достаточно нагревания реакционной смеси до температуры кипения.

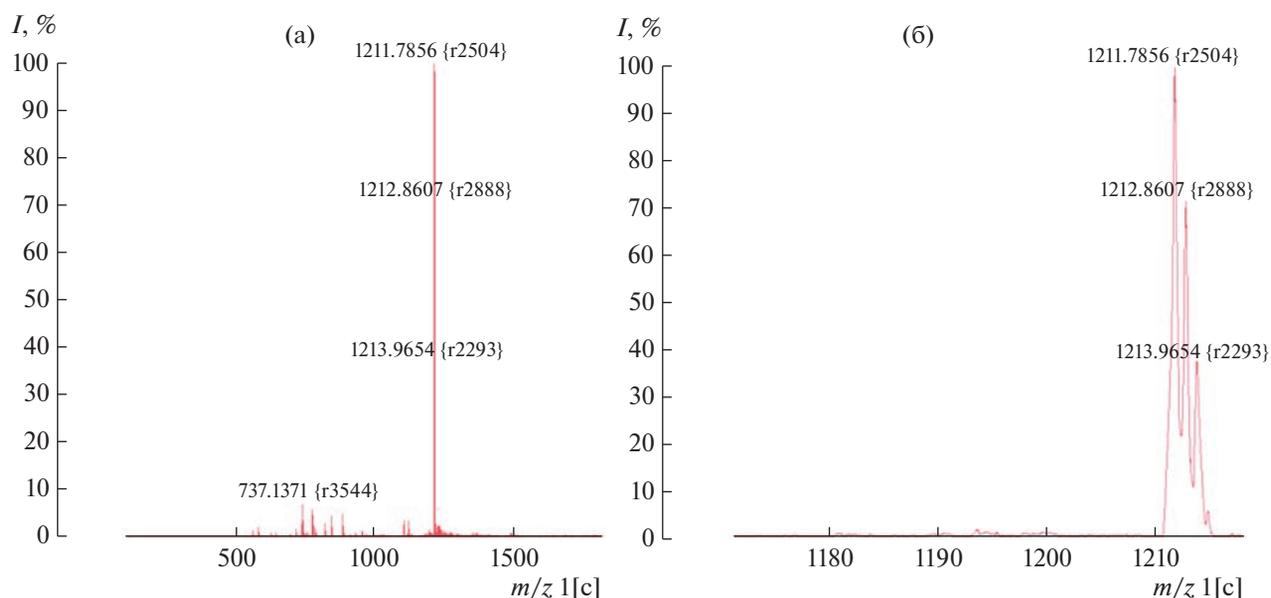


Рис. 1. Масс-спектры: а – порфирина **1**; б – пика молекулярного иона порфирина **1**.

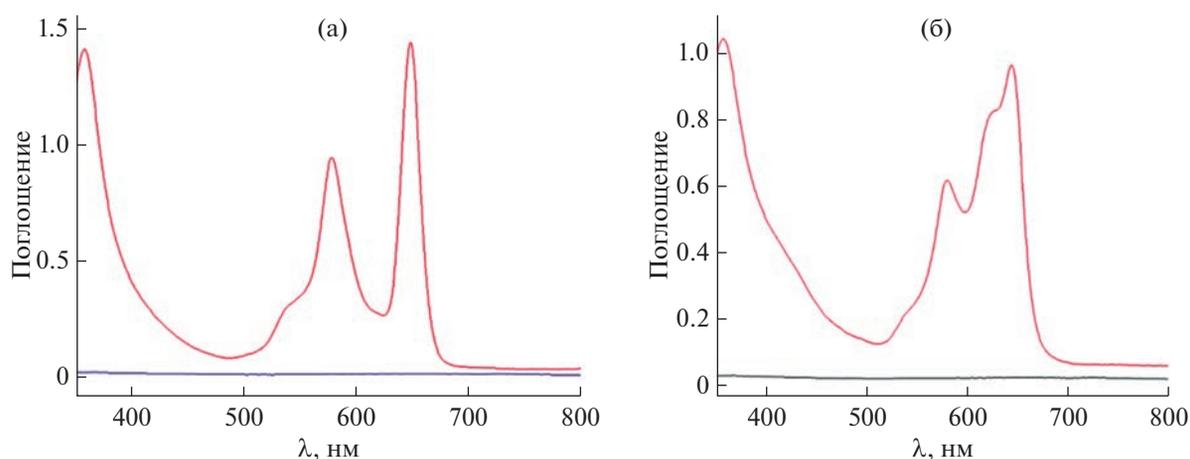
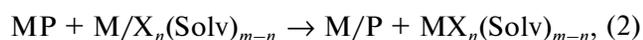


Рис. 2. ЭСП: а – соединения **1** в хлороформе ($C = 3.3 \times 10^{-5}$ моль/л); б – смеси молекулярной и ионной форм соединения **1** ($C = 3.1 \times 10^{-5}$ моль/л) в ДМФА.

Для синтеза комплексов меди и никеля мы также использовали метод переметаллирования (металлообмена) лабильных комплексов порфиринов [30]. Метод переметаллирования исключает стадию деме­таллирования лабильного комплекса и тем самым облегчает процесс образования конечного продукта.

Уравнение реакции переметаллирования в общем виде можно записать следующим образом:



где MP и M/P – металлопорфирины, $M/X_n(\text{Solv})_{m-n}$ – сольваток­ом­плексы металлов.

Ранее в [31] показано, что время образования комплексов на основе порфиринов с использова-

нием реакции (2) сокращается приблизительно на порядок при замене ацетатов металлов на хлориды.

При кипячении раствора комплекса **2** с хлоридом меди (мольное соотношение реагентов 1 : 10) в ДМФА в течение 15 с образуется окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфири­нат меди(II) (рис. 5). Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфири­нат никеля(II) получен в более жестких условиях – при кипячении комплекса магния с NiCl_2 (мольное соотношение 1 : 20) в ДМФА в течение 15 мин (уравнение (2)). При увеличении избытка хлорида никеля до 30-кратного время реакции (2) сокращается до 10 мин.

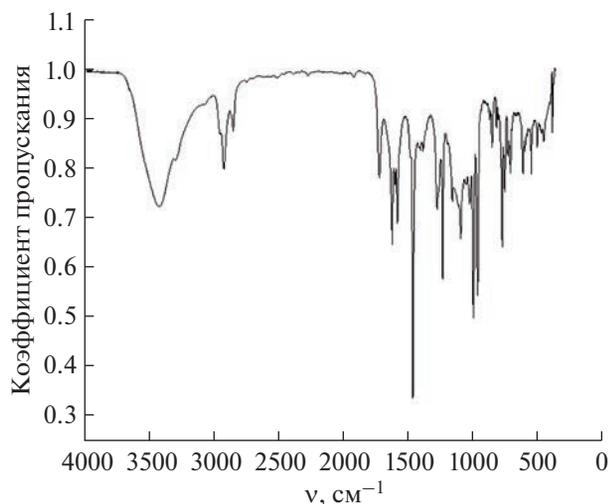


Рис. 3. ИК-спектр окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина в таблетках KBr.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных соединений. Известно, что азамещение приводит к гипсохромному сдвигу полосы Soret по сравнению с порфиринами (пиррольные кольца, с которыми связано происхождение полосы Soret, испытывают сильное электронное возмущение со стороны мостиковых атомов азота). В видимой области в ЭСП комплексов с октафенилтетраазапорфинами присутствует одна интенсивная Q-полоса (I) и колебательный спутник (II-полоса). Гипсохромное смещение полос поглощения комплексов Cu(II) и Ni(II) по сравнению с комплексом магния обусловлено наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом $d\pi$ - $eg(\pi^*)$ -типа.

В масс-спектрах комплексов **3**, **4** присутствуют сигналы с m/z 1272.45 и 1268.71, соответствующие молекулярным ионам синтезированных соединений (рис. S1, S2). В спектре ЯМР ^1H порфиразина Ni(II) в DMSO- d_6 присутствуют сигналы *para*- и *meta*-протонов фенильных колец при 7.68 и 7.35 м.д. (рис. S3). В ИК-спектрах комплексов **3**, **4** отсутствуют сигналы колебаний связи N–H. Сигналы скелетных колебаний смещены в область низких частот на ~ 7 cm^{-1} . Колебания $\delta(\text{C}–\text{H})$ и $\gamma(\text{C}–\text{H})$ интенсивнее, чем у свободного основания и комплексов Mg и Zn [18] в среднем 4–5 cm^{-1} . Валентные колебания $\nu(\text{C}–\text{H})$ имеют меньшую интенсивность (на 2–10 cm^{-1}) по сравнению с порфиразином (рис. S4).

Нами оптимизированы структуры окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) методом DFT. Проведен анализ энергетического распределения молекулярных орбиталей в окрестности высших занятых моле-

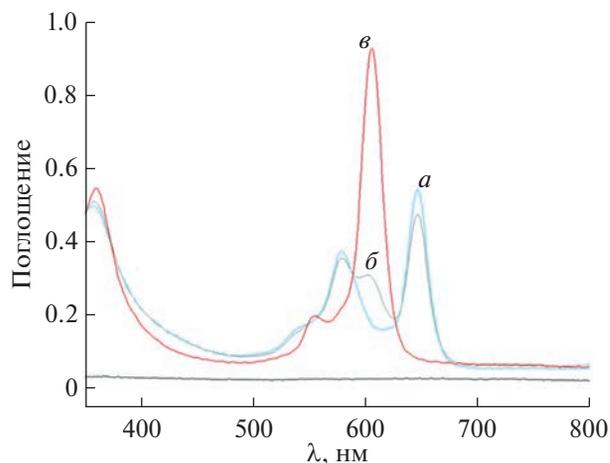


Рис. 4. ЭСП в ДМФА: *a* – реакционной смеси при растворении ($C(\text{соединения } \mathbf{1}) = 1.3 \times 10^{-5}$ моль/л); *б* – спустя 2 мин; *в* – комплекса меди **3** ($C = 1.1 \times 10^{-5}$ моль/л) спустя 15 мин.

кулярных орбиталей (ВЗМО и ВЗМО–1) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО и НСМО + 1), а также значение энергетической щели НСМО–ВЗМО (ΔE).

Для спинового состояния металлического ядра авторы [32] отобрали наиболее стабильные состояния металлов в порфиринах, исследуя полные энергии изолированных металлопорфиринов. Показано, что комплекс Cu(II), в отличие от комплекса Ni(II) и порфиразина, имеет мультиплетность 2. Это означает, что он существует в дублетном состоянии (два разрешенных значения компонента спина: $-1/2$ и $+1/2$). Более того, неспаренный электрон, являющийся причиной дублетного состояния, определяет открытую оболочку комплекса меди.

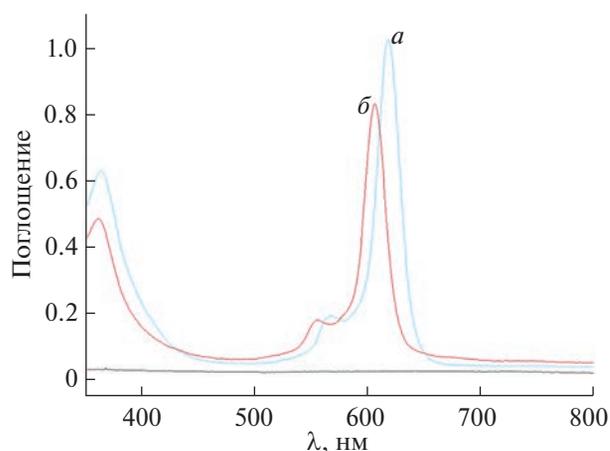


Рис. 5. ЭСП в ДМФА: *a* – комплекса **2** ($C = 0.7 \times 10^{-5}$ моль/л); *б* – комплекса **3** ($C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л).

Таблица 1. Электронные спектры поглощения комплексов Mg(II), Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином ($C \sim 10^{-5}$ моль/л)

Комплекс	Растворитель	λ , нм (lg ϵ)		
		полоса I	полоса II	полоса Core
Mg(II)*	CHCl ₃	621 (5.18)	570 (4.43)	365 (5.00)
Mg(II)*	ДМФА	618 (5.18)	567 (4.42)	364 (4.96)
Cu(II)	CHCl ₃	607 (4.94)	556 (4.29)	358 (4.84)
Cu(II)	ДМФА	606 (4.91)	556 (4.25)	360 (4.71)
Ni(II)	CHCl ₃	608 (4.98)	557 (4.48)	351 (4.75)
Ni(II)	ДМФА	607 (4.95)	556 (4.46)	352 (4.72)

* Данные работы [23].

В теории граничных орбиталей [33] электроны заполняют атомные орбитали с самыми низкими доступными энергетическими уровнями, прежде чем занять более высокие уровни. Поэтому в молекулах с закрытой оболочкой (closed-shell) ВЗМО соответствует дважды занятой молекулярной орбитали (doubly occupied molecular orbital DOMO), тогда как в соединениях с открытой оболочкой (open-shell) — однократно занятой молекулярной орбитали (singly occupied molecular orbital SOMO).

Расчеты показали, что в симметрии D_{4h} и D_{2h} для молекул комплексов и порфиразина соответственно имеются мнимые частоты колебаний, что свидетельствует о неустойчивости структуры. В симметрии D_4 для комплекса Ni(II) и D_2 для лиганда порфиразина мнимые частоты отсутствуют. Для комплекса Cu(II) найдено устойчивое геометрическое строение в симметрии C_i . Вероятно, для структур таких порфиразинов существуют как минимум две устойчивые геометрии: при C_i и D_4 .

Основные обозначения атомов в структуре исследуемых соединений приведены на рис. 6. Показано, что геометрические параметры пирроль-

ных (—NH—) и пирролениновых (=N—) колец в структуре порфирина неравнозначны. Так, например, угол CNC в пиррольном кольце больше, вследствие чего длины связей не только в кольце, но и смежная N_{α} —C также изменяются. При переходе к комплексам подобные различия нейтрализуются. Относительно пиррольного типа колец длины связей и углы резко уменьшаются, приближаясь к характерным для пирролениновых либо усредняясь, это значительно сужает макроциклическое ядро, укрепляя положение иона металла в нем.

Как ожидалось, введение атома металла не влияет на строение фенильных заместителей, однако незначительно изменяет их положение, что отражается на двугранных углах (табл. 2). Визуальное представление структур изображено на рис. 7. Фенильные заместители расположены не перпендикулярно относительно плоскости макроцикла, а наклонены, что снижает π -орбитальное сопряжение с макроциклическим кольцом. Вследствие геометрических различий пиррольных и пирролениновых колец в порфираине периферийные заместители двух этих типов колец располагаются под разными углами относительно плоскости макроцикла. Переход к комплексу Ni(II) нейтрализует и это отличие, выравнивая все фенильные кольца. У комплекса Cu(II) с симметрией C_i центр инверсии находится в точке металлического центра, поэтому одна половина фенильных заместителей инвертирована относительно другой, что делает их неравными по отношению друг к другу и также отражается на двугранных углах.

На диаграмме молекулярных орбиталей (рис. S5) можем наблюдать, что пограничные орбитали комплекса меди имеют два вида энергии и формы (альфа и бета) вследствие дублетного состояния. Из-за симметрии C_i HСМО и HСМО + 1 соединения **3** не вырождены по энергии, однако это явление наблюдается для комплекса Ni(II) с симметрией D_4 . Порфирин **1** имеет симметрию D_2 , что также снимает вырождение с HСМО и HСМО + 1.

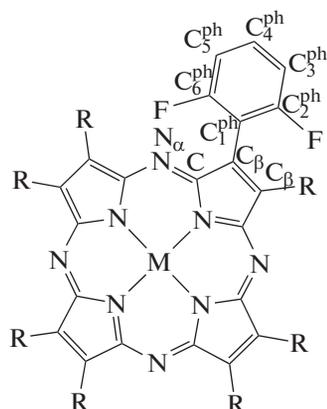


Рис. 6. Основные обозначения атомов в структуре исследуемых соединений.

Таблица 2. Структурные параметры порфиринов и их комплексов с цинком: длины связей и валентные углы

Связь	Длины связей, Å			Валентные углы, град			
	1	4	3	Угол	1	4	3
N _α –C	1.320; 1.334	1.321	1.328	CN _α C	123.1	121.3	123.0
C–C _β	1.477; 1.454	1.460	1.465	N _α CN	127.6; 127.7	127.5	127.5
C _β –C _β	1.365; 1.381	1.369	1.372	CNC	105.7; 111.0	106.4	108.0
C _β –C ₁ ^{ph}	1.468; 1.469	1.468	1.469	N _α CC _β	121.0; 125.4	122,1	123.1
C ₁ ^{ph} –C ₂ ^{ph}	1.401	1.401	1.401	CC _β C _β	105.7; 107.7	106.4	106.6
C ₁ ^{ph} –C ₆ ^{ph}	1.402	1.402	1.402	CC _β C ₁ ^{ph}	125.0; 124.0	124.4	124.7
C ₂ ^{ph} –C ₃ ^{ph}	1.389	1.389	1.389	C _β C _β C ₁ ^{ph}	129.2; 128.4	129.1	128.8
C ₆ ^{ph} –C ₅ ^{ph}	1.389	1.389	1.389	C _β C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph}	122.2	122.1	122.1
C ₃ ^{ph} –C ₄ ^{ph}	1.395	1.395	1.395	C _β C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph}	122.2	122.2	122.2
C ₅ ^{ph} –C ₄ ^{ph}	1.395	1.395	1.395	C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph} F	118.4	118.4	118.4
C _{3,5} ^{ph} –H	1.084	1.084	1.084	C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph} F	118.4	118.4	118.4
C ₄ ^{ph} –H	1.085	1.085	1.085	C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph}	123.3	123.2	123.1
C ₂ ^{ph} –F	1.348	1.348	1.348	C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph}	123.1	123.1	123.1
C ₆ ^{ph} –F	1.344	1.344	1.344	C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph}	118.7	118.6	118.7
N–M (N–H)	1.012	1.903	1.952	C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph} C ₄ ^{ph}	118.8	118.8	118.7
C–N	1.359; 1.370	1.371	1.366	C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph} C ₅ ^{ph}	120.6	120.6	120.6
				C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph} H	119.2	119.2	119.2
				C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph} H	119.1	119.1	119.1
				C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph} H	119.7	119.7	119.7
				NMN (CNH)	124.482	90; 179.99	89.955; 180
				Двугранные углы			
				C _β –C _β –C ₁ ^{ph} –C ₂ ^{ph}	53.6	52.9; 53.3	54.7; 53.8
				C _β –C _β –C ₁ ^{ph} –C ₆ ^{ph}	126.4	127.3; 126.9	125.2; 126.4

Введение металла в координационную полость окта(2,6-дифторфенил)тераазапорфирина (H₂F₁₆PA) приводит к снижению квантового выхода флуоресценции (Q_x). Однако природа металла оказывает сильное влияние на флуоресцентные свойства, в том числе на степень тушения флуоресценции [34–37]. Рассчитанные нами значения квантовых выходов приведены в табл. 3. Ранее в работе [23] нами были изучены флуоресцентные свойства Mg(II) и Zn(II) окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринов (MgF₁₆PA, ZnF₁₆PA). Квантовые выходы MgF₁₆PA и ZnF₁₆PA снижают-

ся по сравнению с квантовым выходом порфирина **1** на 27.5 и 55% соответственно, в то время как для комплексов CuF₁₆PA (соединение **3**) и NiF₁₆PA (соединение **4**) наблюдается более сильное тушение флуоресценции (~85%); квантовый выход составляет 0.058 и 0.063 соответственно (табл. 3).

На диаграмме МО (рис. S5) показано, что лиганд порфирина имеет наименьшее значение энергетической щели, однако обладает большим квантовым выходом. Из этого следует, что наблюдаемая флуоресценция связана с переходом S₁–S₀.

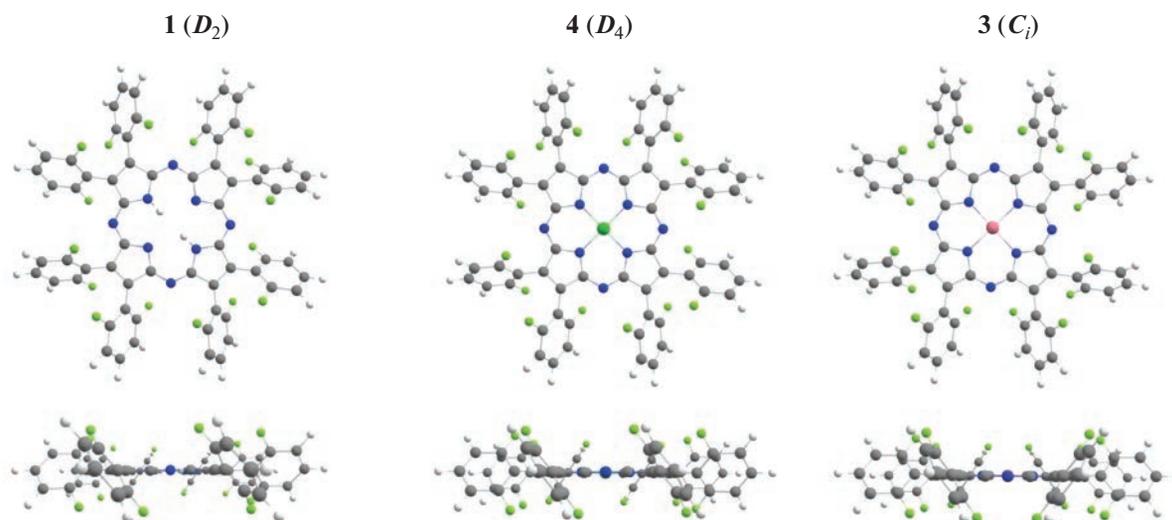


Рис. 7. Оптимизированные методом DFT структуры исследуемых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При обработке окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирината магния(II) серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин. Исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и металлообмена его магниевого комплекса с солями меди и никеля в диметилформамиде. Синтезированы комплексы Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Проведены измерения спектров флуоресценции окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) в тетрагидрофуране. Определены квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений. Геометрические структуры синтезированных соединений оптимизированы методом DFT.

Таблица 3. Значения квантовых выходов флуоресценции (Q_x) окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его металлокомплексов в тетрагидрофуране ($C \sim 10^{-6}$ моль/л)

Соединение	Q_x	Литература
$\text{H}_2\text{F}_{16}\text{PA}$ (1)	0.40	—
CuF_{16}PA (3)	0.058	—
NiF_{16}PA (4)	0.063	—
MgF_{16}PA (2)	0.29	[23]
ZnF_{16}PA	0.18	[23]
ZnPA	0.12	[22]

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122040500043-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600329>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mshchenko T.A., Turubanova V.D., Mitroshina E.V. et al.* // *Biophotonics*. 2020. V. 13. P. e201960077. <https://doi.org/10.1002/jbio.201960077>
2. *Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 29. P. 9967. <https://doi.org/10.1021/ja902349t>
3. *Trivedi E.R., Blumenfeld C.M., Wielgos T. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 53. № 41. P. 5475. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.087>
4. *Chen L., Zhanga Z., Wang Y. et al.* // *J. Mol. Catal.* 2013. V. 372. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.013>
5. *Goslinski T., Tykarska E., Kryjewski M. et al.* // *Anal. Sci.* 2011. V. 27. P. 511. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.511>

6. *Saka E.T., Çağlar Y.* // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1471. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2054-0>
7. *Yadav K.K., Narang U., Sahu P.K. et al.* // J. Iran. Chem. Soc. 2022. V. 19. P. 4359. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02609-5>
8. *Uranga J., Matxain J.M., Lopez X. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 31. P. 20533. <https://doi.org/10.1039/C7CP03319B>
9. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.* Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
10. *Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 1191. <https://doi.org/10.1039/A901931F>
11. *Lupton J.M.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 81. № 13. P. 2478. <https://doi.org/10.1063/1.1509115>
12. *Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2005. V. 41. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11178-005-0247-2>
13. *Klapshina L.G., Douglas W.E., Grigoryev I.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 22. P. 3668. <https://doi.org/10.1039/B821667C>
14. *Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Y. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 86. P. 1330. <https://doi.org/10.1134/S1070363216060189>
15. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2013. V. 17. № 08n09. P. 905. <https://doi.org/10.1142/S1088424613500892>
16. *Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V. et al.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. № 3. P. 259. <https://doi.org/10.1007/s10593-009-0277-8>
17. *Linstead R.P., Weiss P.T.* // J. Chem. Soc. 1950. V. 11. P. 2975. <https://doi.org/10.1039/JR9500002975>
18. *Chizhova N.V., Romanova A.O.* // Rus J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1713. <https://doi.org/10.1134/S0036023607110137>
19. *Cook A.H., Linstead R.P.* // J. Chem. Soc. 1937. P. 929. <https://doi.org/10.1039/JR9370000929>
20. *Звездина С.В., Мальцева О.В., Чиждова Н.В. и др.* // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276. <https://doi.org/10.6060/mhc140492m>
21. *Chizhova N.V., Ivanova Y.B., Rusanov A.I. et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 655. <https://doi.org/10.1134/S1070428019050129>
22. *Lebedeva I.A., Ivanova S.S., Novakova V. et al.* // J. Fluorine Chem. 2018. V. 214. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006>
23. *Rusanov A.I., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // Molecules. 2022. V. 27. № 23. P. 8619. <https://doi.org/10.3390/molecules27238619>
24. *Lee N., Petrenko T., Bergmann U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 28. P. 9715. <https://doi.org/10.1021/ja101281e>
25. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
26. *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry: Theories and models. John Wiley & Sons, 2017. 596 p.
27. *Moran D., Simmonett A.C., Leach F.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 29. P. 9342. <https://doi.org/10.1021/ja0630285>
28. *Dunning Jr T.H., Hay P.J.* Modern Theoretical Chemistry. N.Y.: Plenum, 1977. V. 3. 28 p.
29. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. N.Y.: Springer, 2006. V. 26. 954 p. <https://doi.org/10.6060/mhc224315m>
30. *Хембрайт П.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n07ABEH002160>
31. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. и др.* // Макрогетероциклы. 2022. Т. 15. № 2. С. 101.
32. *Maitarad P., Natuangruk S., Zhang D. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 12. P. 7101. <https://doi.org/10.1021/es405767d>
33. *Fukui K., Yonezawa T., Shingu H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 722. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>
34. *Berberan-Santos M.N.* // PhysChemComm. 2000. V. 3. P. 18. <https://doi.org/10.1039/b002307h>
35. *Solov'ev K.N., Borisevich E.A.* // Phys.-Usp. 2005. V. 48. P. 231. <https://doi.org/10.1070/PU2005v048n03ABEH001761>
36. *Drzewiecka-Matuszek A., Skalna A., Karocki A. et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2005. V. 10. P. 453. <https://doi.org/10.1007/s00775-005-0652-6>
37. *Rubio N., Prat F., Bou N. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 378. <https://doi.org/10.1039/B415314F>

УДК 541.49

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ N-(ПИРИДИЛЭТИЛ)ТАУРИНОВ

© 2023 г. Г. П. Жарков^{a, *}, О. В. Филимонова^a, Ю. С. Петрова^a,
Е. О. Землякова^b, А. В. Пестов^{a, b}, Л. К. Неудачина^a

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 04.04.2023 г.

Синтезированы новые N-производные таурина – N-[2-(2-пиридил)этил]таурин (HL₁) и N-[2-(4-пиридил)этил]таурин (HL₂). Методом алкалометрического титрования водных растворов с pH-потенциметрической индикацией при $I = 0.1$ моль/л (KCl/KNO₃) и $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ определены показатели констант кислотной диссоциации функциональных групп в составе реагентов (HL₁: $pK_{a0} = 3.80 \pm 0.03$, $pK_{a1} = 8.67 \pm 0.02$; HL₂: $pK_{a0} = 4.80 \pm 0.05$, $pK_{a1} = 8.18 \pm 0.04$). Установлено, что реагент HL₁ более устойчив к процессу деструкции. Исследовано комплексообразование HL₁ с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что введение в структуру таурина 2-(2-пиридил)этильного заместителя приводит к значительному возрастанию устойчивости ($\Delta \lg \beta \geq 1$) комплексов HL₁ с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), кадмия(II) и серебра(I). Комплексы ионов кальция(II), магния(II), стронция(II) и бария(II) с HL₁ характеризуются незначительным приростом устойчивости ($\Delta \lg \beta < 1$) по сравнению с таурином. По полученным данным высказаны предположения о структуре исследуемых комплексов.

Ключевые слова: таурин, катионы 3d-металлов, катионы металлов ПА группы, комплексообразование, pH-потенциметрия

DOI: 10.31857/S0044457X22602218, EDN: MKWMP

ВВЕДЕНИЕ

Важным направлением современной координационной химии является функционально ориентированный дизайн новых органических соединений. Данное направление нацелено на получение соединений, обладающих набором заранее заданных свойств, на реализацию такого строения (или структуры) искомого соединения, чтобы получить максимально возможный эффект для выполнения требуемой функции [1]. Это может быть такое важное свойство, как селективность – избирательное связывание конкретных ионов металлов в комплекс. Для эффективного использования группы методов QSAR [2] с целью количественного предсказания и описания связи структуры новых лигандов с их комплексообразующими свойствами необходимы два типа данных: первый тип данных должен содержать информацию о структуре новых реагентов, второй тип – информацию об их комплексообразующих свойствах. В этой связи необходим направленный

синтез и идентификация новых лигандов с закономерно изменяющимся строением (путем введения в состав известных лигандов новых функциональных групп) и исследование их кислотно-основных и комплексообразующих свойств.

Рядом уникальных свойств характеризуется таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота и ее производные, которые обладают высокой биологической активностью и используются в качестве компонентов лекарственных средств, биологически активных добавок (БАД) [3, 4] и буферных растворов Гуда (Good's buffers) [5]. Комплексные соединения с таурином также находят широкое применение. Так, тауринат магния нашел свое применение в повышении стрессоустойчивости в условиях пандемии COVID-19 [6], тауринат кальция обладает гемостатической активностью [7], тауринат железа(II) может быть использован в качестве БАД в борьбе с железодефицитной анемией [8].

Ранее нами изучено строение комплексов N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина [9] с ионами ни-

кея(II) и кобальта(II), определены значения соответствующих констант устойчивости. Продолжением этих работ является исследование свойств новых производных таурина, содержащих 2-пиридилэтильный заместитель. Известно, что пиридиновый фрагмент является основой ряда лекарственных средств, входит в состав биологически активных веществ и витаминов [10]. Введение пиридилалкильного заместителя в состав аминокислот приводит к значительному возрастанию емкости сорбционных материалов на их основе [11–13]. Таким образом, исследование свойств пиридилсодержащих лигандов представляет интерес как с точки зрения интерпретации селективных свойств сорбентов, содержащих соответствующие функциональные группы, так и с точки зрения выявления закономерностей влияния состава новых органических реагентов на их комплексообразующие свойства.

Целью настоящей работы является исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств новых N-производных таурина – N-[2-(2-пиридил)этил]таурина (HL₁) и N-[2-(4-пиридил)этил]таурина (HL₂).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфонокислоты (HL₁). Смесь 5.28 мл (0.05 моль) 2-винилпиридина и 6.25 г (0.05 моль) 2-аминоэтансульфонокислоты в 30 мл воды выдерживали при 70°C в течение 24 ч. Воду упаривали на роторном испарителе, к остатку добавляли 50 мл этанола, доводили до кипения и охлаждали. Осадок отфильтровывали и сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 9.43 г (82%). Найдено, %: С 47.39; Н 6.53; N 11.97; S 13.01. Для C₉H₁₄N₂SO₃ вычислено, %: С 46.96; Н 6.09; N 12.17; S 13.91. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3209 сл ν (N–H), 3010 ср ν (C–H)_{Ar}, 2831 ср, 2802 ср ν (C–H), 1630 сл γ (C=C), 1594 ср δ (N–H), 1478 ср δ (C–H), 1225 ср ν (C–N), 1158 с, 1141 с, 1033 с. ν (S=O). Спектр ¹H ЯМР (D₂O, δ , м.д.): 3.23 (т, 2H, J = 6.4, CH₂CH₂SO₃); 3.27 (т, 2H, J = 5.6, CH₂CH₂N); 3.29 (т, 2H, J = 6.4, CH₂SO₃); 3.53 (т, 2H, J = 5.6, CH₂CH₂N); 7.37 (д, 1H, J = 4.0, α -H_{Py}); 7.40 (т, 1H, J = 6.0, β -H_{Py}); 7.85 (д, 1H, J = 6.0, β' -H_{Py}); 8.50 (т.д, 1H, J = 6.0, 1,2, γ -H_{Py}).

Синтез N-2-(4-пиридил)этил-2-аминоэтансульфонокислоты (HL₂) осуществляли аналогично HL₁, только вместо 2-винилпиридина использовали такое же количество 4-винилпиридина. Выход 8.72 г (76%). Найдено, %: С 46.53; Н 6.81; N 11.72; S 12.78. Для C₉H₁₄N₂SO₃ вычислено, %: С 46.96; Н 6.09; N 12.17; S 13.91. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3142 ср ν (N–H), 3032 ср ν (C–H)_{Ar}, 2945 ср, 2984 ср ν (C–H), 1668 сл γ (C=C), 1612 ср δ (N–H), 1473 ср δ (C–H), 1205, 1179 с, 1040 с ν (S=O). Спектр ¹H

Таблица 1. Сводка экспериментальных параметров для систем H–L₁, H–Cu²⁺–L₁ и H–Ni²⁺–L₁ (I = 0.1 моль/л, t = 25 ± 1°C)

Экспериментальный параметр	Обозначение	Величина
H–L ₁		
Состав раствора	C _L	0.01 моль/л
	pH	2.4–11.9
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 61 точка
Метод расчета		ChemEqui [15, 16]
Константы протонирования	lg β_{11}	8.67 ± 0.02
	lg β_{21}	12.37 ± 0.03
Статистический критерий	R ₁ ²	0.9972
	R ₂ ²	0.9979
	R ₃ ²	0.9983
H–Cu ²⁺ –L ₁		
Состав раствора	C _L	0.01 моль/л
	C _M	0.002 моль/л
	pH	2.9–9.8
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 45 точек
Метод расчета		ChemEqui [15, 16]
Константы устойчивости	lg β_{011}	6.06 ± 0.10
	lg β_{012}	10.00 ± 0.11
	lg β_{-112}	1.42 ± 0.16
	lg β_{-212}	–8.94 ± 0.24
Статистический критерий	R ₁ ²	0.9977
	R ₂ ²	0.9983
	R ₃ ²	0.9991
H–Ni ²⁺ –L ₁		
Состав раствора	C _L	0.01 моль/л
	C _M	0.002 моль/л
	pH	2.9–9.5
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 41 точка
Метод расчета		ChemEqui [15, 16]
Константы устойчивости	lg β_{011}	4.55 ± 0.06
	lg β_{012}	7.81 ± 0.07
	lg β_{-112}	–2.07 ± 0.14
Статистический критерий	R ₁ ²	0.9952
	R ₂ ²	0.9953
	R ₃ ²	0.9961

ЯМР (D₂O, δ, м.д.): 2.88 (м, 2H, CH₂CH₂SO₃); 2.90 (м, 2H, CH₂CH₂N); 3.04 (м, 2H, CH₂SO₃); 3.23 (м, 2H, CH₂CH₂N); 7.34 (д, 2H, J = 6.1, α-НРy); 8.43 (д, 2H, J = 6.1, β-НРy).

Рабочие растворы солей металлов с концентрацией 0.1 моль/л готовили из соответствующих хлоридов квалификации “ч. д. а.” (нитрата квалификации “х. ч.” в случае серебра(I)). Стандартизацию рабочих растворов солей металлов проводили методом комплексонометрического титрования [14].

Алкалиметрическое титрование водных растворов проводили с рН-потенциометрической индикацией при ионной силе I = 0.1 моль/л (KCl/KNO₃) и t = 25 ± 1°С, используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам. Для титрования использовали автоматическую бюретку Dosimat 665.

Изучены растворы, содержащие 10 ммоль/л реагента в присутствии и в отсутствие 2 ммоль/л катионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). При исследовании комплексообразования реагентов с ионами цинка(II), кадмия(II), серебра(I), магния(II), кальция(II), стронция(II) и бария(II) титрование проводили в растворах с концентрацией катионов металлов 1 ммоль/л. При изучении систем, содержащих ионы металлов, образующих потенциально малоустойчивые комплексные соединения с исследуемыми реагентами (цинк(II), кадмий(II), магний(II), кальций(II), стронций(II), барий(II) и серебро(I)), их концентрация составляла 1 ммоль/л. Концентрация лиганда в этом случае составляла 25 ммоль/л, т.е. поддерживался 25-кратный избыток реагента. Для перевода реагента в полностью протонированную форму (H₂L⁺) в титруемый раствор предварительно добавляли эквивалентное количество сильной кислоты (HCl/HNO₃). В качестве титранта использовали приготовленный из фиксанала 0.2 моль/л раствор гидроксида натрия.

Для каждой системы снимали не менее трех кривых титрования. Данные по трем кривым титрования обрабатывали в рамках одного алгоритма с помощью программы ChemEqui [15, 16]. В табл. 1

представлена краткая сводка экспериментальных параметров для некоторых систем.

В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитывают путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы. В ChemEqui используют три алгоритма минимизации для решения нелинейных задач методом наименьших квадратов: Гаусса–Ньютона с аналитическим представлением производных, симплекс и Монте-Карло.

В данной работе моделирование осуществляли неградиентным методом Монте-Карло, поскольку метод удобен в поиске начальных приближений, когда бывает сложно предположить их величины. Кроме того, этот метод позволяет находить глобальный минимум и контролировать, правильно ли он найден. В основе метода лежит поиск минимума суммы квадратов разностей (pH_{расч} – pH_{эксп})². Для определения pH_{расч} на каждом шаге по текущим оценкам равновесных констант проводится расчет равновесных концентраций. Для этого привлекается закон сохранения массы вещества в форме системы уравнений (1), где C_H, C_M и C_L – аналитические (общие) концентрации базисных компонентов, а [H], [M] и [L] – их равновесные концентрации. При моделировании предполагали, что в системе устанавливаются равновесия общего вида (2), описываемые константами равновесий (3). Оценку точности величин lg β_{ijk} осуществляли с помощью подпрограммы анализа устойчивости решения.

$$\begin{cases} C_H = [H] + \sum i\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ C_M = [M] + \sum j\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \\ C_L = [L] + \sum k\beta_{ijk} [H]^i [M]^j [L]^k \end{cases}, \quad (1)$$



$$\beta_{ijk} = \frac{[H_iM_jL_k]}{[H]^i [M]^j [L]^k}. \quad (3)$$

Таблица 2. Показатели констант ионизации функциональных групп в составе HL₁, HL₂ и некоторых других лигандов (I = 0.1 моль/л, t = 25 ± 1°С)

Лиганд	pK _{a0}	pK _{a1}	Источник
HL ₁	3.80 ± 0.03	8.67 ± 0.02	Наст. работа
HL ₂	4.80 ± 0.05	8.18 ± 0.04	Наст. работа
Таурин	Нет данных	8.93	[20]
2-(2-Аминоэтил)пиридин	3.90	9.55	[24]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рН-потенциометрического титрования с помощью программы ChemEqui были рассчитаны показатели констант ионизации

функциональных групп реагентов (табл. 2). По кривым титрования реагента HL_1 установлено, что кислотная диссоциация реагента протекает по схеме 1:

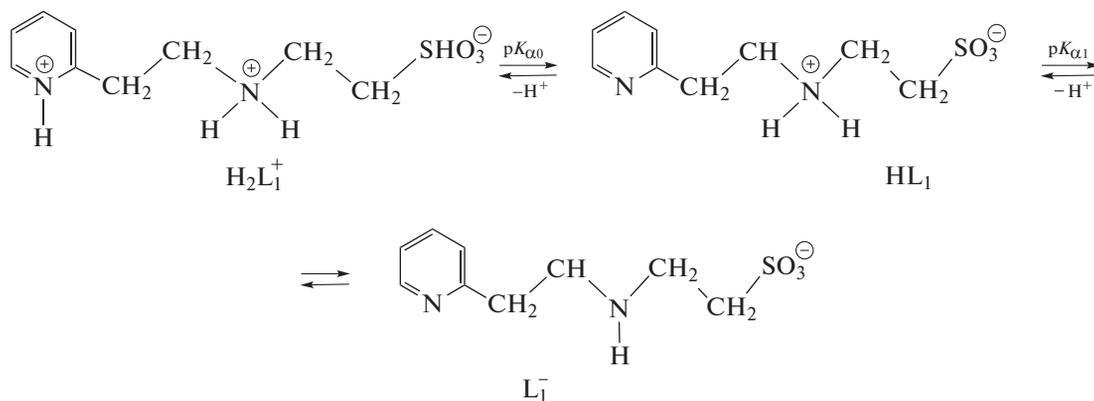


Схема 1.

В табл. 1 в качестве количественной оценки адекватности модели представлены коэффициенты детерминации R^2 для некоторых систем. Значения рассчитанных коэффициентов детерминации лежат в диапазоне 0.9–0.99, что свидетельствует о высокой адекватности модели.

По кривым титрования реагента HL_2 установлено, что его кислотная диссоциация проте-

кает по той же схеме. Однако нетипичное положение перегибов кривых алкалиметрического титрования позволяет сделать вывод, что в растворе находится смесь реагента HL_2 и таурина. По-видимому, кислая среда в случае реагента HL_2 способствует ретрореакции Михаэля (схема 2):

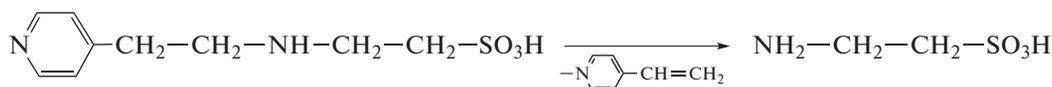


Схема 2.

Реагент HL_1 более устойчив к процессу деструкции, вероятно, из-за возможности образования внутримолекулярной водородной связи, которая стабилизирует аддукт Михаэля (схема 3):

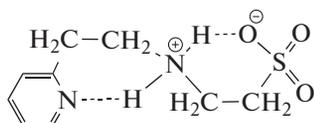


Схема 3.

В случае реагента HL_2 такой стабилизирующий эффект не может реализоваться. Несмотря на протекание реакции частичного разложения, полученные данные позволили оценить константы ионизации функциональных групп кислоты HL_2 . Как следует из полученных данных (табл. 2), 2-пиридинильный изомер (кислота HL_1) является более слабым основанием Бренстеда по азоту пиридинового кольца, чем изомер в четвертом положении (кислота HL_2), это обусловлено возможностью формирования внутримолекулярной водородной связи (схема 3), экранирующей донорность атома

азота в случае кислоты HL_1 . Напротив, основность атома азота аминогруппы немного выше у 4-пиридинильного изомера, что также определяется внутримолекулярным экранированием протона в сопряженной кислоте 2-пиридинильного изомера HL_1 (схемы 2 и 3).

По рассчитанным показателям констант кислотной диссоциации для производного таурина (HL_1) установлено, что введение 2-(2-пиридил)этильного фрагмента приводит к некоторому понижению основности аминогруппы таурина. По сравнению с 2-(2-аминоэтил)пиридином исследуемый реагент характеризуется значительно меньшей основностью аминогруппы в результате отрицательного индуктивного эффекта со стороны сульфоэтильного фрагмента и образования внутримолекулярной водородной связи (схема 3).

Значения логарифмов констант устойчивости металлокомплексов HL_1 в сравнении с соответствующими значениями для некоторых реагентов, приведенными в литературе, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов исследуемых производных и некоторых реагентов с ионами металлов ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Показатель	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
HL₁										
$\lg \beta_1$	6.06 ± 0.10	4.54 ± 0.08	3.04 ± 0.11	3.68 ± 0.19	3.24 ± 0.20	3.71 ± 0.12	2.66 ± 0.32	3.00 ± 0.23	2.91 ± 0.25	3.18 ± 0.22
$\lg \beta_2$	10.0 ± 0.11	7.85 ± 0.10	4.79 ± 0.68	Нет данных	6.20 ± 0.33	7.67 ± 0.17	5.74 ± 0.32	5.78 ± 0.30	5.87 ± 0.31	5.78 ± 0.38
Таурин [20]										
$\lg \beta_1$	3.56 ± 0.07	2.77 ± 0.05	2.09 ± 0.05	Нет данных	2.78 ± 0.03	3.05 ± 0.05	2.08 ± 0.26	2.78 ± 0.13	2.57 ± 0.17	2.46 ± 0.18
$\lg \beta_2$	6.52 ± 0.20	5.52 ± 0.14	5.37 ± 0.11	5.00 ± 0.03	5.28 ± 0.11	6.41 ± 0.01	6.28 ± 0.02	6.25 ± 0.02	6.18 ± 0.01	6.17 ± 0.02
2-(2-Аминоэтил)пиридин [24]										
$\lg \beta_1$	7.5	5.2								
$\lg \beta_2$	13.1	8.43								

Установлено, что исследуемый реагент образует наиболее устойчивые комплексы с ионами меди(II). По устойчивости комплексов, образуемых с HL₁ ионы меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) можно расположить в следующей последовательности: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, соответствующей ряду Ирвинга–Вильямса [17]. Ионы магния(II), кальция(II), стронция(II) и бария(II) характеризуются близкими значениями констант устойчивости комплексов с исследуемым лигандом. Относительно высокой устойчивостью характеризуются комплексы HL₁ с ионами серебра(I).

Для оценки влияния введения 2-(2-пиридил)этильного фрагмента в состав таурина на его комплексообразующие свойства рассчитана разность в значениях $\lg \beta$ для исследуемого лиганда HL₁ и таурина. Полученные данные представлены на рис. 1.

Показано, что введение в структуру таурина 2-(2-пиридил)этильного заместителя приводит к значительному возрастанию устойчивости ($\Delta \lg \beta \geq 1$) комплексов HL₁ с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II). Это указывает на образование дополнительного шестичленного хелатного цикла с участием 2-(2-пиридил)этильного фрагмента. Значительный выигрыш в устойчивости комплекса ($\Delta \lg \beta_2 \geq 1$) реализуется также и для ионов серебра(I). Однако в данном случае вопрос о возможности одновременного образования хелатных циклов с участием серебра(I), 2-(2-пиридил)этильной и сульфозэтильной групп остается открытым, поскольку известно, что ион Ag^+ при комплексообразовании требует линейного расположения донорных атомов [18]. Комплексные соединения ионов кальция(II), магния(II), стронция(II) и бария(II) с HL₁ состава 1 : 1 характеризуются несколько большей устойчивостью по

сравнению с таурином, а состава 1 : 2 – меньшей устойчивостью. В совокупности с информацией о том, что ионы кальция(II), магния(II), стронция(II) и бария(II) относятся к “жестким кислотам” (по классификации Пирсона [19]) и склонны к комплексообразованию с “жесткими основаниями” (прежде всего с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода), полученные данные указывают на то, что в случае указанных ионов участие 2-(2-пиридил)этильного фрагмента в комплексообразовании маловероятно.

Интересно, что введение пиридилэтильного фрагмента в состав таурина позволяет значительно дифференцировать его свойства по отношению к меди(II) и серебру(I). Так, сам таурин образует комплексы с данными ионами, характеризующиеся близкими значениями констант устойчивости [20]. Значения же β_2 комплексов HL₁ с медью(II) и серебром(I) отличаются более чем на 2 порядка.

При сравнении комплексообразующих свойств HL₁ с 2-(2-аминоэтил)пиридином (табл. 3) установлено, что введение сульфозэтильной группы в состав последнего приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений с медью(II) и никелем(II). Наблюдаемая закономерность объясняется понижением основности пиридинового азота, в особенности аминогруппы исследуемого реагента, по сравнению с 2-(2-аминоэтил)пиридином.

По данным из табл. 3 нельзя сделать однозначный вывод о структуре комплексных соединений HL₁ с ионами металлов. Ввиду повышения устойчивости комплексов реагента с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) по сравнению с таурином можно заключить, что 2-(2-пиридил)этильный фрагмент принимает участие в координации, образуя шестичленный хелатный цикл. Так, в работе [21] при исследовании структуры

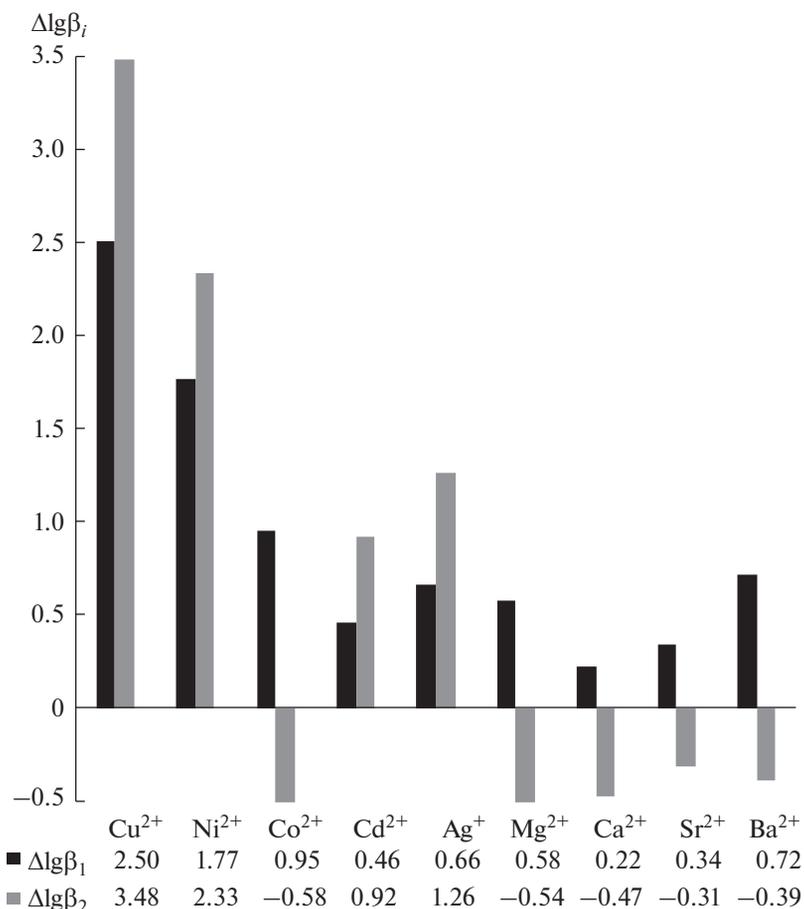


Рис. 1. Оценка разности значений $\lg\beta$ для исследуемого лиганда HL_1 и таурина.

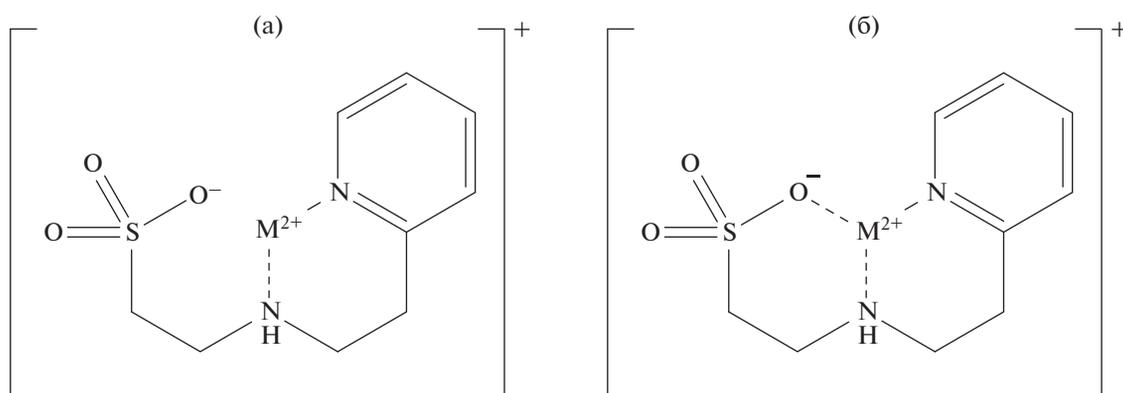


Рис. 2. Предполагаемое строение монокомплексов N-[2-(2-пиридил)этил]таурина с ионами металлов.

комплексных соединений никеля(II) с таурином установлено образование шестичленного хелатного цикла с участием атомов кислорода сульфоновой группы и азота аминогруппы. Для реагента N-(2-пиридилметил)таурина в работах [22, 23] при исследовании структуры бис-комплексов меди(II) и никеля(II) установлено образование двух

хелатных циклов: шестичленного с участием сульфозетильного фрагмента и пятичленного с участием 2-пиридилметильного фрагмента. В то же время при изучении комплексообразования гидроксиалкильных производных таурина с ионами никеля(II) [9] установлено, что кислород сульфогруппы не участвует в координации. Таким образом,

можно предположить два варианта строения комплексных соединений HL_1 с ионами металлов. На рис. 2а, 2б представлены возможные структуры монокомплексов в случае образования соответственно одного и двух хелатных циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые N-производные таурина – N-[2-(2-пиридил)этил]таурин (HL_1) и N-[2-(4-пиридил)этил]таурин (HL_2). Определены значения констант кислотной диссоциации функциональных групп в составе реагентов (HL_1 : $pK_{a0} = 3.80 \pm 0.03$, $pK_{a1} = 8.67 \pm 0.02$; HL_2 : $pK_{a0} = 4.80 \pm 0.05$, $pK_{a1} = 8.18 \pm 0.04$). Показано, что аминогруппа в составе исследуемых лигандов характеризуется меньшей основностью по сравнению с таурином. Установлено, что HL_2 в растворе частично разрушается с образованием таурина по ретроакции Михаэля, что не позволяет исследовать его комплексообразующие свойства. Реагент HL_1 более устойчив к процессу разрушения, вероятно, из-за возможности образования внутримолекулярной водородной связи. Определены значения констант устойчивости комплексов, образуемых HL_1 с рядом ионов переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что наиболее устойчивые комплексные соединения HL_1 образует с ионами меди(II) ($\lg \beta_1 = 6.06 \pm 0.10$, $\lg \beta_2 = 10.0 \pm 0.11$). Установлено, что введение в структуру таурина 2-(2-пиридил)этильного заместителя приводит к значительному росту устойчивости ($\Delta \lg \beta \geq 1$) комплексов HL_1 с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), кадмия(II) и серебра(I).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602218>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. М.: Юрайт, 2021.
2. Маджидов Т.И., Баскин И.И., Антипин И.С. и др. Введение в хемоинформатику: Компьютерное

представление химических структур. Казань: Казан. ун-т, 2020.

3. Samadi M., Haghi-Aminjan H., Sattari M. et al. // Life Sci. 2021. V. 265. P. 118813. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2020.118813>
4. Sedaghat M., Choobineh S., Ravasi A.A. // Life Sci. 2020. V. 258. P. 118225. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2020.118225>
5. Good N.E., Winget G.D., Winter W. et al. // Biochemistry. 1966. V. 5. № 2. P. 467. <https://doi.org/10.1021/bi008666a011>
6. Sankova M.V., Kytko O.V., Meylanova R.D. et al. // Res. Results Pharmacol. 2020. V. 6. № 4. P. 65. <https://doi.org/10.3897/rrpharmacology.6.59407>
7. Gurevich K.G., Urakov A.L., Bashirova L.I. et al. // Asian J. Pharm. Clin. Res. 2018. V. 11. № 11. P. 452. <https://doi.org/10.22159/ajpcr.2018.v11i11.29049>
8. Liberal A., Pinela J., Vívar-Quintana A.M. et al. // Foods. 2020. V. 9. № 12. P. 1871. <https://doi.org/10.3390/foods9121871>
9. Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667. <https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: РИА “Новая волна”, 2008.
11. Lakiza N.V., Tissen O.I., Neudachina L.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 9. P. 1383. <https://doi.org/10.1134/S1070427213090114>
12. Pestov A.V., Bratskaya S.Yu., Azarova Yu.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 4. P. 713. <https://doi.org/10.1134/S1070427211040276>
13. Pestov A.V., Lakiza N.V., Tissen O.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 3. P. 754. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0503-0>
14. ГОСТ 10398-2016
15. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al. // J. Chem. Soc. 1998. № 6. P. 1489. <https://doi.org/10.1039/a708245b>
16. Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S2070205115010153>
17. Irving H., Williams R.J.P. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>
18. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
19. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 22. P. 3533. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
20. Petrova Yu.S., Neudachina L.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 617. <https://doi.org/10.1134/S0036023613050173>
21. Jiang Y.-M., Cai J.-H., Liu Z.-M. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2005. V. 61. № 5. P. M878. <https://doi.org/10.1107/S1600536805010846>
22. Du Z.-X., Qin J.-H., Wang J.-G. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2008. V. 64. № 2. P. M341. <https://doi.org/10.1107/S1600536808000779>
23. Liao B.-L., Li J.-X., Jiang Y.-M. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. V. 63. № 7. P. M1974. <https://doi.org/10.1107/S1600536807029911>
24. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. 2004. Version 8.0.

УДК 547.56+546.185+546.47+543.554.4

КОМПЛЕКС ЦИНКА(II) С 2-ОКСИ-5-ЭТИЛФЕНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТОКСИЧНОСТЬ И НАКОПЛЕНИЕ В КЛЕТКАХ HeLa

© 2023 г. И. С. Иванова^a, Г. С. Цебрикова^b, *, А. Б. Илюхин^a, В. П. Соловьев^b, М. А. Лапшина^c, Ю. И. Рогачева^c, Е. Н. Пятова^a, В. Е. Баулин^c, А. Ю. Цивадзе^b

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

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^cИнститут физиологически активных веществ ФГБУН Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Ленинский пр-т, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: tsebrikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.04.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Синтезирован комплекс цинка(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой (H_3L) состава $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2][Zn(HL)(H_2O)] \cdot H_2O$ (I), структура которого установлена на основании совокупности данных рентгеноструктурного и элементного анализа, квантово-химических расчетов, ИК- и электронной спектроскопии. Потенциометрическим титрованием определены константы устойчивости комплексов кислоты H_3L с перхлоратом цинка(II) в воде. Впервые изучены цитотоксические свойства кислоты H_3L и комплекса I на клетках HeLa (аденокарцинома шейки матки человека). Методом лазерной конфокальной микроскопии получены результаты по накоплению комплекса I в клетках HeLa.

Ключевые слова: цинк(II), фосфоновая кислота, PCA, константа устойчивости комплекса металл–лиганд, цитотоксичность

DOI: 10.31857/S0044457X23600597, **EDN:** MYBLVM

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование физико-химических и биологических свойств комплексов биоактивных органических лигандов с катионами различных металлов позволяют существенно расширить возможности структурного дизайна лекарственных средств [1–6].

В нормальном протекании процессов в живых организмах важную роль играют такие *d*-элементы, как железо, медь и цинк. Дисбаланс этих металлов запускает процессы старения, способствует развитию атеросклероза, мутагенеза, нейродегенерации, иммунологических нарушений и др. [7–12]. Механизм возникновения таких заболеваний связывают с генерацией активных форм кислорода, вызывающих окислительный стресс с участием ионов железа и меди [13, 14].

Производные 2-оксибензойной (салициловой) кислоты (H_2Sal) широко применяются в клинической практике как жаропонижающие, анальгетические и противовоспалительные средства. Они могут оказывать терапевтическое влияние на опухоли, такие как рак молочной [15], поджелудоч-

ной [16], предстательной железы, яичников [17], рак легких [18]. Известно, что комплексы цинка(II) с производными салициловой кислоты также обладают противоопухолевой активностью [19].

2-Оксифенилфосфоновые кислоты являются малоизученными фосфорильными аналогами салициловой кислоты, в которых карбоксильная группа заменена фосфоновым фрагментом (рис. 1). Такая замена приводит к появлению других физико-химических и биологических свойств этих кислот по сравнению с салициловой кислотой, что обуславливает наш интерес к изучению как свободных 2-оксифенилфосфоновых кислот, так и их комплексов с биологически активными металлами [20–23].

В настоящей работе синтезирован комплекс цинка(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой (H_3L) состава $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2][Zn(HL)(H_2O)] \cdot H_2O$ (I), структура которого установлена на основании данных рентгеноструктурного и элементного анализа, квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии. Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости ком-

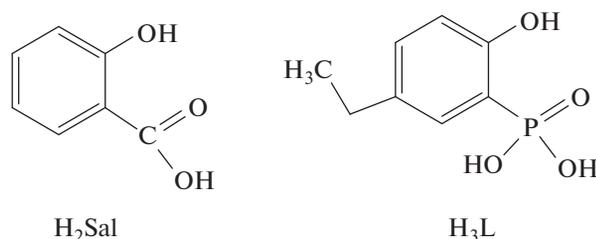


Рис. 1. Структурные формулы салициловой (H_2Sal) и 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L).

плексов кислоты H_3L с перхлоратом цинка(II) в воде. Впервые изучены цитотоксические свойства кислоты H_3L и комплекса I на клетках HeLa (аденокарцинома шейки матки человека) с использованием МТТ-теста. Кроме того, оценка накопления комплекса I в клетках HeLa проведена методом лазерной конфокальной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записывали на спектрометре Bruker СХР-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85% H_3PO_4 (внешний). Температуры плавления измеряли на приборе Voetius PHMK 05. Анализ содержания С и Н проводили на С,Н,N-анализаторе Carlo Erba (Strumentazione, Italy). Содержание фосфора и цинка определяли методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70 в диапазоне 4000–400 см^{-1} (суспензия в вазелиновом масле) и методом НПВО на спектрометре Nexsus, Nicolette.

2-Оксифенил-5-этилфосфоновую кислоту синтезировали согласно [20]. Температура плавления и результаты элементного анализа и спектров ЯМР соответствовали литературным данным. Для изучения комплексообразования использовали гексагидрат перхлората цинка(II) марки “х. ч.”.

Комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) был получен в виде бесцветного кристалли-

Таблица 1. Условия изучения комплексообразования 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты с $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде при 298 К: интервалы рН и начальных концентраций (ммоль/л) реагентов в растворе

№	рН	c_{Zn}^0	c_{L}^0	n
1	3.4–11.3	0.30–0.29	0.63–0.60	57
2	3.3–11.1	0.47–0.45	0.70–0.67	56
3	3.2–11.1	0.32–0.31	0.72–0.69	61
4	2.6–11.3	1.05–0.96	2.26–2.06	51

Примечание: n – число экспериментальных точек.

ческого осадка при смешивании водных растворов H_3L (0.3 г, 1.5 ммоль) и $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 г, 0.7 ммоль). Комплекс достаточно хорошо растворим в воде, поэтому для его полного осаждения реакционную смесь выдерживали не менее 12 ч при температуре $+6^\circ\text{C}$, а затем фильтровали и промывали ледяной водой. Выход составил 0.5 г (88%).

	С	Н	Р	Zn
Найдено, %:	35.98,	4.04,	11.79,	16.34,
	36.15;	4.28;	11.62;	16.24.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_{16}\text{P}_3\text{Zn}_2$

вычислено, %:	35.76;	4.59;	11.57;	16.17.
---------------	--------	-------	--------	--------

Константы устойчивости комплексов 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L) с перхлоратом цинка(II) определяли методом потенциометрического титрования с использованием потенциометра ОР-300 (Radelkis) по методике [24].

Растворы кислоты H_3L и соли $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с начальным объемом 160 мл титровали стандартным 0.1 М раствором NaOH при температуре 298 ± 0.1 К и ионной силе $I = 0.1$ М KCl. Выполнено четыре титрования в интервале рН от 2.6 до 11.3, которые включали от 51 до 61 точки. Исходные аналитические концентрации кислоты и соли варьировали в интервалах 0.29–1.05 и 0.60–2.26 мМ соответственно (табл. 1). При титровании отношение начальных концентраций реагентов $c_{\text{L}}^0/c_{\text{Zn}}^0$ варьировалось от 1.5 до 2.2. В четвертом титровании в интервале рН 6.5–9.5 наблюдали образование осадка. Поэтому данные этого титрования в указанной области в расчетах констант комплексообразования не использовали.

Константы устойчивости комплексов 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты (H_3L) с перхлоратом цинка(II) рассчитывали с использованием программы CHEMQUI [25, 26], предназначенной для моделирования равновесий в растворах. В нашем случае потенциометрического титрования неизвестные константы устойчивости комплексов $\beta_1, \beta_2 \dots$ были искомыми и оптимизируемыми параметрами для минимизации квадратов остатков программой CHEMQUI:

$$\Phi(\beta_1, \beta_2 \dots) = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{exp},i} - \text{pH}_i)^2, \quad (1)$$

где n – число экспериментальных точек титрования, pH_{exp} и pH – экспериментальное и расчетное значение рН при заданной начальной концентрации реагентов. В программе водородный показатель рН является функцией равновесной концентрации катиона водорода:

$$\text{pH} = a + b \lg[\text{H}^+], \quad (2)$$

где a – возможная систематическая погрешность, b – коэффициент пропорциональности. Равновесная концентрация j -го комплекса C_j как функция его константы устойчивости β_j выражается в форме уравнения Бринкли [27]:

$$C_j = \exp\left(\ln\beta_j + \sum_{k=1}^m v_{jk} \ln C_k\right), \quad (3)$$

где β_j – общая константа устойчивости j -го комплекса, образующегося из m реагентов, v_{jk} – стехиометрический коэффициент для данной равновесной реакции. Кроме того, в программе используются уравнения материального баланса:

$$\sum_{i=1}^s v_{ki} C_i = C_k^0, \quad k = 1, 2, \dots, m, \quad (4)$$

где v_{ki} – стехиометрический коэффициент k -го реагента в реакции образования i -го вещества, C_k^0 – начальная концентрация k -го реагента, s – число всех реагентов и комплексов. Уравнения (3) и (4) используются для последующего расчета $[\text{H}^+]$ и pH. Программа CHEMEQUI включает четыре независимых алгоритма: градиентный метод программы EQ, симплекс-алгоритм Нелдера и Мида, метод стохастического поиска и генетический алгоритм [25, 26]. Алгоритмы программы и ее применение для оценки констант устойчивости комплексов в растворах методами калориметрии, потенциометрии, спектрофотометрии (ИК, УФ, UV-vis), ЯМР-спектроскопии и кондуктометрии изложены в обзоре [25]. CHEMEQUI находится в свободном доступе на сервере [26].

Цинк(II) образует в воде устойчивые гидроксиды [28], поэтому оценка констант комплексообразования Zn^{2+} с кислотой H_3L была выполнена как с учетом реакций гидролиза цинка(II), так и без их учета. В расчетах использовали известные константы $\lg\beta_n$ для равновесий $\text{Zn}^{2+} + n\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{2+}(\text{OH})_n + n\text{H}^+$ ($n = 1, 2$), составляющие в воде при 298 К и ионной силе $I = 0.1$ М (NaNO_3) соответственно -7.89 и -14.92 [28]. Для расчета констант комплексообразования Zn^{2+} с протонированными формами лиганда $\text{H}_n\text{L}^{(3-n)-}$ ($n = 0, 1, 2$) ранее были определены константы протонирования кислоты из данных ее титрования раствором NaOH , которые составили 11.58, 17.94 и 21.14 соответственно для равновесий $\text{L}^{3-} + n\text{H}^+ = \text{H}_n\text{L}^{(3-n)-}$ ($n = 1, 2, 3$) при 298 К и ионной силе $I = 0.1$ М (KCl) [21]. Независимое определение констант протонирования кислоты позволяет более надежно определить константы комплексообразования кислоты с катионом металла [29].

Нами было проанализировано девять моделей равновесий в растворе с образованием от одной до

четырёх химических форм: 1) ZnL ; 2) ZnL , ZnOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 3) ZnL , $\text{ZnL}(\text{OH})$; 4) ZnL , $\text{ZnL}(\text{OH})$, $\text{ZnL}(\text{OH})_2$; 5) ZnL , $\text{ZnL}(\text{OH})$, ZnOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 6) ZnL , ZnL_2 ; 7) ZnL , ZnL_2 , $\text{ZnL}_2(\text{OH})$; 8) ZnL , ZnL_2 , $\text{ZnL}(\text{OH})$, $\text{ZnL}_2(\text{OH})$; 9) ZnL , ZnL_2 , ZnHL , $\text{ZnL}_2(\text{OH})$. Здесь для простоты заряды частиц, образованных ионами Zn^{2+} , L^{3-} , H^+ и OH^- , не указаны. В качестве критериев выбора модели равновесных реакций, вполне соответствующей эксперименту, использовали R -фактор Гамильтона (HRF) и коэффициент детерминации (R_{det}^2):

$$HRF = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_{exp,i} - \text{pH}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_{exp,i})^2} \right]^{1/2},$$

$$R_{det}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_{exp,i} - \text{pH}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_{exp,i} - \langle \text{pH}_{exp} \rangle)^2},$$

где $\langle \text{pH}_{exp} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \text{pH}_{exp,i}$, n – число экспериментально измеренных значений pH, $\text{pH}_{exp,i}$ и pH_i – экспериментальное и соответствующее рассчитанное по модели равновесий значение pH для данных начальных концентраций реагентов. Модель равновесия с образованием в растворе комплексов ZnL^- и $\text{ZnL}(\text{OH})^{2-}$ наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными. В этой модели учитывались следующие равновесные реакции: $\text{L}^{3-} + n\text{H}^+ = \text{H}_n\text{L}^{(3-n)-}$ ($n = 1, 2, 3$); $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$; $\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{3-} = \text{ZnL}^-$; $\text{Zn}^{2+} + \text{L}^{3-} + \text{OH}^- = \text{ZnL}(\text{OH})^{2-}$. Для 12 оценок констант комплексов с использованием трех титрований и четырех расчетных алгоритмов программы CHEMEQUI фактор HRF изменялся в интервале от 1.668 до 1.843%, а коэффициент R_{det}^2 – от 0.9972 до 0.9979. Средние величины констант комплексообразования $\lg\beta$ были определены из их $m = 12$ оценок $\lg\beta^i$ с учетом весовых вкладов $\frac{1}{HRF_i}$, характеризующих степень согласия с экспериментальными данными:

$$\lg\beta = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{1}{HRF_i} \lg\beta^i}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{HRF_i}}.$$

Экспериментальные данные PCA для соединения I получены на дифрактометре Bruker AXS D8 Venture Photon III C14 IuS 3.0 ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$, графитовый монохроматор) [30] (табл. 2). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [31]. Структура определена комбинацией прямого метода и Фурье-синте-

Таблица 2. Основные структурные данные и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Формула	$C_{24}H_{37}O_{16}P_3Zn_2$
M	805.18
T , К	100(2)
Излучение, λ , Å	0.71073
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	Pc
a , Å	20.103(4)
b , Å	14.009(3)
c , Å	7.6143(15)
β , град	94.50(3)
V , Å ³	2137.8(8)
Z	2
d_x , г/см ³	1.251
μ , мм ⁻¹	1.288
$F(000)$	828
Размер образца, мм	$0.22 \times 0.20 \times 0.02$
интервал θ , град	2.5–25.3
Пределы h, k, l	$-23 \leq h \leq 24$ $-16 \leq k \leq 16$ $-9 \leq l \leq 7$
Число измеренных отражений	11095
Число независимых отражений, R_{int}	6141, 0.0903
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$, %	98.5
Max, min пропускание	0.73, 0.20
Число параметров	6141/38/197
S	1.387
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1481, 0.3480
R_1, wR_2 (все данные)	0.1805, 0.3710
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ e/Å ³	1.569–0.926
Абсолютная конфигурация	0.52(8)

зов. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным МНК. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [32]. “Монокристаллы” I растут в виде тонких сросшихся пластин (как в слюде), разделить которые невозможно. Было проверено более 20 кристаллов, все они оказались сростками, но часть рефлексов для всех образцов индцировали в одной и той же ячейке. Лучший из кристаллов, с которого были получены экспериментальные данные, все равно был образован не менее чем восемью доменами (программа CellNow [33]). Для интегрирования был выбран наибольший домен (~35% индцированных при соотношении сигнал/фон ≥ 8 рефлек-

сов), в процессе интегрирования матрицу ориентации фиксировали. Уточнение проводили с учетом centrosymmetric двойникования, 37% рассеивающей мощности “кристалла” разупорядочено. Низкое качество эксперимента позволило перевести в анизотропию лишь атомы Zn и упорядоченные атомы P, что привело к ошибке типа A в checkcif (39 неводородных атомов уточняли в изотропном приближении). Две ошибки типа B (высокий wR_2 и низкая точность в связях C–C) обусловлены строением образца.

Структурные данные и результаты уточнения для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2244640); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Эксперименты по определению цитотоксичности кислоты H_3L и комплекса I проводили на клетках HeLa (аденокарцинома шейки матки человека), полученных из коллекции клеточных культур позвоночных (Санкт-Петербург, Россия). Клетки HeLa были выращены в среде Игла MEM (ПанЭко, Россия), содержащей 10% эмбриональной сыворотки (HyClone, США), пенициллин (50 ед/мл), стрептомицин (50 мг/мл), в атмосфере 5% CO_2 при температуре 37°C. Клетки рассеивали в 96-луночные планшеты в концентрации 5×10^4 клеток/мл. Через 24 ч тестируемые соединения, предварительно растворенные в диметилсульфоксиде (ДМСО), вносили в культуральную среду. Клетки инкубировали при 37°C в увлажненной атмосфере воздуха и 5% CO_2 в течение 48 ч. Затем в инкубационную среду вносили 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум бромид (МТТ, Sigma-Aldrich) в концентрации 0.5 мг/мл. Окрашивание клеток проводили при 37°C в увлажненной атмосфере воздуха и 5% CO_2 в течение 2 ч. Далее инкубационную среду отбирали и кристаллы образованного МТТ-формаза на растворяли в 100%-ном ДМСО. Интенсивность окраски определяли при длине волны 536 нм с помощью планшетного ридера Cyation 3 (BioTek, США). За 100% принимали интенсивность окраски контрольных клеток, не обработанных тестируемым соединением. Статистический анализ, построение графиков и определение концентрации, вызывающей 50%-ное ингибирование роста популяции клеток (IC_{50}), определяли на основе дозозависимых кривых с помощью программного обеспечения OriginPro 8.

Изучение клеточной аккумуляции комплекса I проводили на клетках HeLa. Клетки, выращенные на покровных стеклах размером 24×24 мм при плотности клеточной культуры $15 \times 10^4/2$ мл в шестилуночных планшетах, инкубировали в течение 24 ч с растворенным в ДМСО комплексом I, конечная концентрация которого в инкубационной среде составляла 100 мкМ. В качестве контроля использовали клетки без обработки ком-

плексом. Далее клетки отмывали от остатков среды раствором $\text{PBS}_{\text{Х1}}$ (фосфатно-солевой буфер) и фиксировали раствором 4%-ного параформальдегида в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем проводили пермеабиллизацию в 0.5%-ном растворе Triton X-100 в $\text{PBS}_{\text{Х1}}$ в течение 10 мин при комнатной температуре. Далее образцы после промывания в деионизованной воде сушили при комнатной температуре в темноте. Заклеивали стекла по периметру лаком. Изучение накопления комплекса I в клетках проводили с помощью лазерного сканирующего микроскопа Zeiss LSM 880 (Carl Zeiss, Германия). Изображения получали в инвертированном конфокальном режиме с использованием объектива C Plan-Apochromat 63X/1.4 Oil DIC M27. Для возбуждения флуоресценции комплекса I использовали лазерное облучение с длиной волны 405 нм, сигнал детектировали в диапазоне длин волн 415–536 нм. Все полученные треки были сохранены в формате czi-ном. Полученные изображения были обработаны с помощью программы для анализа изображений ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами был синтезирован комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, состав и строение которого установлены на основании данных РСА, элементного анализа и ИК-спектроскопии [21]. В настоящей работе получен комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), который, в отличие от светло-голубых кристаллов комплекса меди, представляет собой прозрачные слоистые кристаллы.

Структура I образована комплексами $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 2а, рис. S1), 1D-цепочками $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 2б, рис. S1) и кристаллизационными молекулами H_2O . В октаэдрическом комплексе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ атомы O молекул H_2O находятся в *цис*-позиции друг к другу, аналогично расположены и атомы O оксифенильных фрагментов, в то время как фосфоновые атомы O – в *транс*-позиции друг к другу. В аналогичных комплексах меди(II) с H_3L [21], 2-оксифенилфосфоновой [23] и 2-окси-5-метоксифенилфосфоновой кислотой [22] атомы O молекул H_2O и атомы O оксифенильных фрагментов находятся в *транс*-позиции; комплексы centrosymmetric. В 1D-цепочке $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})]$ мостиковые атомы O оксифенильного фрагмента, молекулы H_2O и фосфонного фрагмента объединяют соседние атомы Zn. Следует отметить, что цепочка разупорядочена по двум позициям (рис. 3) в соотношении 0.54 : 0.46, а координированные молекулы H_2O в каждой цепочке разупорядочены по двум позициям с заселенностями O(15), O(16), O(15B) и O(16B) 0.27, 0.27, 0.26 и 0.20 соответственно. Низкое качество

экспериментальных данных позволяет обсуждать лишь топологию структурных единиц.

Отнесение колебательных частот донорных групп в ИК-спектре лиганда H_3L , позволяющих судить о его координации, а также комплекса меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ приведено в работе [21]. При сохранении общего характера ИК-спектр комплекса I несколько отличается от ИК-спектров H_3L и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Основные отличия в ИК-спектрах комплексов наблюдаются в интервале частот 1285–1070 cm^{-1} , где лежат полосы $\nu(\text{Ph}-\text{O})$, $\tau(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{P}=\text{O})$ и δ_{Ph} . В спектре комплекса цинка в этом спектральном диапазоне присутствуют: полоса средней интенсивности около 1271 cm^{-1} , более интенсивная полоса около 1235 cm^{-1} , менее интенсивная полоса при 1215 cm^{-1} и очень интенсивная широкая полоса с максимумами при 1139, 1103, 1074 cm^{-1} . В спектре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в этом спектральном диапазоне наблюдаются две хорошо разрешенные полосы: дублетная полоса средней интенсивности при 1249, 1225 cm^{-1} и интенсивная дублетная полоса при 1115, 1086 cm^{-1} . В диапазоне 900–420 cm^{-1} в основном меняется соотношение интенсивности полос.

Что касается фосфорильной группы, то к $\nu(\text{P}=\text{O})$ в спектре комплекса I можно отнести узкую полосу выше средней интенсивности при 1235 cm^{-1} . Это несколько выше, чем положение полосы $\nu(\text{P}=\text{O})$ в спектре свободной H_3L (1230 cm^{-1}), и свидетельствует о присутствии не участвующего в координации с катионом цинка фосфорильного атома кислорода. В спектре комплекса меди, в котором фосфорильный кислород молекулы H_3L также не участвует в координации с катионом меди, частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ незначительно ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$) понижается. Полоса при 1271 cm^{-1} может быть связана с $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ фенольной группы. Интенсивные полосы при 1024 и 937 cm^{-1} в спектре I обусловлены колебаниями $\delta(\text{РОН})$ и $\nu(\text{РО})$ фосфонового фрагмента (1017 и 943 cm^{-1} в ИК-спектре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

В диапазоне частот 4000–2000 cm^{-1} в ИК спектре I на фоне широкой интенсивной полосы с максимумом при $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ фиксируются полосы валентных колебаний молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$, входящих в состав комплекса, а также $\nu(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{OH})_{\text{Ph}}$ и $\nu(\text{OH})_{\text{P}}$. Новую по сравнению со спектром H_3L полосу около 3381 cm^{-1} в ИК-спектре комплекса цинка можно отнести к валентным колебаниям координированных молекул воды (3314 cm^{-1} в спектре медного комплекса). Деформационным колебаниям $\delta(\text{H}_2\text{O})$ соответствует полоса ниже средней интенсивности при 1672 cm^{-1} (широкая полоса при $\sim 1695 \text{ cm}^{-1}$ в спектре комплекса меди). Полоса около 3148 cm^{-1} может быть обусловлена $\nu(\text{OH})_{\text{Ph}}$ (3201 cm^{-1} в комплексе меди). Валентные колеба-

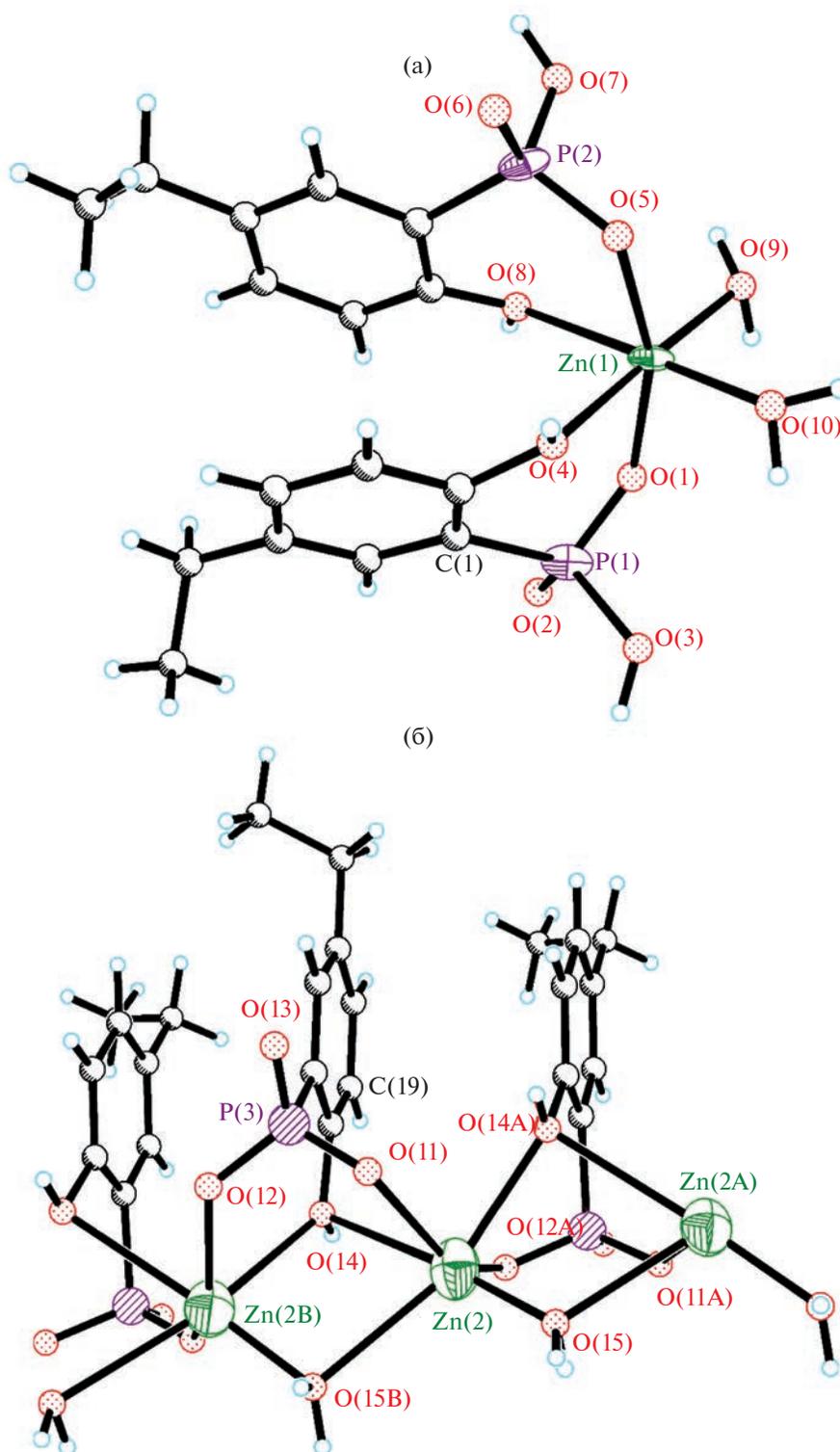


Рис. 2. Строение комплекса (а) и 1D-цепочки (б) в структуре I.

ния OH-групп фосфонового фрагмента $\nu(\text{OH})_{\text{P}}$ имеют малую интенсивность (2570 и 2274 см^{-1} в спектре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Принимая во внимание общий характер спектров комплексов цинка и меди с H_3L , можно сказать, что при одинаковом способе координации

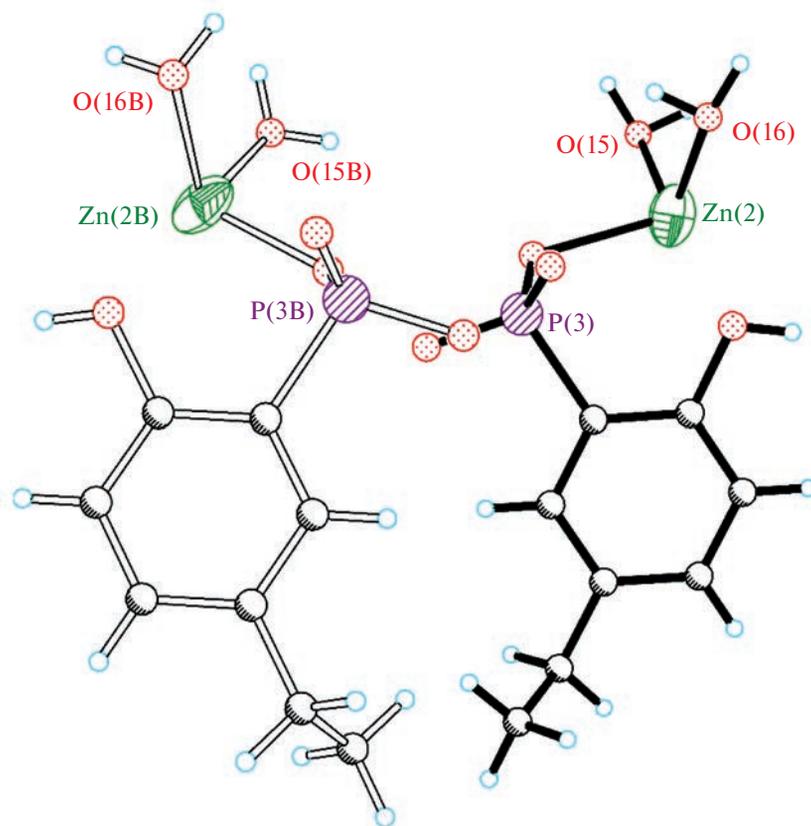


Рис. 3. Взаимное расположение двух позиций разупорядоченной 1D-цепочки в структуре I.

H_3L эти комплексы изоструктурными не являются, что согласуется с данными РСА.

Геометрия комплекса цинка(II) с H_3L также была определена по результатам DFT-расчетов с использованием программы Gaussian 06 (функционал B3LYP с базовым набором 6-31+G(d,p)). Согласно расчетам, координационное окружение атома цинка в изолированной части комплекса $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2]$ в целом идентично окружению, определенному методом РСА (рис. 4). Различия в геометрии связаны, по-видимому, с тем, что расчеты проводили в газовой фазе, а в РСА использовали кристаллический образец. В изолированной части комплекса $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2]$ длины связей Zn–OPPh составляют 1.922–1.925 Å, Zn–OPh – 2.229–2.307 Å, а Zn–OH₂ – 2.247–2.266 Å.

Константы устойчивости комплексов цинка(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой H_3L (рис. 5, табл. 3) в воде при 298 К и ионной силе 0.1 М КСl определены методом потенциометрического титрования с использованием четырех расчетных алгоритмов программы СHЕМЕQUI (см. Экспериментальную часть), предназначенной для определения констант устойчивости из экспериментальных данных различных физико-химических методов [25, 26]. В расчетах исполь-

зовали известные константы протонирования $\lg\beta_m$ кислоты H_3L в воде при 298 К и ионной силе 0.1 М: 11.58, 17.94 и 21.14 соответственно для равновесий $L^{3-} + mH^+ = H_mL^{(3-m)-}$ ($m = 1, 2$ и 3) [21].

Ион Zn^{2+} с L^{3-} образует в воде простой комплекс ZnL^- , который в щелочной среде с ростом рН до 10 практически полностью превращается в комплекс $ZnL(OH)^{2-}$. Максимум связывания 33% иона Zn^{2+} в комплекс ZnL^- приходится на рН 8.2 при концентрации реагентов Zn^{2+} и H_3L около 0.3

Таблица 3. Константы устойчивости комплексов Zn^{2+} с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой H_3L в воде при 298 К и ионной силе 0.1 М КСl

<i>i</i>	Равновесие	$\lg\beta_i \pm sd^a$
1	$Zn^{2+} + L^{3-} = ZnL^-$	6.63(13) ^б
2	$Zn^{2+} + L^{3-} + OH^- = Zn(OH)L^{2-}$	12.68(36)
3	$ZnL^- + OH^- = Zn(OH)L^{2-}$	6.06(38)

^a $\lg\beta_i$ и sd – константа устойчивости комплекса и ее стандартное отклонение, вычисленное по результатам нескольких титрований и расчетов (см. Экспериментальную часть).

^б Величины в скобках – стандартные отклонения в последних знаках после запятой.

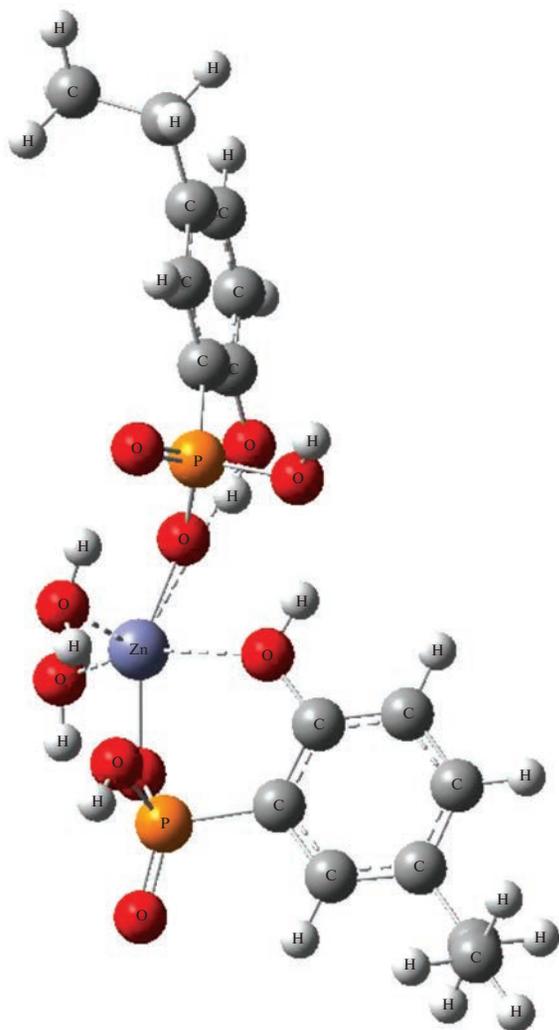


Рис. 4. Пространственное строение изолированной части комплекса $[Zn(H_2L)_2(H_2O)_2]$ по результатам квантово-химических расчетов.

и 0.7 мМ соответственно (рис. 5). Кислота H_3L значительно слабее связывает цинк(II) в комплекс ZnL^- ($\lg K_{ZnL} = 6.63$, табл. 3), чем медь(II) в комплекс CuL^- ($\lg K_{CuL} = 8.91$ [21]). Тем не менее константа устойчивости комплекса ZnL^- в случае 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислоты не является низкой: только для половины из 568 комплексов состава $ZnLig$ самых различных органических лигандов характерны константы устойчивости >5.0 в воде в стандартных условиях при 298 К и ионной силе 0.1 М [34]. В работе [35] показано, что константы устойчивости ионов металлов M_i и M_j с органическим лигандом в воде в стандартных условиях связаны простой зависимостью: $\lg K_j = (r_i/r_j) \cdot \lg K_i$, где r_i и r_j – термодинамические радиусы ионов M_i и M_j . Поскольку $r_{Cu} = 0.826$ и $r_{Zn} = 1.138$ [35], исходя из значения $\lg K_{CuL} = 8.91$ для ком-

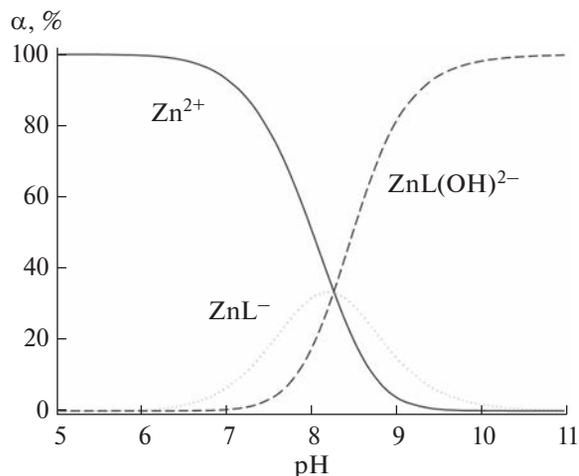


Рис. 5. Диаграмма распределения комплексов Zn^{2+} с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой в зависимости от pH в воде при 298 К, ионной силе 0.1 М и начальных концентрациях реагентов Zn^{2+} и H_3L соответственно 0.31 и 0.71 мМ. α – Процентная доля равновесных концентраций ионов относительно общей концентрации Zn^{2+} .

плекса CuL^- приведенное уравнение дает для комплекса ZnL^- величину $\lg K_{ZnL} = 6.47$, хорошо согласующуюся с экспериментальным значением 6.63 ± 0.13 (табл. 3). Ступенчатая константа присоединения иона OH^- к комплексу ZnL^- $\lg K(ZnL^- + OH^-) = 6.06$ существенно выше, чем аналогичная константа $\lg K(CuL^- + OH^-) = 4.48$ [21] для меди(II). Этот факт косвенно свидетельствует о том, что координационная сфера цинка(II) заполняется донорными центрами кислоты в значительно меньшей степени, чем в случае меди(II).

Наши недавние исследования *in vivo* показали, что 2-окси-5-этилфенилфосфоновая кислота (H_3L) обладает высокой анальгетической активностью и представляет интерес в качестве нестероидного противовоспалительного препарата, являясь при этом малотоксичным соединением ($LD_{50} = 2000$ мг/кг) [20, 21]. Ее комплекс $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ при такой же малой токсичности проявляет анальгетический эффект значительно выше эффекта свободной кислоты и препарата сравнения – аналгина [21]. Кроме того, вскрытие лабораторных животных не показало ультракороткого воздействия H_3L и ее комплекса $[Cu(H_2L)_2(H_2O)_2]$ в дозах, соответствующих ED_{50} , на желудочно-кишечный тракт, в отличие от салициловой кислоты.

Известно, что всемирная организация здравоохранения и международное медико-биологическое общество рекомендуют использовать альтернативные методы и модели, такие как, например, применение перевиваемых клеточных культур взамен общепринятых тестов на лабораторных животных [36]. Это связано с вопросами этического и

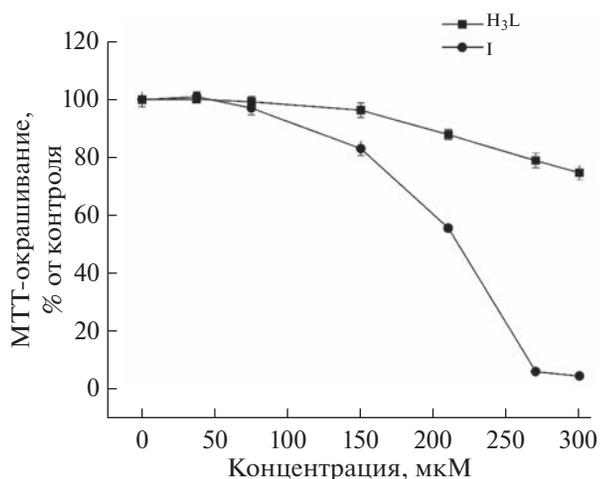


Рис. 6. Цитотоксичность кислоты H₃L и комплекса I в отношении клеток HeLa. Результаты жизнеспособности клеток измерены с помощью анализа восстановления МТТ после 48 ч действия соединения.

экономического использования лабораторных животных, а также с тем, что эксперименты с использованием животных трудоемки, длительны и не всегда воспроизводимы, поэтому дальнейшее изучение биологических свойств производных 2-оксифенилфосфоновой кислоты проводили на клетках аденокарциномы шейки матки человека HeLa. В

работе изучены цитотоксические свойства кислоты H₃L и комплекса I в отношении клеток HeLa (рис. 6). Установлено, что H₃L является малотоксичным соединением: в концентрации до 150 мкмоль/л она не оказывает существенного влияния на выживаемость клеток HeLa, что согласуется с результатами исследования острой токсичности этой кислоты, полученными на лабораторных животных [20, 21].

Показано, что кислота H₃L и комплекс I обладают схожей цитотоксической активностью при малых концентрациях. Однако, в отличие от цитотоксического действия кислоты H₃L, влияние комплекса I на клетки HeLa значительно снижало их жизнеспособность при концентрациях >150 мкмоль/л. Данный результат подтверждается вычисленными значениями количественного критерия цитотоксической активности IC₅₀ (концентрация исследуемого соединения, вызывающая 50%-ное ингибирование роста клеточной популяции). Для комплекса I доза IC₅₀ составила 205.4 ± 5.9 мкмоль/л, для кислоты H₃L доза IC₅₀ не определена, так как находится выше пределов ее растворимости (>300 мкмоль/л).

Результаты исследования внутриклеточного проникновения комплекса I на клеточной линии HeLa показаны на рис. 7. Инкубацию клеток с комплексом проводили в течение 24 ч, добавляя в питательную среду растворенный в ДМСО ком-

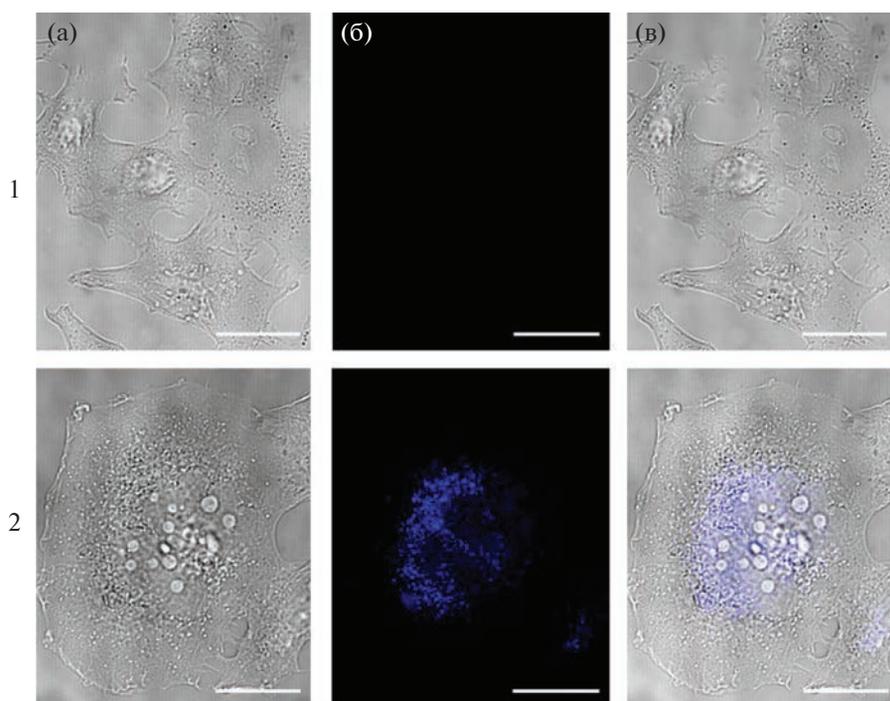


Рис. 7. Конфокальные изображения клеток HeLa при совместной инкубации в течение 24 ч с комплексом I (100 мкМ, панель 2). На панели 1 представлены контрольные клетки, не обработанные соединением. а — фазовый контраст; б — локализация комплекса в клетках; в — совмещение изображений. Шкала — 20 мкм.

плекс I с конечной концентрацией 100 мкмоль/л. Проведение этого исследования стало возможным благодаря спектральным характеристикам комплекса: в спектре флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 288$ нм) раствора комплекса I в ДМСО присутствуют полосы при 364 и 700 нм. По данным флуоресцентной микроскопии (лазерная линия с длиной волны 405 нм) можно сделать вывод, что исследуемый комплекс проникает через клеточную мембрану клеток HeLa (рис. 7, панель 2), в то время как в контрольных образцах (рис. 7, панель 1) при возбуждении лазерной линией при 310–460 нм флуоресценция отсутствует.

Накопление соединений биомедицинского назначения в живых клетках может происходить различными путями и приводить к изменению физиологии и биохимии клеток, вследствие чего могут наблюдаться такие явления, как нарушение окислительно-восстановительного баланса клетки, образование активных форм кислорода, апоптоз. В работе на данном этапе не представилось возможности определить количество и внутриклеточную локализацию комплекса I. Однако понимание механизмов биоаккумуляции данного комплекса важно для изучения его регуляции на клеточном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено строение комплекса цинка(II) с 2-окси-5-этилфенилфосфоновой кислотой (H_3L), которое существенным образом отличается от строения комплексов меди(II) с производными 2-оксифенилфосфоновой кислоты [21–23]. Методом потенциометрического титрования впервые определены константы устойчивости комплексов H_3L с перхлоратом цинка в воде. Ион Zn^{2+} с L^{3-} образует простой комплекс ZnL^- и комплекс $\text{ZnL}(\text{OH})^{2-}$, в то время как для Cu^{2+} обнаружено существование комплексов CuL^- , CuL_2^{4-} , $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^{5-}$ как для H_3L , так и для ее аналогов [21–23].

Установлено, что кислота H_3L является малотоксичным соединением *in vitro*, что согласуется с результатами исследования острой токсичности *in vivo* [20, 21]. Низкая токсичность комплекса цинка и его способность к биоаккумуляции являются важным критерием для дальнейшего изучения его биологической активности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ проводили на оборудовании Центра коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, биологические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Института физиологически активных веществ ФГБУН Фе-

дерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Института физиологически активных веществ РАН ФГБУН Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Синтез целевых соединений осуществлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00020, который реализуется совместно с Государственным фондом естественных наук Китая (NSFC), грант партнера № 52061135204). Физико-химические и биологические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C.X., Lippard S.J. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003. V. 7. № 4. P. 481. [https://doi.org/10.1016/s1367-5931\(03\)00081-4](https://doi.org/10.1016/s1367-5931(03)00081-4)
2. Hambley T.W. // *Science*. 2007. V. 318. № 5855. P. 1392. <https://doi.org/10.1126/science.1150504>
3. Barry N.P., Sadler P.J. // *ACS Nano*. 2013. V. 7. № 7. P. 5654. <https://doi.org/10.1021/nn403220e>
4. Patra M., Gasser G. // *ChemBioChem*. 2012. V. 13. № 9. P. 1232. <https://doi.org/10.1002/cbic.201200159>
5. Yu G., Jiang M., Huang F., Chen X. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2021. V. 61. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2020.08.007>
6. Pöthig A., Casini A. // *Theranostics*. 2019. V. 9. № 11. P. 3150. <https://doi.org/10.7150/thno.31828>
7. Prasad A.S., Kucuk O. // *Cancer Metastasis Rev.* 2002. V. 21. № 3–4. P. 291. <https://doi.org/10.1023/A:1021215111729>
8. Dhawan D.K., Chadha V.D. // *Indian J. Med. Res.* 2010. V. 132. № 6. P. 676.
9. Chasapis C.T., Ntoupa P.-S.A., Spiliopoulou C.A., Stefanidou M.E. // *Arch. Toxicol.* 2020. V. 94. № 5. P. 1443. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02702-9>
10. Budimir A. // *Acta Pharm.* 2011. V. 61. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2478/v10007-011-0006-6>
11. Crichton R.R., Dexter D.T., Ward R.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 10–11. P. 1189. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.019>
12. Crichton R.R., Dexter D.T., Ward R.J. // *J. Neural Transm.* 2011. V. 118. № 3. P. 301. <https://doi.org/10.1007/s00702-010-0470-z>

13. *Tougu V., Palumaa P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. № 19–20. P. 2219. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.12.008>
14. *Haas K.L., Franz K.J.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 10. P. 4921. <https://doi.org/10.1021/cr900134a>
15. *Karalis T.T., Chatzopoulos A., Kodyli A. et al.* // *Matrix Biol. Plus.* 2020. V. 6–7. P. 100031. <https://doi.org/10.1016/j.mbplus.2020.100031>
16. *Tran P.O.T., Gleason C.E., Robertson R.P.* // *Diabetes.* 2002. V. 51. № 6. P. 1772. <https://doi.org/10.2337/diabetes.51.6.1772>
17. *Gnanaprakasam J.N.R., Lopez-Banuelos L., Vega L.* // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2021. V. 410. P. 115359. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2020.115359>
18. *O'Brien A.J., Villani L.A., Broadfield L.A. et al.* // *Biochem. J.* 2015. V. 469. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1042/BJ20150122>
19. *Chen H., Wang D., Fan L. et al.* // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 4545. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08704-0>
20. *Баулин В.Е., Калашикова И.П., Вихарев Ю.Б. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. № 9. С. 1438. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18090044>
21. *Иванова И.С., Цебрикова Г.С., Рогачева Ю.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1723. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120060>
22. *Цебрикова Г.С., Рогачева Ю.И., Иванова И.С. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 11. С. 1704. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2111007X>
23. *Иванова И.С., Цебрикова Г.С., Лапшина М.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 11. С. 2365.
24. *Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 12. С. 2184.
25. *Solov'ev V.P., Tsivadze A.Y.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2015. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S2070205115010153>
26. *Соловьев В.П.* Программа ChemEqui для расчета констант химических равновесий и сопутствующих параметров исходя из экспериментальных результатов физико-химических методов, таких как УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия, калориметрия, потенциометрия и кондуктометрия. <http://vr-solovev.ru/programs/> (Дата обращения 1 марта 2022).
27. *Brinkley S.R.* // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 15. № 2. P. 107. <https://doi.org/10.1063/1.1746420>
28. *Bandyopadhyay S., Das A., Mukherjee G.N. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. V. 357. P. 3563. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.010>
29. *Бек М., Надьнал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. С. 225.
30. APEX III and SAINT. Madison (W, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
31. *Sheldrick G.M.* SADABS. Göttingen, Germany, 1997.
32. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
33. *Sheldrick G.M.* CellNow. University of Göttingen, Germany, 2005.
34. *Solov'ev V., Tsivadze A., Marcou G., Varnek A.* // *Mol. Inf.* 2019. V. 38. № 6. P. 1900002. <https://doi.org/10.1002/minf.201900002>
35. *Solov'ev V., Tsivadze A.* // *Comments Inorg. Chem.* 2023. V. 43. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1080/02603594.2022.2087637>
36. Руководство по лабораторным животным и альтернативным моделям в биомедицинских технологиях / Под ред. Каркищенко Н.Н., Грачева С.В. М., 2010. 344 с.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ Ca И Mg

© 2023 г. Р. А. Сакович^а, А. Ю. Шаулов^{а, *}

^аФедеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

С помощью квантово-химических расчетов методом DFT найдены оптимальные геометрии в вакууме кластеров $(\text{CaO})_n$ и $(\text{MgO})_n$ при $n = 2-30$ и определены энтальпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур. Показано, что линейные цепи оксидов Ca и Mg практически не образуются, в то время как формирование двумерной (плиточной) и трехмерной (кубической) структур протекает с большим выделением энергии. Рассмотрен конкурирующий процесс образования молекулярных стержней, состоящих из плоских шестичленных циклов $(\text{MO})_3$, и показано, что процесс протекает не через стадию предварительного образования шестичленных циклов, а непосредственно из мономерных звеньев.

Ключевые слова: оксиды кальция и магния, квантово-химические расчеты, молекулярные структуры

DOI: 10.31857/S0044457X22601729, EDN: MKVATI

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды кальция и магния и их производные – распространенные природные соединения, нашедшие широкое применение. Оксид кальция является компонентом производства силикатных стекол, служит основой для цементов, строительных материалов и т.д., тогда как оксид магния наряду с широким применением рассматривается для решения таких важных задач, как сокращение содержания CO_2 в атмосфере (геологическая секвестрация) [1], хранение водорода [2] и др. Широкое развитие получили исследования керамических композиций, содержащих CaO и MgO [3, 4].

Наряду с этим большое значение имеют наночастицы оксидов, размер и форма которых позволяют использовать их в качестве катализаторов, адсорбентов, химических агентов и т.д. [5–7].

Оксиды химических элементов в зависимости от природы связей являются соединениями с различным пространственным строением и энергией межмолекулярных взаимодействий, которые определяют их надмолекулярную структуру [8–13].

Одними из таких соединений являются оксиды магния и кальция, относящиеся к классу полиоксидов и обладающие близкой к ионной химической связью.

Существенным отличием неорганических полиоксидов от полиуглеводородов является высокая энергия химических и межмолекулярных связей,

определяемая большой разницей в значениях электроотрицательности элементов. Наличие сильных полярных связей предопределяет и сильные межмолекулярные взаимодействия, оказывающие существенное влияние на свойства и надмолекулярную структуру твердого тела.

Изучению строения, стабильности и определению теплот образования катионных, анионных и нейтральных кластеров оксидов $(\text{CaO})_n$ и $(\text{MgO})_n$ с $n \leq 40$, не определяющих еще термодинамические свойства твердого тела, посвящен ряд работ: $n = 1-6$ [14], $1-29$ [15], $1-5$ [16], $2-10$ [17], $1-5$ [18], $2-7$ [19], $3-16$ [20], $2-7$ [21], $1-6$ [22], $6-24$ [23], $1-40$ [24], $1-40$ [25], $1-24$ [26].

В настоящей работе рассмотрена возможность описания структуры оксидов кальция и магния на начальной стадии формирования $(\text{MO})_n$ при $n = 2-18$ с использованием квантово-химических расчетов с целью определения длин связей, теплот образования линейных (1D-) и формирования 2D- и 3D-структур, а также энергии межмолекулярных взаимодействий.

Проведена оптимизация геометрии основных электронных состояний соединений, рассчитаны колебательные частоты и вычислены энтальпии реакции присоединения Ca–O, Mg–O и межмолекулярных взаимодействий. При расчете использован метод теории функционала плотности DFT [27] с функционалом B3LYP [28] в базисе QZVP [29] при

Таблица 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных стандартных энтальпий образования при 0 К для гидроксидов кальция и магния, ккал/моль

Параметр	Ca(OH) ₂		Mg(OH) ₂	
	TZVP	QZVP	TZVP	QZVP
BHLYP	-112.7	-121.8	-98.8	-105.2
PBE0	-132.0	-137.2	-113.2	-118.5
M06-2X	-133.7	-138.9	-120.4	-124.2
PW6B95	-136.3	-142.1	-118.0	-122.3
B3LYP	-134.8	-141.3	-121.5	-125.7
Эксперимент [30]	-144.2 ± 9.0		-135.0 ± 8.0	

помощи квантово-химического пакета Turbomole [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химическое моделирование

Оксиды кальция и магния являются соединениями двухвалентных металлов и имеют кубическую решетку с химической связью, близкой к ионной, и координационным числом ионов, равным 6 [31].

Нами рассмотрены молекулярные структуры образующихся в процессе взаимодействия мономерных звеньев оксидов кальция и магния. При расчетах выполняли оптимизацию геометрии основного электронного состояния до получения на поверхности потенциальной энергии глобального минимума и проводили расчеты колебательных частот. При наличии мнимых частот весь процесс оптимизации повторялся.

Таблица 2. Удельные энтальпии образования линейных цепей HO(-M-O-)_nH

<i>n</i>	$\Delta H_p(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})$, ккал/моль	$\Delta H_p(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})$, ккал/моль
2	-0.2	12.9
3	0.0	13.2
4	0.1	13.4
5	0.1	13.6
6	0.2	13.7
7	0.2	13.8
8	0.2	13.8
9	0.3	13.9
10	0.3	13.9
11	0.3	13.9
12	0.3	13.9
15	0.3	14.0

С целью выбора основного метода расчета вычислены теплоты образования при 0 К гидроксидов кальция и магния в различных гибридных функционалах и тройном- (TZVP) и четверном- (QZVP) ζ -базисах (табл. 1). Наибольшую близость к экспериментальным данным показал функционал B3LYP, при этом переход к QZVP существенно улучшал результаты, поэтому в качестве основного функционала был выбран B3LYP с базисом QZVP.

Для оценки энергетического эффекта реакций рассчитывали энтальпию реакции как разность сумм электронной и колебательной энергий нулевых колебаний продуктов и реагентов при 0 К в вакууме, отнесенную к числу атомов металла, участвующих в реакции:



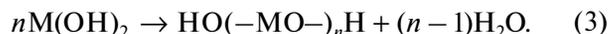
$$\Delta H_p = (E(C) + E(D) - E(A) - E(B)) / n, \quad (2)$$

где $E = E_{el} + E_{vib0}$ – сумма электронной и колебательной энергий нулевых колебаний, n – число атомов металла, участвующих в реакции.

Отрицательная энтальпия реакции соответствует энергетически выгодной реакции, протекающей с выделением тепла.

1D-линейная цепь

Образование оксидов рассматривали в соответствии с уравнением:



Рассчитаны удельные энтальпии реакций образования линейных цепей $\Delta H_p(n)$ для HO(-MgO-)_nH и HO(-CaO-)_nH при $n = 2-15$ (табл. 2).

Из проведенных расчетов следует, что небольшой выигрыш в энергии получается только для линейного димера оксида магния (-0.2 ккал/моль), для всех остальных соединений магния энтальпия образования немного выше нуля, это свидетельствует о том, что формирование линейных цепей возможно, но протекает крайне медленно. Для оксида кальция энтальпии имеют большие поло-

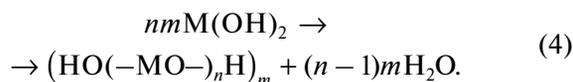
Таблица 3. Энтальпии образования планарных структур $(\text{HO}(-\text{M}-\text{O}-)_n\text{H})_m$

N	m	$\Delta H_p((\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_m)$, ккал/моль	$\Delta H_p((\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_m)$, ккал/моль
2	2	-24.1	-19.0
3	2	-22.4	-15.8
4	2	-21.6	-14.1
5	2	-21.0	-12.9
6	2	-20.7	-12.2
7	2	-20.4	-11.6
8	2	-20.2	-11.1
9	2	-20.1	-10.9
10	2	-20.1	-10.8
2	3	-30.4	-26.5
3	3	-29.2	-24.6
4	3	-28.7	-24.0
5	3	-28.5	-23.5
6	3	-28.4	-23.0
7	3	-28.3	-22.6
8	3	-28.3	-22.2
9	3	-28.2	-22.0
10	3	-28.1	-21.9

жительные значения, следовательно, линейные цепи в вакууме образовываться не могут.

2D-структуры

Рассмотрена возможность образования двумерных структур $(\text{HO}(-\text{M}-\text{O}-)_n\text{H})_m$ с плоской ячейкой размером nm из исходных гидроксидов при $n = 2-10$ и $m = 2-3$:



Рассчитанные удельные энтальпии реакций $\Delta H_p(n, m)$ приведены в табл. 3 и на рис. 1.

При переходе от $m = 2$ к $m = 3$ выигрыш в энергии возрастает, что объясняется образованием дополнительных поперечных связей $\text{M}-\text{O}$ (рис. 2).

Представленные значения энтальпии показывают, что процесс образования 2D-структур может протекать достаточно эффективно.

Полученные структуры при $m = 2$ лежат полностью в одной плоскости, но при $m = 3$ изгибаются, при этом двугранный угол ABCD составляет 130° (рис. 3б). Длины краевых связей отличаются от длин центральных на ≤ 0.01 нм, длины связей $\text{Mg}-\text{O}$ лежат в диапазоне $0.195-2.02$ нм, тогда как длины $\text{Ca}-\text{O}$ равны $0.224-0.234$ нм. Эти значения близки к литературным данным. Так, длина связи $\text{Ca}-\text{O}$ при $n = 1$ равна 0.1818 нм, при $n = 6-0.224$ нм [26], а длина связи $\text{Mg}-\text{O}$ составляет 0.175 нм [32, 33].

3D-структуры

Аналогично рассчитаны теплоты образования трехмерных структур с объемной ячейкой размером nmk , образующихся из планарных структур в соответствии с уравнением реакции:

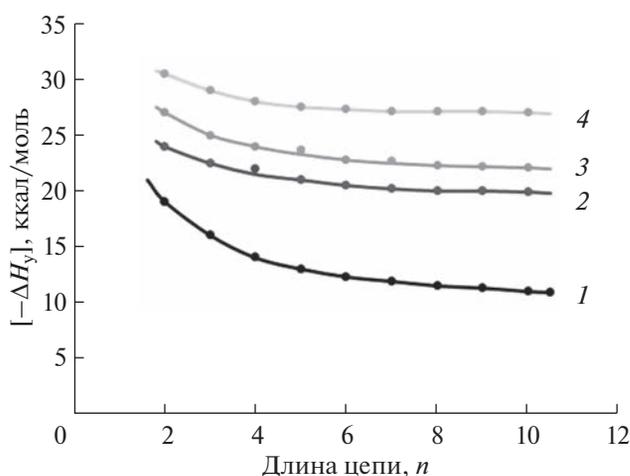
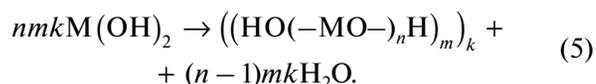


Рис. 1. Зависимости удельных энтальпий образования планарных структур с квадратной ячейкой размера $2n$ и $3n$, где $n = 2-10$. 1 – $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_2$, 2 – $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_2$, 3 – $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_3$, 4 – $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_3$.

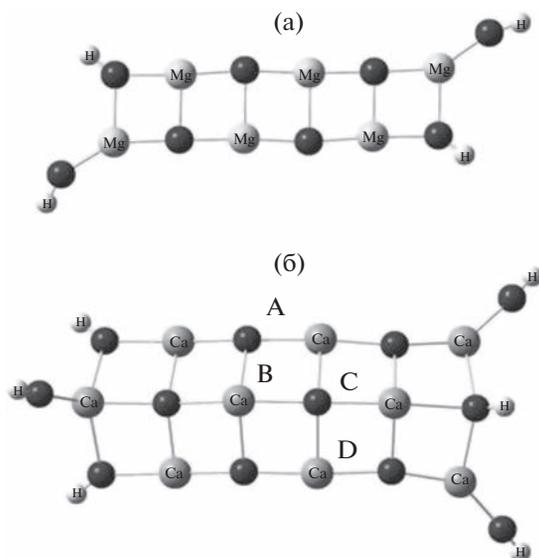


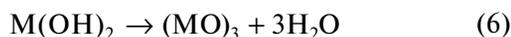
Рис. 2. Двумерные структуры полиоксидов магния $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_3\text{H})_2$ (а) и кальция $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_3\text{H})_3$ (б).

Оптимизация геометрии таких структур затруднена из-за большого числа степеней свободы, поэтому расчеты были ограничены одним соединением 2 2 2 (рис. 3).

В результате получены высокие абсолютные значения удельной энтальпии, составившие для оксида магния -38.6 ккал/моль, для оксида кальция -31.2 ккал/моль. Эти значения по модулю выше энергий образований 2D-структур, что свидетельствует о большей эффективности образования трехмерных структур.

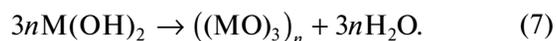
Молекулярные шестигранные стержни

При расчете удельной энтальпии образования метаструктуры шестичленного цикла $(\text{MO})_3$ в соответствии с уравнением реакции



получены положительные значения: для оксида магния 16.9 ккал/моль, для оксида кальция 18.1 ккал/моль, что свидетельствует о маловероятном образовании одиночных циклов в вакууме.

Наряду с этим рассчитаны энтальпии образования кластеров молекулярных стержней (МС), состоящих из шестичленных циклов с $n = 2-10$ и образующихся непосредственно из мономерных звеньев (рис. 4) в соответствии с реакцией:



Полученные положительные значения энтальпии, достигающие 14.8 ккал/моль у оксида магния и 18.7 ккал/моль у оксида кальция, позволяют эффективно рассматривать образование молекулярных стержней. (табл. 4). Аналогичный вывод о высокой эффективности образования гексагональной тубулярной структуры MgO представлен в работе [22].

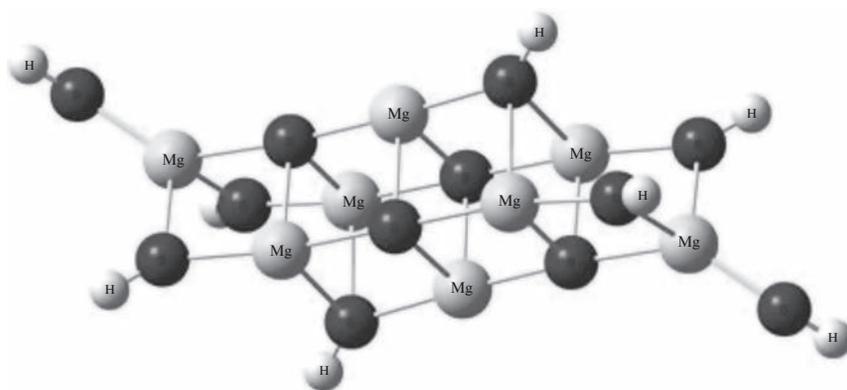
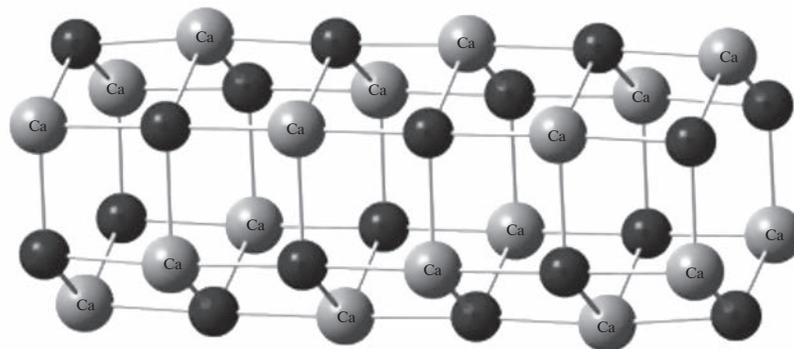


Рис. 3. Трехмерная структура полиоксида магния $((\text{HO}(-\text{MgO}-)_2\text{H})_2)_2$.

Рис. 4. Молекулярный стержень кальция $((\text{CaO})_3)_6$.

В данном случае, аналогично планарным структурам, наблюдается резкий скачок энергии при переходе от $n = 2$ к $n = 3$ из-за образования дополнительных связей М–О, направленных вдоль стержня.

Для сравнения эффективности протекания рассмотренных процессов на оксидах магния и кальция приведены тепловые эффекты образования различных структур на базе димеров (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные данные и сравнивая энthalпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур, можно определить следующие тенденции в процессе формирования базовых структур:

– образование 1D-структуры и шестичленных циклов сильно затруднено из-за отрицательного энергетического эффекта реакции,

– эффективное образование из мономерных звеньев коротких 2D-структур с большим выделением энергии,

– эффективное образование трехмерных структур за счет межмолекулярных взаимодействий мономерных звеньев и 2D-структур,

– эффективное образование молекулярных шестигранных стержней.

Из полученных данных следует, что для CaO и MgO с высокой вероятностью характерно образование плиточной 2D- и кубической 3D-структур и с меньшей вероятностью параллельное формирование молекулярных шестигранных стержней.

Таблица 4. Удельные энthalпии образования молекулярных стержней $((\text{MO})_3)_n$

n	$\Delta H_p(((\text{MgO})_3)_n)$	$\Delta H_p(((\text{CaO})_3)_n)$
	ккал/моль	
2	–9.3	–7.2
3	–21.1	–17.3
4	–22.2	–18.4
5	–22.9	–19.2
7	–23.3	–19.6
8	–23.6	–19.7
9	–23.8	–19.9
10	–23.9	–20.0

Таблица 5. Удельные энthalпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур на базе димеров, ккал/моль

Структура	MgO	CaO
1D	–0.2	12.9
2D	–24.1	–19.0
3D-кубическая ячейка	–38.6	–31.2
Молекулярный стержень ($n = 3$)	–21.1	–17.3

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (тема FFZE-2022-0010. ГЗ № 122040400099-5, АААА-А20-120030590042-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Edmonds J.A., Freund P., Dooley J.J. // Greenhouse Gas Control Technologies. 2001. P. 46.
- Juan Pablo Mojica-Sánchez, Tania Isabel Zarate-López, José Manuel Flores-Álvarez et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23102. <https://doi.org/10.1039/c9cp05075b>
- Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Штеренберг А.М. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 2. С. 148. <https://doi.org/10.31857/S0132665122100109>
- Gu Guoxuan, Li Sheng, Liu Xin et al. // Ceramics-Silikáty. 2022. V. 66. P. 480. <https://doi.org/10.13168/cs.2022.0044480>
- Utamapanya S., Klabunde K.J., Schlup J.R. // Chem. Materials. 1991. V. 3. P. 175.

6. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
7. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов М.: КомКнига, 2006. 592 с.
8. *Ray N.H.* // *Inorganic Polymers*. London: Acad. Press, 1978. 172 p.
9. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
10. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 326 с.
11. *Ropp R.C.* *Inorganic Polymer Glasses*. Amsterdam: Elsevier, 1992. 201 p.
12. *Сироткин О.С.* Безуглеродные полимерные элементооксаны, Дис. ... докт. техн. наук. Казань, 1992. 364 с.
13. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др.* // *Химическая физика*. 2020. Т. 14. С. 183. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010157>
14. *Malliavin M.-J., Coudray C.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 2323.
15. *Aguado A., López-Gejo F., López J.M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 4788.
16. *Gutowski M., Skurski P., Li X. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 3145.
17. *Dong R., Chen X., Wang X. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 044705.
18. *Vasili M.L.S., Felle D. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 9349.
19. *Kwapien K., Sierka M., Döbler J. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 1716.
20. *Haertelt M., Fielicke A., Meijer G. et al.* // *Phys. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2849.
21. *Hong L., Wang H., Cheng J. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2012. V. 980. P. 62.
22. *Priynka Batra, Ritu Gaba, Upasana Issar et al.* // *J. Theor. Chem.* 2013. P. 720794. <https://doi.org/10.1155/2013/720794>
23. *Zhang Y., Chen H.S., Yin Y.H. et al.* // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 2014. V. 47. P. 025102.
24. *Chen Mingyang, Felmy A.R., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 3136. <https://doi.org/10.1021/jp412820z>
25. *Mingyang Chen, Kanchana Sahan Thanthiriwatte, David A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 23025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09062>
26. *Motoyoshi Nakano, Daiki Hebiguchi, Shohei Azuma et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 124. P. 101.
27. *Gross E.K.U., Kohn W.* // *Adv. Quantum Chem.* 1990. V. 21. P. 255.
28. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
29. *Schafer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 2571.
30. *Furche F., Ahlrichs R., Hattig C. et al.* // *Comput. Mol. Sci.* 2014. V. 4. P. 91.
31. *Уэллс А.Ф.* Строение неорганических веществ. М.: Изд-во иностр. литер., 1948. 690 с.
32. *Vasiliu M., Feller D., Gole J.L., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 9349.
33. *Bawa F., Panas I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 103.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344: 631.812.2

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ
УДОБРЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. О. С. Кудряшова^{b, c, *}, Н. С. Кистанова^{a, b}, А. М. Елохов^{a, b}

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^bЕстественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^cПермский государственный аграрно-технологический университет им. академика
Д.Н. Прянишникова, ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: oskudr55@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 29.04.2023 г.

Принята к публикации 30.04.2023 г.

Описан метод оптимизации состава жидких комплексных удобрений с помощью фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем. В качестве критерия оптимизации выбраны концентрация раствора и набор солей, позволяющих получить максимально концентрированное удобрение при заданном соотношении N : P₂O₅ : K₂O. Возможности метода показаны на примере трех- и четырехкомпонентных систем. Приведены составы эвтонических растворов и рассчитанное для них соотношение питательных веществ. Экспериментальные данные подтверждают влияние набора солей и использование солюбилизатора (карбамида) на концентрацию раствора. Показано, что с увеличением компонентности системы количество оптимальных составов увеличивается. Использование диаграмм позволяет установить принадлежность состава жидкого удобрения к гомогенной области и таким образом гарантировать их стабильность в течение срока хранения.

Ключевые слова: жидкие комплексные удобрения, оптимизация состава, поликомпонентная водная система, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0044457X23600445, EDN: MZDWAA

ВВЕДЕНИЕ

При разработке жидких средств различного назначения одной из главных проблем является определение максимально возможной концентрации компонентов в растворе. Она в конечном итоге влияет на условия хранения и транспортировки, рекомендации по применению и ценообразование. Для разработки жидких композиций чаще всего применяют препаративный метод, который заключается в эмпирическом подборе компонентов и их концентраций и последующей проверке физико-химических и функциональных свойств получившейся смеси. Он не предполагает изучение свойств композиций в зависимости от концентрации компонентов, так как каждая рецептура разрабатывается для ограниченного концентрационного интервала. Использование данного метода не гарантирует получения оптимальных по составу и свойствам композиций, а также не исключает возможности появления препаратов с нежелательными свойствами. Таким образом, существует

необходимость научного подхода к решению проблемы создания рецептур жидких средств.

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) представляют собой растворы неорганических солей, содержащие основные питательные вещества N, P, K, Mg, микроэлементы Fe, B, Mn, Mo, Zn, Cu и в ряде случаев органические удобрения, гербициды, инсектициды, стимуляторы роста и др. ЖКУ лишены недостатков, присущих твердым удобрениям [1, 2]. Они легко дозируются, не пылят, не слеживаются, не содержат нерастворимого балласта, их потребительские свойства не зависят от влажности окружающей среды. Использование ЖКУ имеет несомненные преимущества перед твердыми удобрениями: обеспечивается высокая равномерность внесения питательных веществ, снижается их потери, появляется возможность их использования не только для корневой, но и для листовой подкормки. Внесение ЖКУ можно легко совместить с обработкой средствами защиты растений.

Таблица 1. Растворимость солей и карбамида в воде при 25°C [10]

Вещество	мас. %	Вещество	мас. %
NH ₄ NO ₃	68.2	NH ₄ H ₂ PO ₄	28.6
K ₂ HPO ₄	62.7	NH ₄ Cl	28.4
K ₅ P ₃ O ₁₀	58.3	KNO ₃	27.2
Ca(NO ₃) ₂	58.0	MgSO ₄	26.7
K ₃ PO ₄	51.4	KH ₂ PO ₄	20.1
(NH ₄) ₂ SO ₄	43.3	K ₂ SO ₄	10.7
Mg(NO ₃) ₂	42.1	CO(NH ₂) ₂	54.4
(NH ₄) ₂ HPO ₄	41.0		

К недостаткам ЖКУ можно отнести достаточно низкую концентрацию питательных веществ, что делает невыгодным их перевозку на длинные расстояния от места изготовления. Вероятность нахождения составов в области максимально насыщенных растворов с заданным соотношением N : P : K снижается с увеличением числа компонентов в ЖКУ.

Использование треугольной диаграммы для определения состава тукосмесей (твердых комплексных удобрений) описано в литературе [3]. Для определения состава тукосмесей с заданным NPK соотношение исходных компонентов удобрения устанавливается путем несложных расчетов и геометрических построений по треугольной диаграмме. Вершины треугольника соответствуют простым удобрениям, причем содержание в них питательных веществ P₂O₅, N и K₂O принимается за 100%. Фигуративные точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составу двойных, а точки внутри треугольника – составу тройных удобрений в пересчете на питательные вещества.

При разработке ЖКУ недостаточно рассчитать соотношение солевых компонентов, надо еще знать величину их совместной растворимости в воде. Оптимизацию составов ЖКУ в этом случае проводят с помощью фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем [4–8]. С помощью диаграмм можно установить соотношение солей в максимально насыщенном растворе при заданной температуре (эвтоническая точка) и рассчитать соотношение N : P₂O₅ : K₂O. Также можно определить растворимость смеси солей с любым заданным соотношением N : P₂O₅ : K₂O без проведения дополнительных экспериментов.

В ряде случаев в результате химических реакций или при изменении температуры растворов может происходить образование химических соединений, растворимость которых ниже, чем у исходных солей. Например, в результате протекания реакции обмена между солями кальция, фосфатами и сульфатами щелочных металлов (в ней-

тральной и щелочной среде) образуются нерастворимые осадки фосфата и сульфата кальция. Политермические диаграммы позволяют проследить эти процессы и скорректировать состав удобрения или температуру хранения. Диаграммы позволяют установить принадлежность состава ЖКУ к гомогенной области в определенном температурном интервале и гарантировать их стабильность в течение длительного срока.

В статье описана возможность и приведены примеры использования фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем для оптимизации составов ЖКУ. Под оптимальным составом ЖКУ понимается максимально насыщенный раствор, включающий набор солей, обеспечивающий заданное соотношение питательных веществ.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВА ЖКУ

На примере фазовых диаграмм двух-, трех- и четырехкомпонентных систем показана возможность оптимизации состава ЖКУ. Рассмотрены поликомпонентные системы, включающие нитраты, хлориды, сульфаты, фосфаты калия, кальция, магния и аммония, а также карбамид. Практически половина из этих систем изучена методом сечений [9] с участием авторов статьи, и результаты опубликованы ранее. В остальных случаях использованы данные справочника [10] и научные публикации других авторов.

Анализ изотерм растворимости позволил выбрать в каждой системе эвтонические растворы с максимальной концентрацией солей и рассчитать для них величину N : P₂O₅ : K₂O. С увеличением компонентности системы число составов с заданным соотношением N : P₂O₅ : K₂O возрастает. Если в трехкомпонентных системах это единичные смеси, то в четырехкомпонентных системах эти составы располагаются в плоскости, а в пятикомпонентных системах – в некоторых трехмерных областях.

Величина растворимости солей, обычно используемых в качестве основных сырьевых компонентов ЖКУ, значительно различается (табл. 1). Физико-химический анализ поликомпонентных водно-солевых систем показал, что совместное присутствие двух и более солей позволяет увеличить их концентрацию в насыщенном растворе.

Возможность оптимизации состава и концентрации раствора ЖКУ появляется уже при наличии данных по растворимости в трехкомпонентных системах. Если сравнить концентрацию солей в эвтонических растворах трехкомпонентных нитратных систем, то можно выбрать смесь нитратов, растворимость которой существенно превышает растворимость индивидуальных солей (табл. 1, 2).

Таблица 2. Состав эвтонических растворов трехкомпонентных систем при 25°C [10–12]

KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	H ₂ O
–	38.9	17.1	44.0
7.7	–	39.3	53.0
19.1	49.1	–	31.8
KNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	H ₂ O
20.8	–	38.6	40.6
–	51.4	23.6	25.0
20.6	47.9	–	31.5

Совместное присутствие нитратов калия и кальция или аммония и натрия, или аммония и калия позволяет получить более концентрированные растворы, чем при других сочетаниях солей.

Калий является необходимым компонентом в составе ЖКУ, но практически все его соли обладают достаточно низкой растворимостью, но и в этом случае концентрация насыщенных растворов

тройной системы несколько выше, чем растворимость индивидуальных солей (табл. 1, 3) [13].

Однако использование в составе ЖКУ только двух солей затрудняет получение растворов, включающих все необходимые питательные элементы в заданных количествах. В четырехкомпонентных системах вариантов насыщенных растворов значительно больше, а соотношение питательных элементов изменяется в широком интервале. Введение в неорганические системы солиоблизатора типа карбамида позволяет дополнительно увеличить концентрацию солей в насыщенных растворах. Выбор карбамида обусловлен тем, что он, в свою очередь, является удобрением, в котором содержится 46% азота и который используют практически под любые культуры [1]. В качестве примера приведен состав насыщенных растворов и соотношения N : P₂O₅ : K₂O в системе KH₂PO₄–K₂HPO₄–CO(NH₂)₂–H₂O (табл. 4) [14]. Приведенные данные показывают, что сочетание фосфатов калия и мочевины позволяет получить растворы с более высокой концентрацией солей, чем в системе KNO₃–KH₂PO₄–H₂O (табл. 3).

Таблица 3. Состав насыщенных растворов системы KNO₃–KH₂PO₄–H₂O при 25°C [13], мас. %

Состав насыщенного раствора			Содержание питательных элементов		
KH ₂ PO ₄	KNO ₃	H ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
20.0	0.0	80.0	0	10	7
14.4	8.8	76.8	1	8	9
10.7	17.6	71.7	2	6	12
9.5	21.7	68.8	3	5	13
4.8	24.5	70.7	3	2	13
0.0	27.5	72.5	4	0	13

Таблица 4. Состав насыщенных растворов системы KH₂PO₄–K₂HPO₄–CO(NH₂)₂–H₂O при 25°C [14], мас. %

Состав насыщенного раствора				Содержание питательных элементов		
CO(NH ₂) ₂	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄	H ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
0.0	10.1	57.0	32.9	0	28	34
7.4	0.0	58.9	33.7	3	24	32
6.0	8.8	54.0	31.2	3	27	32
50.6	7.1	0.0	42.3	24	4	2
42.5	6.5	8.8	42.2	20	7	7
31.7	8.0	18.6	41.7	15	12	13
23.0	8.8	27.3	40.9	11	16	18
12.9	12.6	37.0	37.5	6	22	24
5.9	13.7	48.9	31.5	3	27	31
0.0	13.1	53.1	33.8	0	28	33
30.9	9.1	10.4	49.6	14	9	9
20.3	12.2	11.7	55.8	9	11	11
10.2	15.8	12.8	61.2	5	13	12
24.3	10.4	20.1	45.2	11	14	14
15.9	12.7	22.0	49.4	7	16	16
7.9	15.8	23.5	52.8	4	18	18
7.8	14.3	31.2	46.7	4	20	22
15.0	12.2	29.1	43.7	7	18	20

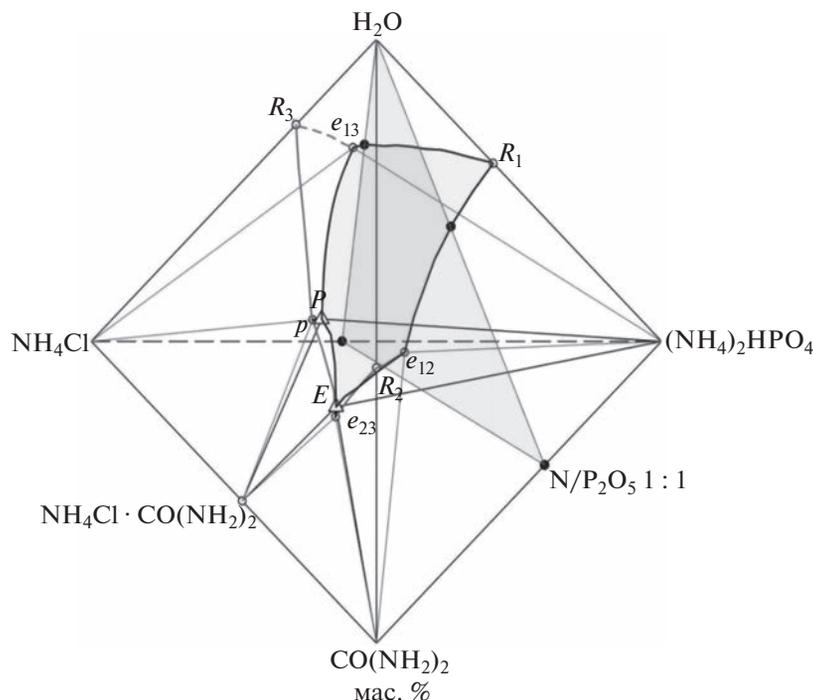


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C [21]. R – растворимость соответствующего компонента. Линии моновариантного равновесия жидких фаз: R_2e_{23} и R_2e_{12} – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; R_3p и R_3e_{13} – с NH_4Cl ; R_1e_{13} и R_1e_{12} – с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; pe_{23} – с $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Линии дивариантного равновесия жидких фаз: $e_{23}E$ – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $e_{12}E$ – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $e_{13}P$ – с $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; PE – с $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; pP – с $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Эвтонические растворы: e_{23} – в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$; e_{12} – в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$; e_{13} – в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$. В четверной системе эвтоническая точка E ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$) и перитоническая точка P ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{Cl}$). Объемы кристаллизации компонентов: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4R_1e_{13}PEe_{12}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2R_2e_{12}Ee_2-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{NH}_4\text{Cl}R_3e_{13}Pp-\text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2e_{23}EPp$ – химического соединения.

Как указывалось ранее, в четырехкомпонентных системах составы с постоянным отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ располагаются в плоскости. Таким образом, используя фазовую диаграмму системы, можно рассчитать максимальную концентрацию растворов солей с заданным соотношением питательных веществ. На рис. 1 представлен тетраэдр состава системы $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$, в котором построена плоскость составов с соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$. На линии пересечения этой плоскости с поверхностью насыщенных относительно $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворов расположены оптимальные составы ЖКУ, в которых $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$. Точки пересечения плоскости с линиями двояконасыщенных растворов $e_{13}R_1$ и $e_{12}R_1$ соответствуют составам с максимальной концентрацией солей.

На примере четырехкомпонентной водно-солевой системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C проиллюстрировано определение области составов насыщенных растворов с максимальным содержанием питательных веществ и различным отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. Для построения использованы данные публикаций [14, 20]. Концентрация

солей в насыщенных растворах пересчитана на содержание питательных элементов N и P_2O_5 . На рис. 2 изображена область насыщенных растворов этой системы, ограниченная поверхностями кристаллизации исходных солей $R_A E_{AB} E_{ABC} E_{AC}$, $E_{AB} R_B E_{BC} E_{ABC}$ и $R_C E_{AC} E_{ABC} E_{BC}$, в координатах $\text{N}/(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$, $\Sigma(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$. Как видно из рис. 2, максимальная концентрация питательных веществ соответствует эвтоническому раствору E_{AB} трехкомпонентной системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$. При добавлении хлорида аммония суммарное содержание питательных веществ уменьшается, но расширяется диапазон отношений $\text{N}/(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$. Поверхности кристаллизации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ограничивают область насыщенных растворов $E_{AB} R_B E_{BC} E_{ABC} E_{AB}$ с одинаковыми отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ и содержанием питательных веществ, но с различной концентрацией исходных солей. Таким образом, появляется возможность варьирования концентрации растворов с сохранением соотношения питательных веществ.

В табл. 5 приведен состав насыщенных растворов с максимальным содержанием питательных веществ в поликомпонентных водно-солевых си-

Таблица 5. Состав эвтонических точек поликомпонентных систем (по возрастанию концентрации солей) при 25°C и рассчитанное соотношение N : P₂O₅ : K₂O

Система	Оптимальный состав ЖКУ	
	состав. мас. %	N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
KH ₂ PO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O [15]	KH ₂ PO ₄ – 16.5; K ₂ SO ₄ – 5.7; H ₂ O – 77.8	0 : 9 : 9
NH ₄ H ₂ PO ₄ -NH ₄ Cl-H ₂ O [10]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 29.1; H ₂ O – 70.9	4 : 18 : 0
KH ₂ PO ₄ -KNO ₃ -H ₂ O [13]	KH ₂ PO ₄ – 9.6; KNO ₃ – 21.7; H ₂ O – 68.7	3 : 5 : 13
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ Cl-H ₂ O [13]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 40.8;	9 : 22 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [17]	H ₂ O – 59.1	
NH ₄ H ₂ PO ₄ -NH ₄ Cl-(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [18]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 9.1; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 38.5; H ₂ O – 52.4	9 : 6 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [10, 17]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 9.2; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 38.5; H ₂ O – 52.3	9 : 6 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ Cl-(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [19]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 17.8; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 33.3; H ₂ O – 48.9	11 : 10 : 0
KH ₂ PO ₄ -CO(NH ₂) ₂ -H ₂ O [14]	KH ₂ PO ₄ – 7.1; CO(NH ₂) ₂ – 50.6; H ₂ O – 42.3	24 : 4 : 2
NH ₄ H ₂ PO ₄ -(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ Cl-(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [18]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 15.0; (NH ₄) ₂ HPO ₄ – 19.5; NH ₄ Cl – 4.1; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 19.5; H ₂ O – 41.9	11 : 20 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ -(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ Cl-H ₂ O [20]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 26.9;	10 : 15 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ -(NH ₄) ₂ HPO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ O [17]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 32.7; H ₂ O – 40.4	
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ H ₂ PO ₄ -H ₂ O [17]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 60.1;	13 : 33 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ -NH ₄ NO ₃ -H ₂ O [10]	H ₂ O – 39.9	
NH ₄ H ₂ PO ₄ -NH ₄ NO ₃ -H ₂ O [10]	NH ₄ NO ₃ – 64.0; NH ₄ H ₂ PO ₄ – 1.2; H ₂ O – 34	22 : 1 : 0
K ₂ HPO ₄ -CO(NH ₂) ₂ -H ₂ O [14]	NH ₄ NO ₃ – 65.1; H ₂ O – 34.9	8 : 8 : 0
	K ₂ HPO ₄ – 58.9; CO(NH ₂) ₂ – 7.4; H ₂ O – 33.7	3 : 24 : 16
KH ₂ PO ₄ -K ₂ HPO ₄ -H ₂ O [14, 16]	KH ₂ PO ₄ – 10.0; K ₂ HPO ₄ – 57.0; H ₂ O – 33.0	0 : 28 : 34

Таблица 5. Окончание

Система	Оптимальный состав ЖКУ	
	состав, мас. %	N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
KH ₂ PO ₄ –K ₂ HPO ₄ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [14]	KH ₂ PO ₄ – 8.8; K ₂ HPO ₄ – 54.0; CO(NH ₂) ₂ – 6.0; H ₂ O – 31.2	3 : 27 : 32
NaNO ₃ –NH ₄ NO ₃ –KNO ₃ –H ₂ O [11]	NaNO ₃ – 1.4; NH ₄ NO ₃ – 47.7; KNO ₃ – 19.9; H ₂ O – 31.0	20 : 0 : 8
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –(NH ₄) ₂ SO ₄ –NH ₄ Cl–CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [21, 22]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 1.0; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 13.2 NH ₄ Cl – 10.4; CO(NH ₂) ₂ – 46.9; H ₂ O – 28.5	28 : 1 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ NO ₃ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O (0°C) [23–25]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 16.4; (NH ₄) ₂ HPO ₄ – 18.9; CO(NH ₂) ₂ – 36.9; H ₂ O – 27.8	23 : 21 : 0
NaNO ₃ –NH ₄ NO ₃ –KNO ₃ –H ₂ O [8]	NaNO ₃ – 20.2; NH ₄ NO ₃ – 47.4; KNO ₃ – 23.4; H ₂ O – 19.0	23 : 0 : 9

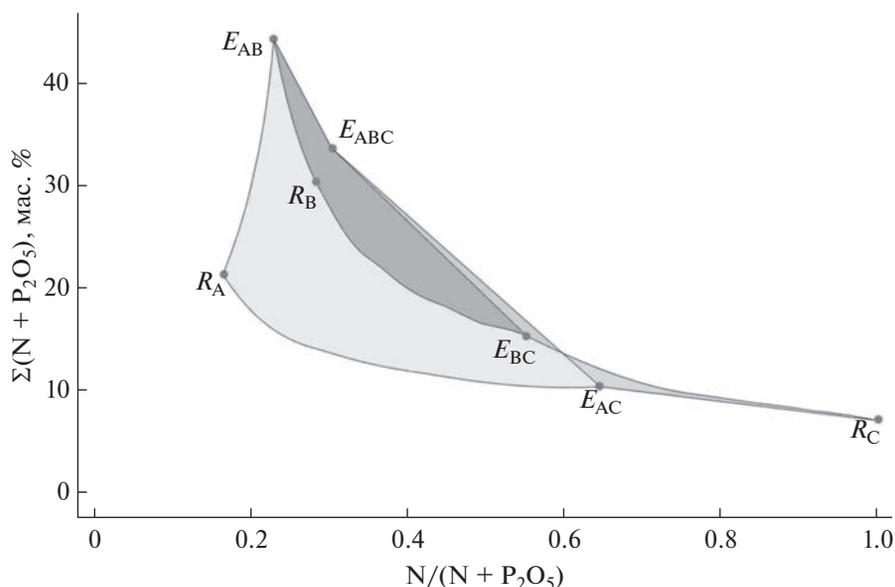


Рис. 2. Области насыщенных растворов системы NH₄H₂PO₄(A)–(NH₄)₂HPO₄(B)–NH₄Cl(C)–H₂O при 25°C в координатах N/(N+P₂O₅), Σ(N+P₂O₅). R – растворимость соответствующего компонента. Линии моновариантного равновесия жидких фаз: R_AE_{AB} – с NH₄H₂PO₄; R_BE_{AB} – с (NH₄)₂HPO₄; R_CE_{AC} – с NH₄Cl; E_{AC}E_{ABC} – NH₄H₂PO₄ + NH₄Cl; E_{BC}E_{ABC} – (NH₄)₂HPO₄ + NH₄Cl; E_{AB}E_{ABC} – (NH₄)₂HPO₄ + (NH₄)₂HPO₄. Эвтонические растворы: E_{AB} в системе NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–H₂O; E_{AC} в системе NH₄H₂PO₄–NH₄Cl–H₂O; E_{AC} в системе NH₄H₂PO₄–NH₄Cl–H₂O; E_{BC} в системе (NH₄)₂HPO₄–NH₄Cl–H₂O; E_{ABC} в системе NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–NH₄Cl–H₂O. Поверхности кристаллизации солей: R_AE_{AB}E_{ABC}E_{AC}–NH₄H₂PO₄; E_{AB}R_BE_{BC}E_{ABC} (NH₄)₂HPO₄; R_CE_{AC}E_{ABC}E_{BC}–NH₄Cl.

стемах, содержащих фосфаты, сульфат, хлорид, нитрат аммония, калия и натрия, а также карбамид. Приведенные данные показывают, что увеличение числа компонентов системы и введение солиобилизатора – карбамида позволяют получить растворы с более высокой концентрации солей.

Системы с числом компонентов более четырех достаточно сложно изобразить на плоскости, поэтому, например, в пятикомпонентной системе удобнее работать с разрезами типа “раствор соли + три остальные соли”. Такой прием позволяет снизить компонентность системы до четырех и использовать описанные ранее приемы оптимизации состава ЖКУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемый нами и реализованный на практике способ разработки составов ЖКУ с использованием фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем позволяет:

– установить диапазон соотношений $N : P_2O_5 : K_2O$ и суммарное содержание питательных веществ, которые возможно получить из доступных сырьевых компонентов;

– подобрать необходимые сырьевые компоненты для достижения требуемого соотношения $N : P_2O_5 : K_2O$ с максимальным содержанием питательных веществ при минимальном содержании воды. Грамотный подбор компонентов с учетом эффектов всаливания (увеличение растворимости солей при совместном присутствии в растворе) позволяет значительно повысить концентрацию питательных веществ в ЖКУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А20-120081990070-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. СПб.: Лань, 2023. 584 с.
2. Roy R.N., Finck A., Blair G.J., Tandon H.L.S. // Fertilizer and plant nutrition bulletin, N 16. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome, 2006. 366 p.
3. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983. С. 329.
4. Кистанова Н.С., Кудряшова О.С., Мазунин С.А. и др. Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений. Пат. 2529163 (RU), 2014. Б.И. № 27.
5. Navizaga C., Boecker J., Sviklas A.M. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. № 5. P 1747. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02511>
6. Baltrusaitis J., Sviklas A.M., Galeckiene J. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. № 10. P. 2477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/sc500512b>
7. Baltrusaitis J., Sviklas A.M. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. № 7. P. 1544. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00241>
8. Dittmar H., Drach M., Vosskamp R. et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2009. https://doi.org/10.1002/14356007.n10_n01
9. Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуков А.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 539. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050178>
10. Справочник по растворимости // Отв. редактор Кафаров В.В. Л.: Наука, 1970. Т. 3. Кн. 1–3.
11. Кудряшова О.С., Катаев А.В., Малинина Л.Н. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 405. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030125>
12. Матвеева К.Р., Кудряшова О.С. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1200.
13. Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2016. Вып. 3(23). С. 77. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2016-3-77-84>
14. Носков М.Н., Мазунин С.А. // Журн. физ. химии. 2015 Т. 89. № 6. С. 971. <https://doi.org/10.7868/S0044453715060217>
15. Кистанова Н.С., Коротких С.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 4. С. 389. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-389-393>
16. Kamburova K.D., Kirilov P.P. // J. Chem. Eng. Data 2010. № 55. № 6. P. 2225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je9007712>
17. Вольфкович С.И., Берлин Л.Е., Манцев Б.М. // Журн. прикл. химии. 1932. Т. 5. № 1. С. 1.
18. Kistanova N.S., Mazunin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S0036023620090077>
19. Чеснокова С.А., Кистанова Н.С. // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 6. № 2. С. 55.
20. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С. // Вестн. Тамбовск. техн. ун-та. 2010. Т. 16. № 4. С. 863.
21. Носков М.Н., Мазунин С.А. // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2015. Т. 18. № 2. С. 4.
22. Deng W., Li T., Huang L. et al. // J. Solution Chem. 2023. V. 52. P. 201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10953-022-01224-5>
23. https://srdata.nist.gov/solubility/sol_detail.aspx?sys-ID=66_75
24. Tang J., Mu R., Zhang B., Fan X. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 4. P. 1179. <https://doi.org/10.1021/je060346a>
25. Yang Z., Li J., Luo J. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 335. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.002>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3

КОРРЕКЦИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ 3D-МОДЕЛИ ФАЗОВОЙ
ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$ ПО ТЕРМОГРАММАМ

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

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

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Построена трехмерная (3D) компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы системы $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$. Она собрана из 66 поверхностей и 27 фазовых областей, из них 31 поверхность и 14 фазовых областей вследствие ограниченной растворимости исходных хлоридов и их соединений вырождены в вертикали и вертикальные плоскости. Для улучшения качества 3D-модели использованы опубликованные экспериментальные изотермические разрезы и термограммы 33 солевых смесей. Полученные результаты можно использовать при совершенствовании технологии расплавно-солевого рафинирования отходов ядерного топлива.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, трехмерная визуализация, хлорид лития, хлорид празеодима, хлорид калия

DOI: 10.31857/S0044457X23600524, EDN: HXWIDM

ВВЕДЕНИЕ

Система LiCl-KCl хорошо известна. В одной из последних статей [1], посвященных этой системе, дан краткий обзор по истории ее изучения с цитатами из работ [2–8], уточняющими экспериментальные результаты по линиям ликвидуса, составу и температуре эвтектики, а также по температурам плавления исходных хлоридов.

Система LiCl-KCl простая эвтектическая, и практический интерес к ней вызван прежде всего тем, что ее эвтектика – это низкотемпературный (625 К) маловязкий электролит состава 58.2 мол. % LiCl . Однако в последнее время расплавы этой системы привлекают все большее внимание с целью их практического применения при рафинировании металлов [9, 10], когда расплавленная эвтектика LiCl-KCl используется в качестве жидкой электролитной среды при пирохимической переработке отработанного ядерного топлива [11] для отделения топливных материалов от продуктов деления электрорафинированием [12–17].

Отработанное металлическое топливо включает преимущественно актиниды, редкоземельные элементы, благородные металлы, щелочные и щелочноземельные элементы. Поскольку одним из главных элементов продуктов деления является празеодим, очевидна необходимость изучения взаимодействия PrCl_3 в среде LiCl-KCl , фазовых превращений в тройной системе $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$.

Целью настоящей работы является подробное исследование всех фазовых превращений в системе $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$, построение на основе этого исследования трехмерной (3D) компьютерной модели изобарной фазовой диаграммы и проверка модели путем сравнения с опубликованными экспериментальными разрезами и температур термических эффектов при кристаллизации расплавов со значениями функций отклика, полученными для 3D-модели.

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$
И ФОРМИРУЮЩИЕ ЕЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

Система LiCl-PrCl_3 , как и LiCl-KCl , также простая эвтектическая с температурой плавления эвтектики $464 \pm 1^\circ\text{C}$ и эвтектическим составом 69.3 мол. % LiCl [18]. В работах [19, 20] температуры ликвидуса на $\sim 30\text{--}40^\circ\text{C}$ ниже по ветке PrCl_3 . В [21] проведена термодинамическая оптимизация данных [19, 20], которая привела к температуре 466°C и эвтектическому составу 70 мол. % LiCl .

Особо стоит остановиться на работе [22], итоги которой кратко изложены в статье [23], где описаны результаты как подробного экспериментального изучения тройной системы $\text{LiCl-PrCl}_3\text{-KCl}$, так и перепроверки формирующих ее двойных систем. В этих работах данные по системе LiCl-KCl совпадают с [1], а для системы LiCl-PrCl_3 коор-

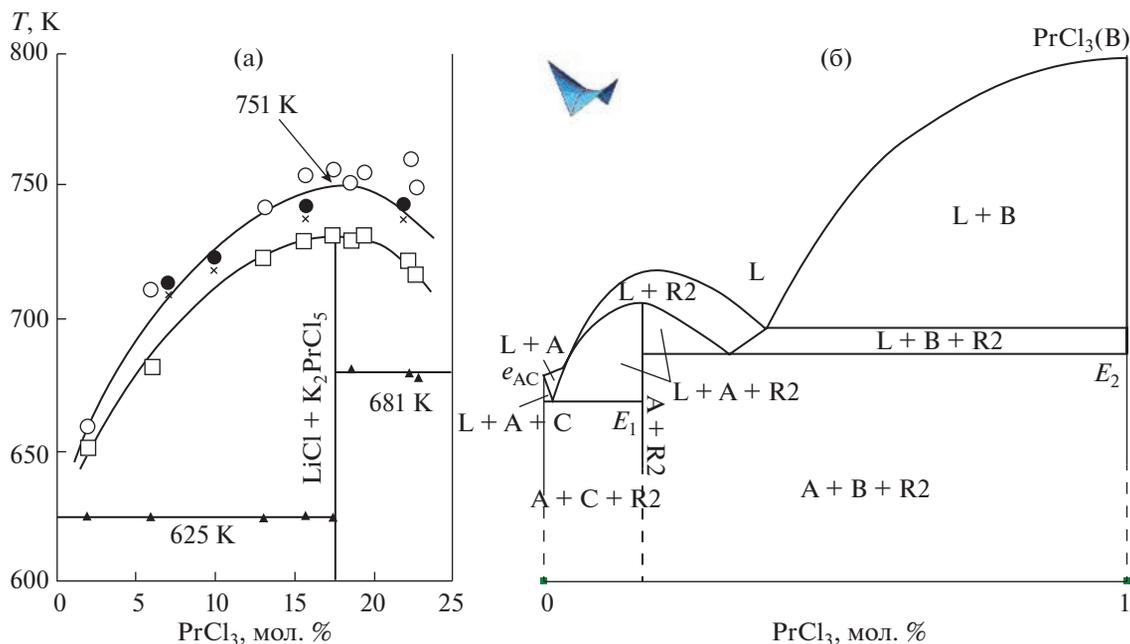


Рис. 1. Политермический разрез e_{AC} – $PrCl_3$ (B): фрагмент 0–0.25 мол. % $PrCl_3$ [27] (а), 3D-модель (б).

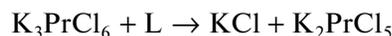
динатам эвтектики соответствуют значения $464^\circ C$ (737 K) и 31 мол. % LiCl.

Что касается системы $PrCl_3$ – KCl , то в [22, 23] говорится, что автор смог найти по ней только две публикации: [24] и [25]. В этой системе образуются два соединения: K_3PrCl_6 и K_2PrCl_5 . Одно из них – K_3PrCl_6 – плавится конгруэнтно и стабильно выше $489^\circ C$ (762 K). Оно вступает в эвтектическую реакцию с KCl при $613^\circ C$ (886 K) и содержании 16.5 мол. % $PrCl_3$. С другой стороны, это соединение участвует в перитектической реакции образования инконгруэнтно плавящегося соединения K_2PrCl_5 с координатами перитектики $617^\circ C$ (890 K) и 34.5 мол. % $PrCl_3$. Кроме того, соединение K_2PrCl_5 вместе с $PrCl_3$ является продуктом эвтектической реакции при $499^\circ C$ (772 K) и составе эвтектики 56 мол. % $PrCl_3$.

Следует отметить, что в [26] на основании исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии приведена температура разложения K_3PrCl_6 , равная $495^\circ C$ (768 K), а не $489^\circ C$ (762 K), и температура его конгруэнтного плавления $671^\circ C$ (944 K).

Авторы [22, 23] сообщают, что литературных данных по тройной системе $LiCl$ – $PrCl_3$ – KCl до начала их исследований им удалось найти совсем немного, лишь в работе [27] был показан фрагмент (до 25 мол. % $PrCl_3$) политермического разреза, соединяющего эвтектику $LiCl$ – KCl с $PrCl_3$ (рис. 1а). Последующее экспериментальное изучение тройной системы авторами [22, 23] позволило определить координаты трех тройных нон-

вариантных точек и точки Ван Рейна на частично квазибинарном разрезе, сам этот разрез, проекцию пяти поверхностей ликвидуса с нанесенными на них линиями уровня и четыре изотермических разреза при 673, 723, 773, 873 K. Установлено, что разложение соединения K_3PrCl_6 по реакции:



в тройной системе происходит при той же температуре $489^\circ C$ (762 K), что и в двойной системе: $K_3PrCl_6 \rightarrow KCl + K_2PrCl_5$, и составе расплава 22.3 мол. % $LiCl$, 12.7 мол. % $PrCl_3$, 65 мол. % KCl .

При более низких температурах – $381^\circ C$ (654 K) и $318^\circ C$ (591 K) – имеют место два эвтектических превращения:



с координатами эвтектик 46.8 мол. % $LiCl$, 31.7 мол. % $PrCl_3$, 21.5 мол. % KCl и 55.1 мол. % $LiCl$, 1.8 мол. % $PrCl_3$, 43.1 мол. % KCl соответственно.

ПОСТРОЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ 3D-МОДЕЛИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $LiCl$ – $PrCl_3$ – KCl

Моделирование фазовой диаграммы начинается с температурного ряда (в направлении его понижения) и со схемы моно- и невариантных состояний – схемы фазовых реакций Шейла, в которой всем трехфазным реакциям приписывают траектории изменения состава их участников

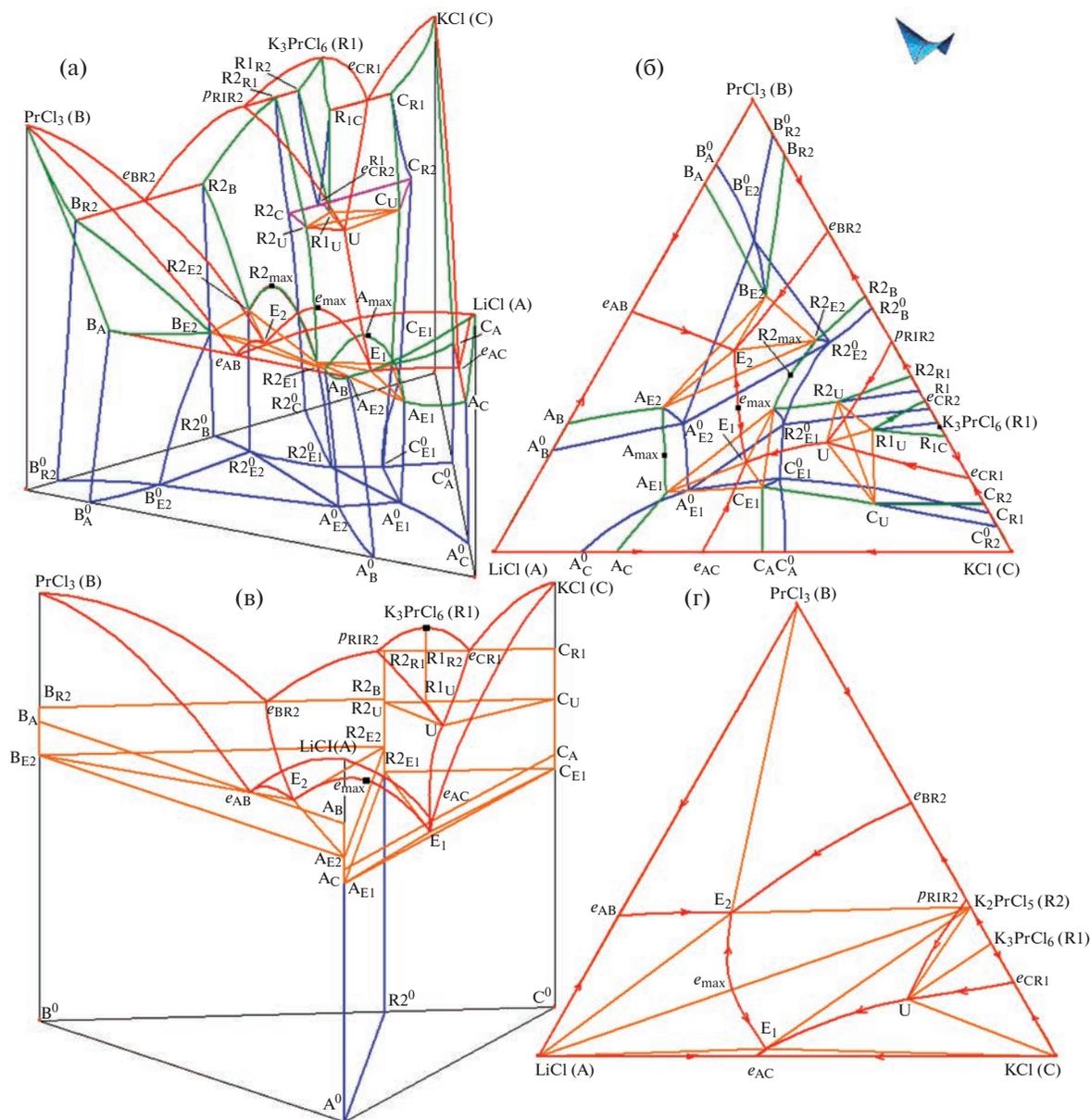


Рис. 2. Прототип фазовой диаграммы системы $\text{LiCl}-\text{PrCl}_3-\text{KCl}$ (A–B–C): T–x–y- (а) и x–y-проекции (б); 3D-модель фазовой диаграммы системы $\text{LiCl}-\text{PrCl}_3-\text{KCl}$ (A–B–C): T–x–y- (в) и x–y-проекции (г).

[28, 29]. У системы $\text{LiCl}-\text{PrCl}_3-\text{KCl}$ ¹ эта схема проста: всего три невариантных превращения (и четвертое – эвтектика на частично квазибинарном разрезе $\text{LiCl}-\text{K}_2\text{PrCl}_5$), два из которых эвтектические, а третье, согласно [23], “псевдоперитектическое”.

¹ 3D-моделирование осуществляется в программной среде PD Designer (Phase Diagram Designer) [30], которая требует переобозначения исходных хлоридов LiCl , PrCl_3 , KCl буквами A, B, C, а их соединений K_3PrCl_6 и K_2PrCl_5 – соответственно буквами R1 и R2. Таким образом, замены приводят к обозначениям соответствующих элементов диаграммы, например, эвтектика в системе A–B ($\text{LiCl}-\text{PrCl}_3$) записывается как e_{AB} , а выделяющиеся из нее твердые фазы – как A_B и B_A (рис. 2).

В научном сообществе, занимающемся фазовыми диаграммами, до сих пор не принята единая классификация для обозначения фазовых превращений. В монографии [31] четырехфазные невариантные превращения в тройных системах различаются как эвтектические (эвтектоидные) – E, а также квазиперитектические (квазиперитектоидные) и перитектические (перитектоидные) – P. В работе [32] их аналогами являются четырехфазные равновесия I, II и III классов. Однако и в [32] эвтектические реакции обозначаются буквой E, а перитектические и все остальные – буквой P. В публикациях, так или иначе связанных с расчетами по CALPHAD технологии, кроме эвтектиче-

ских (E) и перитектических (P), все остальные неинвариантные фазовые превращения обозначаются буквой U.

На наш взгляд, при классификации неинвариантных превращений нужно учитывать характер каждого четырехфазного превращения. Так, согласно классическим монографиям [31, 32], неинвариантные превращения



являются соответственно эвтектическими, квазиэвтектическими и перитектическими. Поэтому точки, отвечающие составам расплава, стоит обозначать буквами E, Q и P, а составам сопряженных с ними твердых фаз приписывать тот же нижний индекс.

Что касается полиморфных переходов, то следует подчеркнуть пассивную роль расплава L, который находится не в левой, а в правой части уравнения и не является реагентом фазовых реакций:



в которых происходит перестройка кристаллической структуры высокотемпературной модификации B в кристаллическую структуру низкотемпературной модификации B₁. Поэтому и точки, отвечающие составу расплава, предлагается обозначать буквами V и W. Для аналогичных эвтектоидных, квазиэвтектоидных и перитектоидных превращений:



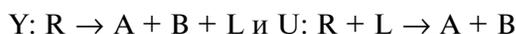
вершины симплексов достаточно отмечать соответствующим нижним индексом (например, B_w и B_{1w}).

При монотектическом и синтетектическом расщеплении:



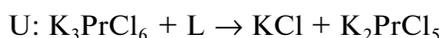
составы жидкостей L1 и L2 можно отмечать парами M–N и S–O, оставив для твердых фаз нижние индексы M и S.

Чтобы подчеркнуть пассивную роль расплава L в реакциях:



при разложении (образовании) промежуточной фазы R, можно воспользоваться буквами Y и U.

Возвращаясь к рассматриваемой хлоридной системе, реакцию



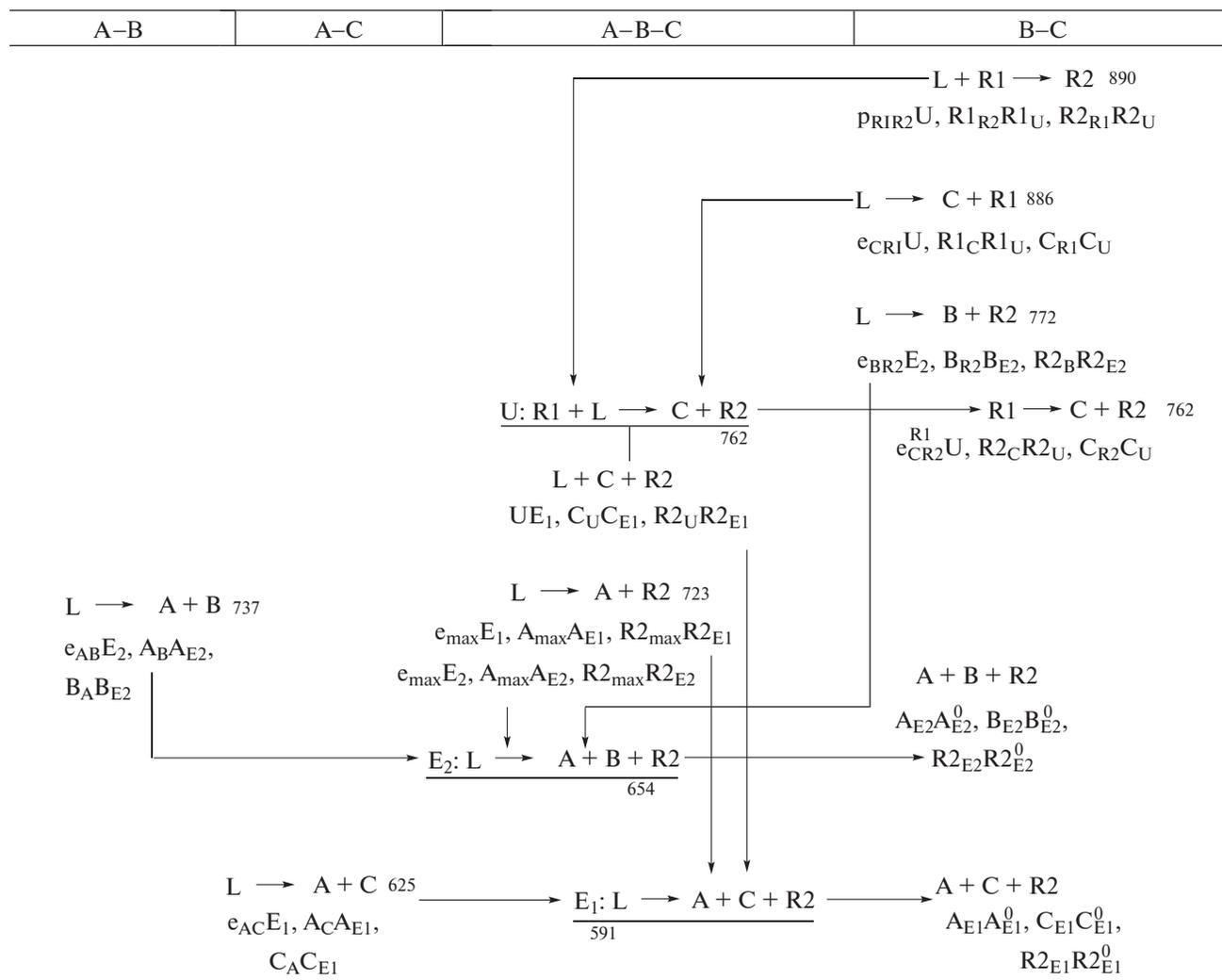
в [23] называют псевдоперитектической и обозначают буквой P. Необходимо отметить, что на самом деле эта реакция описывает разложение соединения K₃PrCl₆ (R₁) на KCl (C) и K₂PrCl₅ (R₂) при пассивной роли расплава L. Этот факт стоит подчеркнуть, обозначив как саму реакцию (табл. 1), так и точку на фазовой диаграмме, соответствующую составу расплава, буквой U (рис. 2).

Разложение соединения K₃PrCl₆ (R₁) как в бинарной системе PrCl₃–KCl (B–C), так и в тройной системе LiCl–PrCl₃–KCl (A–B–C) происходит при одной и той же температуре 762 К, а четырехфазный комплекс UR_{2U}R_{1U}C_U вырождается в треугольник, поскольку точка R_{1U} принадлежит отрезку R_{2U}C_U. Однако формально эта реакция все же не является псевдоперитектической (квазиэвтектической). Как уже говорилось, при температуре T_U происходит твердофазное разложение R₁ + L → C + R₂ промежуточной фазы R₁ при индифферентной жидкой фазе L на C и R₂, которые затем в интервале температур T_U–T_{E1} продолжают выделяться по эвтектической реакции L → C + R₂ (рис. 2). Промежуточная фаза R₁ с нижней температурой существования T_U “по принятой в термодинамике классификации относится к эндотермическим соединениям” [33, с. 93, 218].

Схема моно- и неинвариантных состояний переводится из двумерной табличной формы (табл. 1) в трехмерную пространственную форму и далее трансформируется в прототип конструируемой фазовой диаграммы [29]. Сначала строятся три плоскости, соответствующие неинвариантным превращениям U, E₁, E₂ (считаем их как 12 плоскостей, т.е. три комплекса, каждый из которых разбивается на четыре симплекса). К ним подводят прямые линии (траектории фаз), связывающие соответствующие неинвариантные бинарные и тройные точки, например, e_{AB} с E₂, A_B с A_{E2}, A_C с B_{E2} (рис. 2а). Так формируется эскиз линейчатых поверхностей; всего, как видно из схемы моно- и неинвариантных состояний (табл. 1), десять триад, в границах которых будут заключены семь трехфазных областей с расплавом (L + A + B, L + A + C, L + A + R₂, L + B + R₂, L + C + R₁, L + C + R₂, L + R₁ + R₂) и три – без расплава (A + B + R₂, A + C + R₂, C + R₁ + R₂). Далее на полученный каркас достраиваются нелинейчатые поверхности: по пять поверхностей ликвидуса и солидуса, а также семь пар поверхностей сольвуса на границах двухфазных областей без расплава.

Сборка всех перечисленных 66 поверхностей (или 27 фазовых областей) дает прототип фазовой диаграммы (рис. 2а, 2б). После перемещения базовых точек в соответствии с координатами ре-

Таблица 1. Схема моно- и невариантных состояний системы $\text{LiCl}-\text{PrCl}_3-\text{KCl}$ ($A-B-C$) с бинарными соединениями K_3PrCl_6 (R_1), K_2PrCl_5 (R_2) и температурным рядом $B(\text{PrCl}_3) = 1055 > C(\text{KCl}) = 1047 > R_1(\text{K}_3\text{PrCl}_6) = 945 > p_{R_1R_2} = 890 > e_{CR_1} = 886 > A(\text{LiCl}) = 879 > e_{BR_2} = 772 > e_{CR_2}^{R_1} = U = 762 > e_{AB} = 737 > e_{\max} = 723 > E_2 = 654 > e_{AC} = 625 > E_1 = 591$



альной системы получаем 3D-модель фазовой диаграммы реальной системы (рис. 2в, 2г). При этом все поверхности солидуса и сольвуса вырождаются либо в ребра тригональной призмы, либо в отрезки ортогоналей, проведенных из точек, соответствующих соединениям R_1 и R_2 постоянного состава. Из линейчатых поверхностей 13 сливаются с гранями призмы, а три — с вертикальной плоскостью, восстановленной на отрезке, связывающей точки $A^0R_2^0$ (рис. 2в, 2г).

Соответственно из 27 фазовых областей пять однофазных областей сливаются с осями тригональной призмы или вертикалями, связанными с двумя стехиометрическими соединениями, семь двухфазных областей (без расплава) вырождаются в вертикальные плоскости — грани призмы либо

в плоскость на отрезке $A^0R_2^0$. Область $C + R_1 + R_2$ вырождается в отрезок $C_U R_2U$ вследствие равенства температур разложения R_1 в бинарной и тройной системах (рис. 2в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дальнейшее совершенствование модели связано с корректировкой кривизны линий и поверхностей. Обычно для оценки качества модели используют экспериментальные разрезы. И в случае с данной системой сравнение опубликованных изотермических разрезов с модельными говорит о приемлемом качестве модели (рис. 3–5). 3D-модель позволяет также строить любые поли-термические разрезы, например разрез из эвтек-

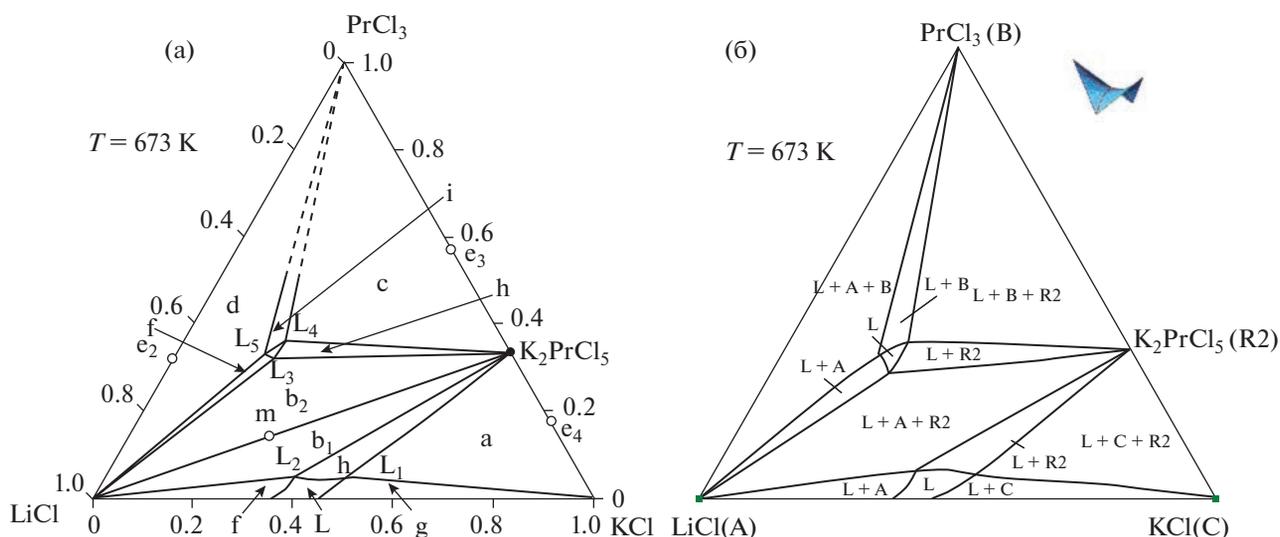


Рис. 3. Изотермический разрез $T_{E2} < 673 \text{ K} < T_{\text{emax}}$: [23] (а), 3D-модель (б).

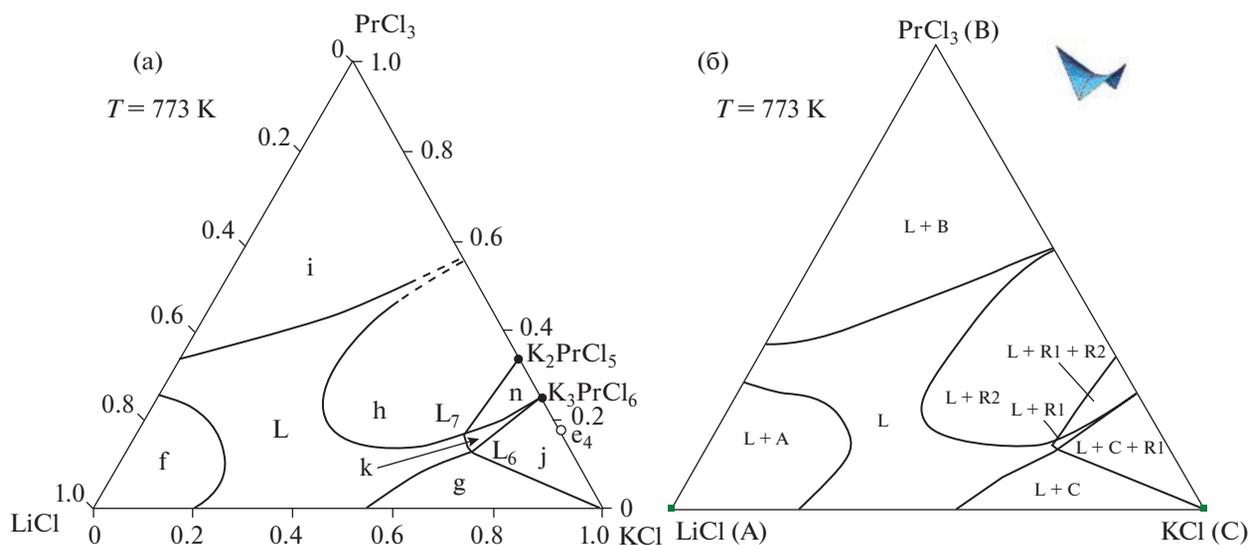


Рис. 4. Изотермический разрез $T_{\text{eBR2}} < 773 \text{ K} \ll T_A$: [23] (а), 3D-модель (б).

тики LiCl–KCl в PrCl_3 (e_{AC} –B), не ограничиваясь фрагментом (рис. 1б).

Поскольку в работах [22, 23] для системы LiCl– PrCl_3 –KCl опубликованы термограммы 33 кристаллизующихся смесей, нельзя не воспользоваться этими данными как для оценки качества 3D-модели фазовой диаграммы этой системы, так и для ее улучшения. В программе PD Designer, с помощью которой строятся 3D-модели [30], есть опция расчета функций отклика ко всем поверхностям, пересекаемым вертикалью, восстановленной в точке любого заданного сплава с обозначением температур всех пересекаемых поверхностей (рис. 6). Так, в точке, которой в работе

[23] присвоен номер 6 (рис. 6е), в 3D-модели фазовой диаграммы первичная кристаллизация начинается при температуре 920 К на поверхности ликвидуса C (KCl) и заканчивается при 732 К, что совпадает с началом вторичной (совместно с R2) кристаллизации, по окончании которой следует неинвариантное эвтектическое превращение E1 при 591 К (рис. 6б). Кривая ДТА сплава 6 [23] (рис. 6а) показывает соответствующие температуры 915, 737 и 591 К (табл. 2).

Аналогичное сравнение температур дает как удовлетворительные результаты (наилучшие для образца 33, рис. 6в; табл. 2), так и с очень большим расхождением, например в расплавах 7, 16 и 27.

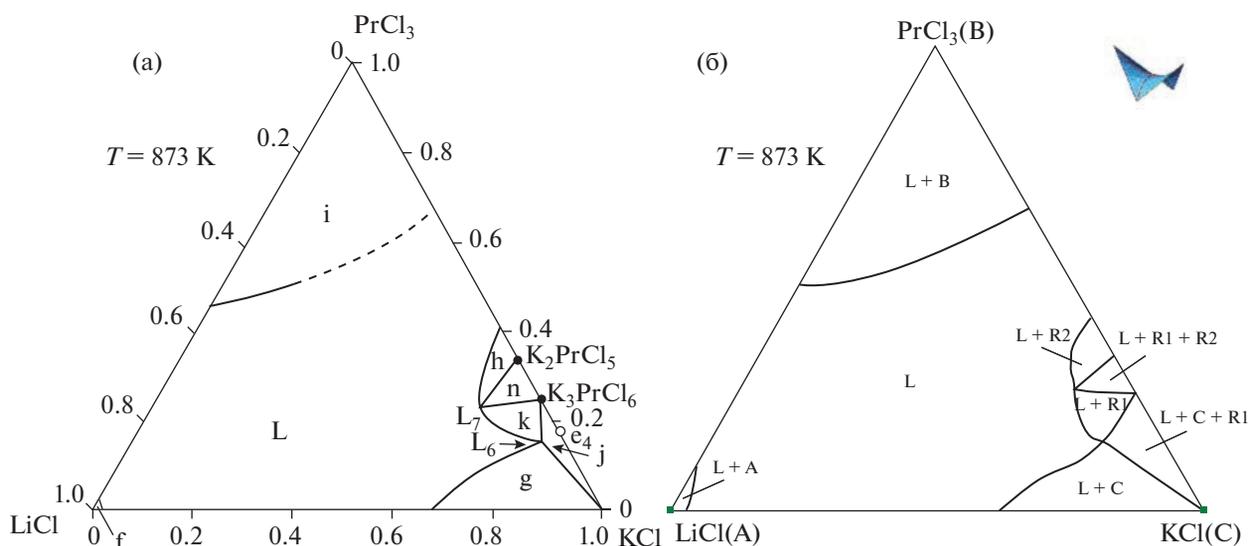


Рис. 5. Изотермический разрез $T_{eBR2} \leq 873 \text{ K} < T_A$: [23] (а), 3D-модель (б).

Необходимо отметить, что для сплава 21 в [23] вместо температуры начала вторичной кристаллизации $L + R1 + R2$ стоит прочерк (табл. 2), и можно предположить, что после первичного выделения R1 сразу начинается его разложение по реакции U. Однако это не так, потому что между по-

верхностью ликвидуса R1 и плоскостью U находится линейчатая поверхность, задаваемая направляющими линиями $p_{R1R2}U$ и $R1_{R2}R1_U$ (рис. 6г).

Точка 3 в 3D-модели лежит практически на линии $E_{1e_{max}}$ (рис. 6е), поэтому значения двух температур (начала первичной и вторичной кри-

Таблица 2. Температуры термических эффектов при кристаллизации расплавов [23] по сравнению со значениями функций отклика, полученными при помощи 3D-модели (рис. 5)

№*	Составы точек, мол. %			Температуры на границах фазовых областей, К		Пересекаемые фазовые области и плоскости
	LiCl	PrCl ₃	KCl	[23]	3D-модель	
6	0.2	0.05	0.75	915, 737, 591	920, 732, 591	L + C, L + C + R2, E ₁
7	0.10	0.10	0.80	931, 803, 763, 592	919, 850, 762, 591	L + C, L + C + R1, U, E ₁
21	0.10	0.20	0.70	882, —, 762, 593	884, 781, 762, 591	L + R1, L + R1 + R2, U, E ₁
1	0.75	0.05	0.20	793, 709, 590	786, 701, 591	L + A, L + A + R2, E ₁
2	0.65	0.05	0.30	733, 697, 590	740, 680, 591	L + A, L + A + R2, E ₁
3	0.556	0.050	0.394	675, 626, 591	665, 664, 591	L + R2, L + A + R2, E ₁
19	0.30	0.20	0.50	811, 706, 593	826, 700, 591	L + R2, L + A + R2, E ₁
14	0.80	0.10	0.10	822, 709, 660	814, 684, 654	L + A, L + A + R2, E ₂
16	0.60	0.20	0.20	750, 706, 658	783, 776, 654	L + A, L + A + R2, E ₂
24	0.30	0.30	0.40	793, 698, 653	811, 667, 654	L + R2, L + A + R2, E ₂
27	0.60	0.30	0.10	724, 713, 654	748, 717, 654	L + A, L + A + B, E ₂
33	0.40	0.50	0.10	883, 704, 647	883, 703, 654	L + B, L + A + B, E ₂
31	0.20	0.50	0.30	807, 721, 651	788, 727, 654	L + B, L + B + R2, E ₂

* Номер состава, принятый в [22, 23].

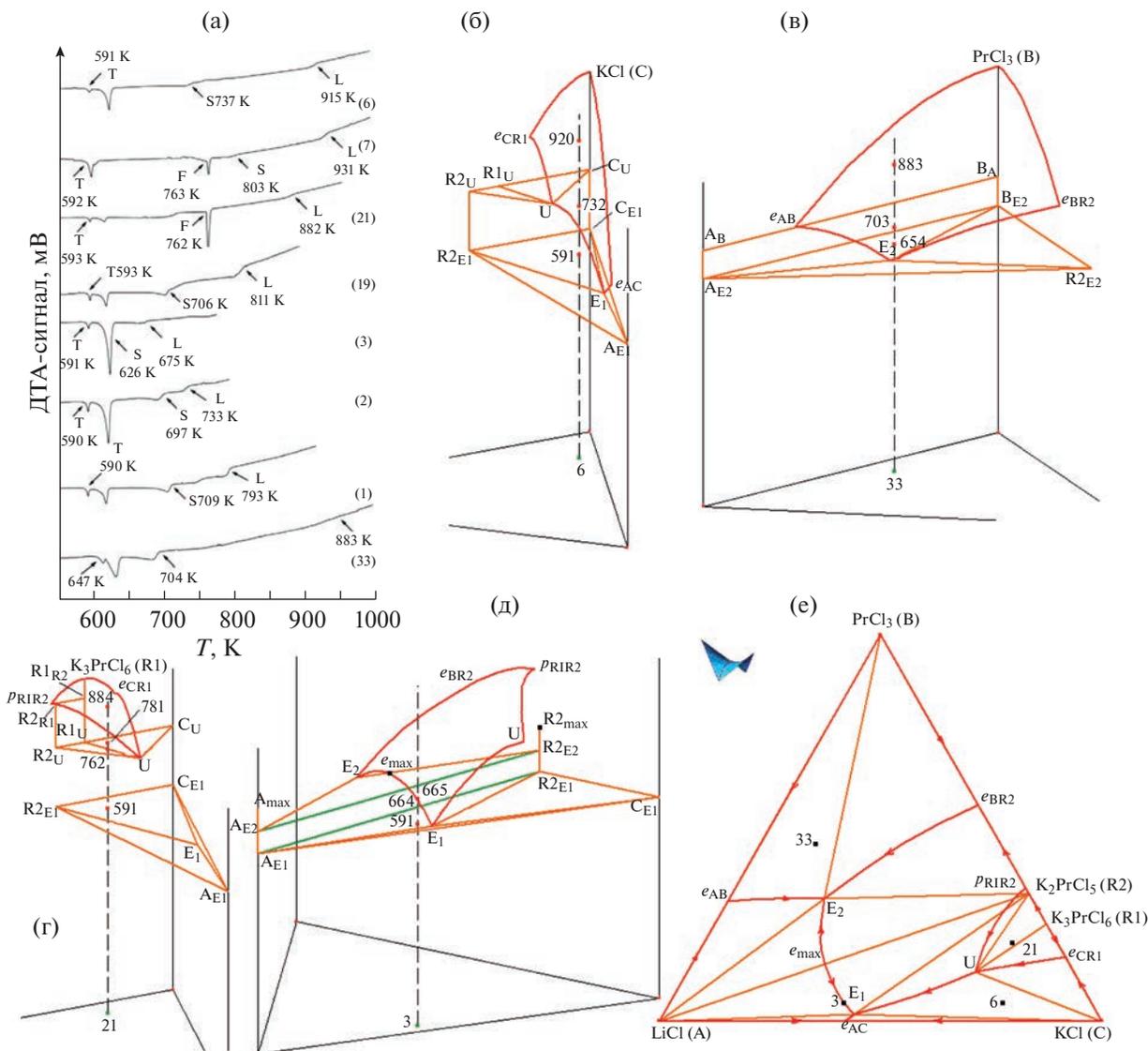


Рис. 6. Термограммы для тройных расплавов под номерами 6, 7, 21, 19, 3, 2, 1, 33 [23] (L – температура начала первичной, S – вторичной кристаллизации, T – температура тройной эвтектики, F – температура образования соединения K_2PrCl_5 (R2) в результате разложения K_3PrCl_6 (R1), т.е. температура невариантной четырехфазной реакции U (а); функции отклика в точках 6 (б), 33 (в), 21 (г), 3 (д), размещенных на x–y-проекции 3D-модели фазовой диаграммы (е).

сталлизации) должны быть близки (в 3D-модели они равны 665 и 664 К). В [23] эта точка не принадлежит линии E_1e_{max} и немного сдвинута от нее в поле ликвидуса R2, а температуры различаются на 49°: 675 и 626 К (рис. 6а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система $LiCl-PrCl_3-KCl$ рассмотрена в рамках изучения процессов электролитического рафинирования лантаноидов (Ce, Pr, Nd, Sm) в солевых расплавах, в частности в эвтектике $LiCl-KCl$. Проведено компьютерное моделирование ее изобарной фазовой диаграммы, построенной путем

сборки из 31 поверхности и 14 фазовых областей (остальные 35 поверхностей и 13 фазовых областей вырождены). 3D-модель позволяет конструировать любые произвольно задаваемые изо- и поли-термические разрезы, рассчитывать температурные границы этапов кристаллизации. Для оценки качества полученной 3D-модели использованы опубликованные экспериментально построенные изотермические разрезы и результаты ДТА по 33 сплавам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзада-нием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 0270-2021-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600524>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басин А.С., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. и др. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1611. <https://doi.org/10.1134/S003602360809026X>
2. Жемчужный С., Рамбах Ф. // Изв. С.-Петербург. политехн. ин-та. 1909. Т. 12. № 1. С. 349.
3. Elchardus E., Laffitte P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1932. V. 51. P. 1572.
4. Бухалова Г.А., Бурлакова В.М. // Журн. неорганической химии. 1966. Т. 11. С. 164.
5. Моисеенко Ж.Г., Акопов Е.К., Паниева Л.А. // Журн. неорганической химии. 1972. Т. 17. № 11. С. 3098.
6. Сафонов А.А., Труш Ф.Ф., Нахшин М.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 1344.
7. Бухалова Г.А., Ягубьян Е.С., Мирсоянова Н.Н. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. С. 279.
8. Korin E., Soifer L. // J. Therm. Anal. 1997. V. 50. P. 347.
9. Adachi A., Katayama Y., Miura T. et al. // J. Power Sources. 1997. V. 68. № 2. P. 348. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02587-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02587-1)
10. Shirai O., Iizuka M., Iwai T. et al. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 490. P. 31. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00193-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00193-5)
11. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E. et al. // Prog. Nucl. Energy. 1997. V. 31. № 1–2. P. 131. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(96\)00007-8](https://doi.org/10.1016/0149-1970(96)00007-8)
12. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R. et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>
13. Murakami T., Rodrigues A., Ougier M. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 502. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.045>
14. Gutknecht T.Y., Fredrickson G.L. Thermal Characterization of Molten Salt Systems. Idaho National Laboratory, 2011. 86 p.
15. Galashev A.Y. // Int. J. Energy Res. 2020. V. 45. № 8. P. 11459. <https://doi.org/10.1002/er.6267>
16. Ding L., Yan Y., Smolenski V. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 279. P. 119683. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119683>
17. Li Z., Tang D., Meng S. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 276. P. 119045. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119045>
18. Kim I.S., Okamoto Y. // Japan Atomic Energy Research Institute JAERI-Research 99-033. 1999. 16 p.
19. Qiao Z., Wang M., Zheng C. et al. // J. Chin. Rare Earth Soc. 1989. V. 7. P. 16.
20. Qiao Z., Wang M., Zheng C. et al. // Acta Metall. Sin. B. 1989. V. 25. P. 234.
21. Gong W., Gaune-Escard M., Rycerz L. // J. Alloys Compd. 2005. V. 396. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.021>
22. Ghosh S. Thermochemical Studies of Alloys and Molten Halide Salts of Relevance to Pyrochemical Reprocessing of Metallic Fuel. PhD, Diss. Kalpakkam, Tamil Nadu, India. 2016. 201 p.
23. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // Thermochim. Acta. 2017. V. 653. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
24. Seifert H.J., Sandrock J., Uebach J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 555. P. 143. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875551215>
25. Seifert H.J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. V. 67. P. 789. <https://doi.org/10.1023/A:1014341829611>
26. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W. et al. // J. Alloys Compd. 1994. V. 204. № 1–2. P. 189. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90090-6)
27. Nakamura K., Kurata M. // J. Nucl. Mater. 1997. V. 247. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00099-8)
28. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
29. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 798. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060222>
30. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. // J. Int. Sci. Publ.: Mater. Methods Technol. 2008. V. 2. P. 176.
31. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Amsterdam—London—New York: Elsevier Publ. Comp., 1966. 290 p.
32. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Гос. научно-технич. изд-во лит-ры по черной и цв. металлургии, 1960. 369 с.
33. Халдяниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3: 546.57'23/24

ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

© 2023 г. А. Дж. Амирасланова^а, А. Т. Мамедова^а, С. З. Имамалиева^{б, *},
И. Дж. Алвердиев^а, Ю. А. Юсиров^а, М. Б. Бабанлы^{б, с}

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

^бИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^сБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Представлены результаты исследования фазовых равновесий во взаимной системе $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ (А) методами ДТА и РФА. Построены T - x -диаграмма граничной системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 , ряд внутренних политемпературных сечений, изотермические сечения при 300 и 1000 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Система Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 является частично квазибинарной и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения между Ag_8GeTe_6 и высокотемпературной кубической модификацией Ag_8GeSe_6 (δ -фаза). При образовании твердых растворов температура полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 понижается, что приводит к стабилизации ионопроводящей кубической фазы в области составов ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 при комнатной температуре и ниже. Показано, что система А является обратимо-взаимной, поверхность ликвидуса состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов между высокотемпературными модификациями Ag_2Se и Ag_2Te (α -фаза), твердых растворов на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ (β -фаза) и δ -фазы. В субсолидусной части системы А наблюдается сложное взаимодействие, связанное с полиморфизмом исходных соединений и фаз на их основе.

Ключевые слова: селенид серебра-германия, теллурид серебра-германия, фазовые равновесия, твердые растворы, полиморфное превращение

DOI: 10.31857/S0044457X2360024X, EDN: MLDGDG

ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды на основе меди и серебра находятся в сфере пристального внимания исследователей как экологически безопасные функциональные материалы, которые обладают термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами и могут быть использованы в устройствах альтернативной энергетики и других областях высоких технологий [1–7]. Особо следует отметить серию работ, опубликованных в последние годы, в которых убедительно показана эффективность синтетических аналогов некоторых природных халькогенидных минералов меди и серебра в качестве экологически безопасных термоэлектрических материалов среднетемпературного диапазона [8–12].

Среди наиболее интенсивно изучаемых подобных материалов можно отметить соединения семейства аргиродита с общей формулой $\text{A}_3^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и фазы на их основе [13–20]. Согласно имеющимся данным многие из этих соединений имеют смешан-

ную ионно-электронную проводимость, что делает их весьма перспективными для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных датчиков, фотоэлектрохимических визуализаторов, ионисторов и т.д. [21–26]. По мнению авторов указанных работ, наличие смешанной электронно-ионной проводимости является одним из весомых факторов, положительно влияющих на их термоэлектрические характеристики.

На начальной стадии разработки новых многокомпонентных материалов важное значение имеют изучение фазовых равновесий в соответствующих системах и построение фазовых диаграмм, которые позволяют не только выявить наличие новых соединений или фаз переменного состава, но и установить характер их образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие фазовых превращений и т.д. [27–30]. Совокупность этих данных лежит в основе разработки методов синтеза, легирования и выращивания мо-

Таблица 1. Кристаллографические данные исходных соединений системы А

Соединение	Сингония, параметры решетки, нм
RT-Ag ₂ Se [43]	Ромбическая, $P2_12_12_1$, $a = 0.4333$, $b = 0.7062$, $c = 0.7764$
HT-Ag ₂ Se [42]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.4983$
RT-Ag ₂ Te [45]	Моноклинная, $P12_1/c1$, $a = 0.8058$, $b = 0.4468$, $c = 0.8977$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 123.04^\circ$
IT-Ag ₂ Te [46]	Кубическая, $Im\bar{3}m$, $a = 0.529$
HT-Ag ₂ Te [44]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.66433$
RT-Ag ₈ GeSe ₆ [49]	Орторомбическая, $Pmn2_1$, $a = 0.7823$, $b = 0.7712$, $c = 1.0885$
HT-Ag ₈ GeSe ₆ [50]	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 1.099$
RT-Ag ₈ GeTe ₆ [51, 52]	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 1.1563$

нокристаллов с заданными составом, структурой и свойствами.

Для получения новых сложных фаз переменного состава на основе халькогенидов серебра с p^2 -элементами необходимы надежные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих четверных систем, особенно по их стабильным концентрационным плоскостям $2Ag_2X + BX'_2 \leftrightarrow 2Ag_2X' - BX_2$ (I) и $Ag_2X - BX_2 - B'X'_2$ (II) (B, B' = Si, Ge, Sn; X, X' = S, Se, Te). Ранее в ряде работ нами представлены результаты исследования конкретных систем указанных типов [31–40].

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий во взаимной системе $6Ag_2Se + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeSe_6$ (A), которая является фрагментом систем типа I.

Исходные соединения и граничные бинарные составляющие системы A исследованы в ряде работ.

Кристаллографические данные исходных соединений системы A приведены в табл. 1.

Селенид серебра Ag₂Se плавится конгруэнтно при 1170 К и претерпевает полиморфное превращение при 401 К [41]. Низкотемпературная модификация имеет ромбическую, а высокотемпературная – кубическую структуру [42, 43]. Соединение Ag₂Te также плавится с открытым максимумом при 1233 К и имеет полиморфные переходы при 1075 и 418 К [41]. Низкотемпературная модификация имеет моноклинную, а промежуточная и высокотемпературная – кубическую структуру [44–46]. Соединение Ag₈GeSe₆ плавится конгруэнтно при

1178 К и претерпевает полиморфный переход при 321 К [47, 48]. Низкотемпературная модификация Ag₈GeSe₆ кристаллизуется в орторомбической [47–49], а высокотемпературная – в кубической решетке [50]. Соединение Ag₈GeTe₆ плавится с разложением по перитектической реакции при 918 К [40] и кристаллизуется в кубической сингонии [51, 52].

Система Ag₂Se–Ag₂Te [53, 54] квазибинарная и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений. На кривых ликвидуса и солидуса имеется точка минимума с координатами 37 мол. % Ag₂Te и 1108 К. В субсолидусной части системы происходит сложное взаимодействие, связанное с полиморфизмом исходных соединений. Фазовая диаграмма системы Ag₂Se–GeSe₂ относится к дистектическому типу. Тройное соединение Ag₈GeSe₆ образует эвтектики с обоими бинарными соединениями [47]. Система Ag₂Te–Ag₈GeTe₆ стабильна ниже солидуса, но в целом неквазибинарна в силу перитектического характера плавления Ag₈GeTe₆ [51].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования фазовых равновесий в системе A были синтезированы бинарные (Ag₂Se, Ag₂Te) и тройные (Ag₈GeSe₆ и Ag₈GeTe₆) соединения. Синтез проводили сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов фирмы Alfa Aesar высокой степени чистоты (не менее 99.99%) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) и запаян-

ных кварцевых ампулах при температурах на 30–50 К выше точки плавления соответствующего соединения. Для получения однородных Ag_2Se и Ag_2Te стехиометрического состава, согласно рекомендации [55], после синтеза выполнена закалка от температуры 1100 К в холодную воду.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенфазового анализа (РФА). В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены параметры кристаллических решеток, практически совпадающие с литературными данными (табл. 1).

Сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы А, которые для гомогенизации отжигали при 800 К в течение 500 ч и охлаждали в режиме выключенной печи. Ряд образцов после отжига закаливали вбрасыванием ампул в холодную воду.

Исследования образцов проводили методами ДТА (Netzsch 404 F1 Pegasus system) и РФА (порошковый дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Точность измерения температур тепловых эффектов составляла ± 2 К. Индексирование дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. Погрешности определения параметров кристаллических решеток указаны в соответствующей таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных данных и литературных сведений о граничных квазибинарных системах [47, 48, 51, 53, 54] позволила получить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий во взаимной системе А.

В тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз:

α – непрерывные твердые растворы между $\text{HT-Ag}_2\text{Se}$ и $\text{HT-Ag}_2\text{Te}$;

α' – твердые растворы на основе $\text{RT-Ag}_2\text{Se}$;

β , β' – твердые растворы на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ и $\text{RT-Ag}_2\text{Te}$;

γ – твердые растворы на основе $\text{RT-Ag}_8\text{GeSe}_6$;

δ – непрерывные твердые растворы между $\text{HT-Ag}_8\text{GeSe}_6$ и Ag_8GeTe_6 .

Квазибинарная система Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы отожженных сплавов данной системы. Видно, что дифракционные картины сплавов, содержащих ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 , идентичны чистому Ag_8GeTe_6 и имеют вид, характерный для кубической сингонии.

Таблица 2. Данные ДТА для сплавов системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6

Состав, мол. % Ag_8GeTe_6	Термический эффект, К
Ag_8GeSe_6	323; 1178
10	319; 1147–1163
20	1118–1140
30	1090–1170
40	1070–1095
50	1040–1070
60	1025–1051
70	995–1028
80	972–1000
90	940–962
100	918; 932

С изменением состава наблюдается некоторое смещение линий отражения, что связано с изменением периода решетки при замещении атомов Te на Se . Дифракционная картина сплава состава 5 мол. % Ag_8GeTe_6 идентична чистому Ag_8GeSe_6 , а дифрактограммы образцов состава 10, 20 и 30 мол. % Ag_8GeTe_6 состоят из совокупности линий отражения кубической фазы на основе Ag_8GeTe_6 и $\text{RT-Ag}_8\text{GeSe}_6$.

С использованием значений температур или температурных интервалов термических эффектов на кривых ДТА нагревания (табл. 2) нами построена T – x -диаграмма системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 (рис. 2).

Видно, что данная система неквазибинарная в силу перитектического характера образования Ag_8GeTe_6 , однако ниже солидуса она стабильна и образует непрерывный ряд твердых растворов (δ -фаза) между Ag_8GeTe_6 и $\text{HT-Ag}_8\text{GeSe}_6$ (рис. 2). На T – x -диаграмме вблизи Ag_8GeTe_6 отмечена узкая область первичной кристаллизации β -фазы на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ и трехфазная область $L + \beta + \delta$. Образование твердых растворов сопровождается понижением температуры полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 (323 К). На кривых ДТА сплавов состава ≥ 30 мол. % Ag_8GeTe_6 термические эффекты, относящиеся к этому переходу, не обнаружены. Это свидетельствует о том, что для указанных сплавов температура данного перехода находится в области ниже комнатной.

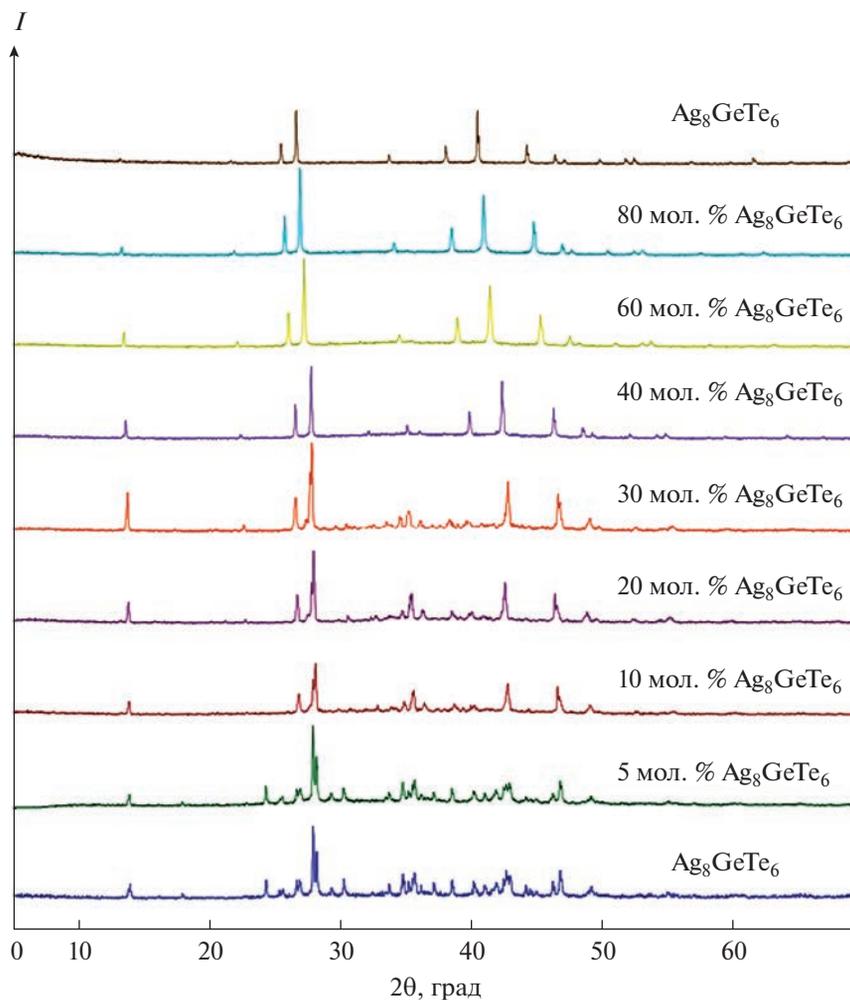


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeTe}_6$.

Порошковые дифрактограммы исходных соединений и твердых растворов были индцированы с помощью программы Toras V3.0 (табл. 3). Сравнительный анализ кристаллографических данных показал, что в области ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 твердые растворы при комнатной температуре имеют кубическую структуру. В то же время все закаленные от 800 К образцы также кристаллизуются в кубической решетке. Концентрационная зависимость периода кубической решетки твердых растворов подчиняется правилу Vegarda.

Диаграмма твердофазных равновесий

На рис. 3 представлена фазовая диаграмма взаимной системы А при 300 К, из которой видно, что взаимодействие твердых растворов на основе Ag_8GeTe_6 (δ), а также низкотемпературных модификаций соединений Ag_2Se (α'), Ag_2Te (β') и Ag_8GeSe_6 (γ) приводит к образованию в данной системе широких двухфазных полей $\alpha' + \gamma$ и $\beta' + \delta$, раз-

граниченных трехфазными областями $\alpha' + \gamma + \delta$ и $\alpha' + \beta' + \delta$. Двухфазные области $\alpha' + \beta'$ и $\gamma + \delta$ имеют вид узких полос вдоль соответствующих граничных квазибинарных систем. Все вышеуказанные фазовые области подтверждены рентгенографически. В качестве примеров на рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов из ряда гетерогенных областей (рис. 3, точки 1–4). Видно, что дифракционные картины всех образцов находятся в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий.

Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса (рис. 5) состоит из трех полей первичной кристаллизации. Наиболее протяженное поле 1 относится к кристаллизации α -фазы. Область 2 отвечает первичной кристаллизации δ -фазы. В узкой области составов, прилегающих к

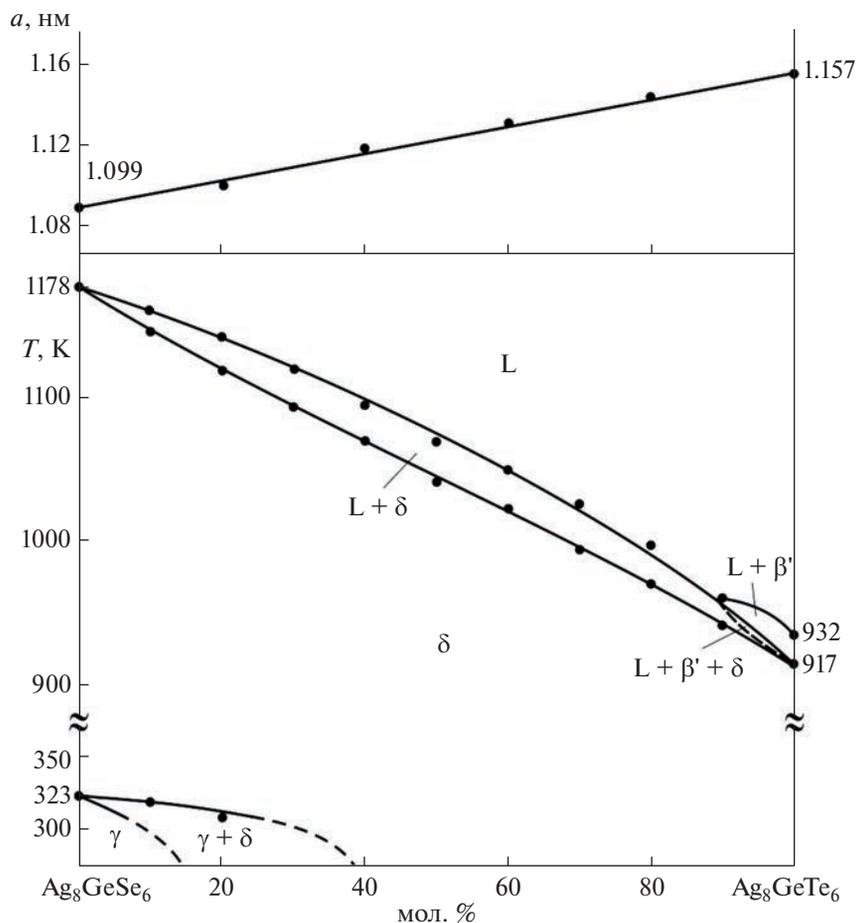


Рис. 2. T - x -фазовая диаграмма системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 и концентрационная зависимость периода решетки твердых растворов.

Таблица 3. Кристаллографические данные сплавов системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6

Состав, мол. % Ag_8GeTe_6	Сингония, пр. гр, параметры решетки, нм	
	комнатная температура	закалка от 800 К
Ag_8GeSe_6	Орторомбическая, $Pna2_1$, $a = 0.7841(2)$; $b = 0.7732(2)$; $c = 1.0911(3)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.0989(3)$
20	Двухфазный, $\gamma + \delta$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1105(4)$
40	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1205(3)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1211(4)$
60	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1327(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1335(4)$
80	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1452(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1456(4)$
Ag_8GeTe_6	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1567(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1572(4)$

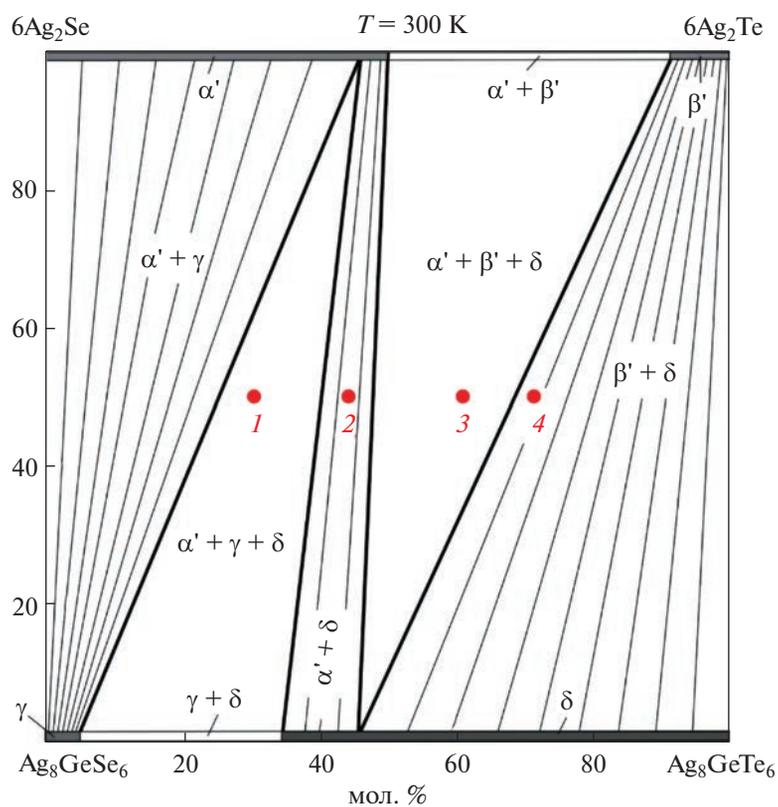


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий системы $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ при 300 К.

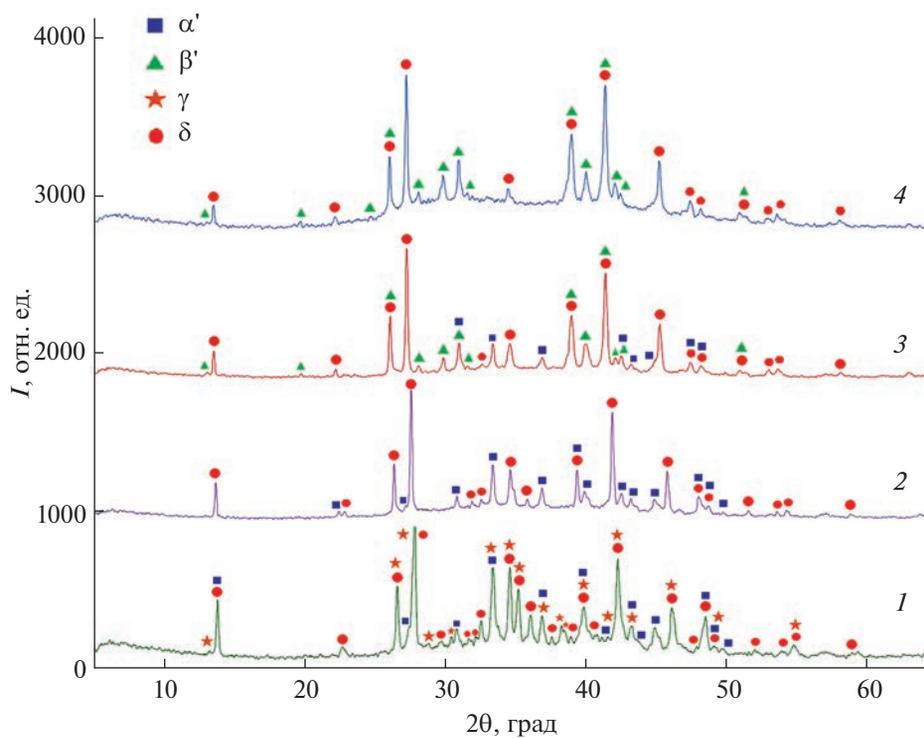


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–4, указанных на рис. 3.

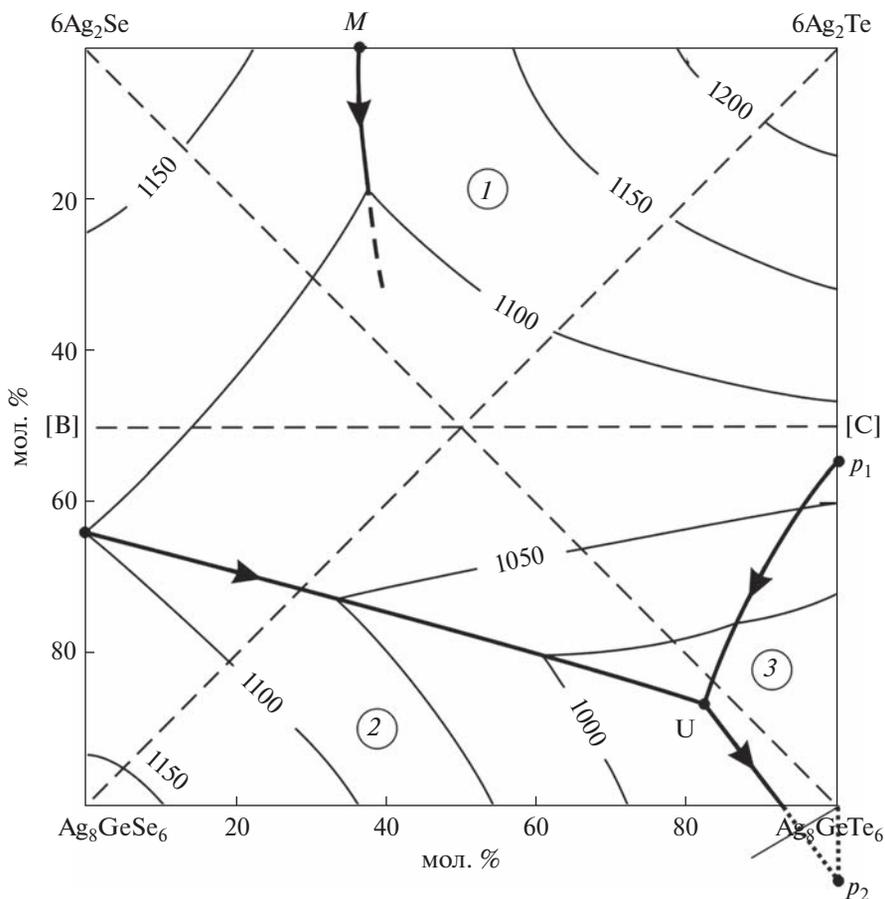
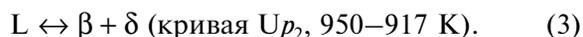
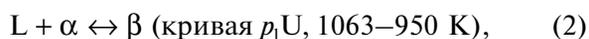


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α ; 2 – δ ; 3 – β . Пунктирные прямые – рассмотренные политермические разрезы.

углу Ag_8GeTe_6 концентрационного квадрата, из расплава первично кристаллизуется β -фаза (поле 3).

Указанные поля первичной кристаллизации разграничены кривыми следующих моновариантных равновесий:



Часть последней кривой (точечная линия) находится вне рамок концентрационного квадрата системы А, что связано с инконгруэнтным плавлением Ag_8GeTe_6 .

При 950 К в системе устанавливается невариантное переходное равновесие:



Для наглядной демонстрации процессов кристаллизации из расплава и фазовых превращений в субсолидусной области системы А построены

некоторые политермические разрезы фазовой диаграммы.

Политермические разрезы

Разрез $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--}6\text{Ag}_2\text{Te}$ (рис. 6) проходит через поля первичной кристаллизации α - и δ - фаз. В точке пересечения кривых ликвидуса (~70 мол. % Ag_8GeSe_6 , 1050 К) из расплава кристаллизуется эвтектическая смесь $\alpha + \delta$. Ниже кривых ликвидуса этот моновариантный процесс протекает в широком интервале составов (20–98 мол. % Ag_8GeSe_6), что приводит к образованию на T - x -диаграмме трехфазной области $L + \alpha + \delta$. В интервале составов 30–98 мол. % Ag_8GeSe_6 кристаллизация завершается по этой реакции и образуется двухфазная смесь $\alpha + \delta$. В области составов 0–20 мол. % Ag_8GeSe_6 после первичной кристаллизации α -фазы протекает моновариантная реакция $L + \alpha \leftrightarrow \beta$.

Горизонталь при 950 К отвечает невариантной переходной реакции (4). При составе 20 мол. %

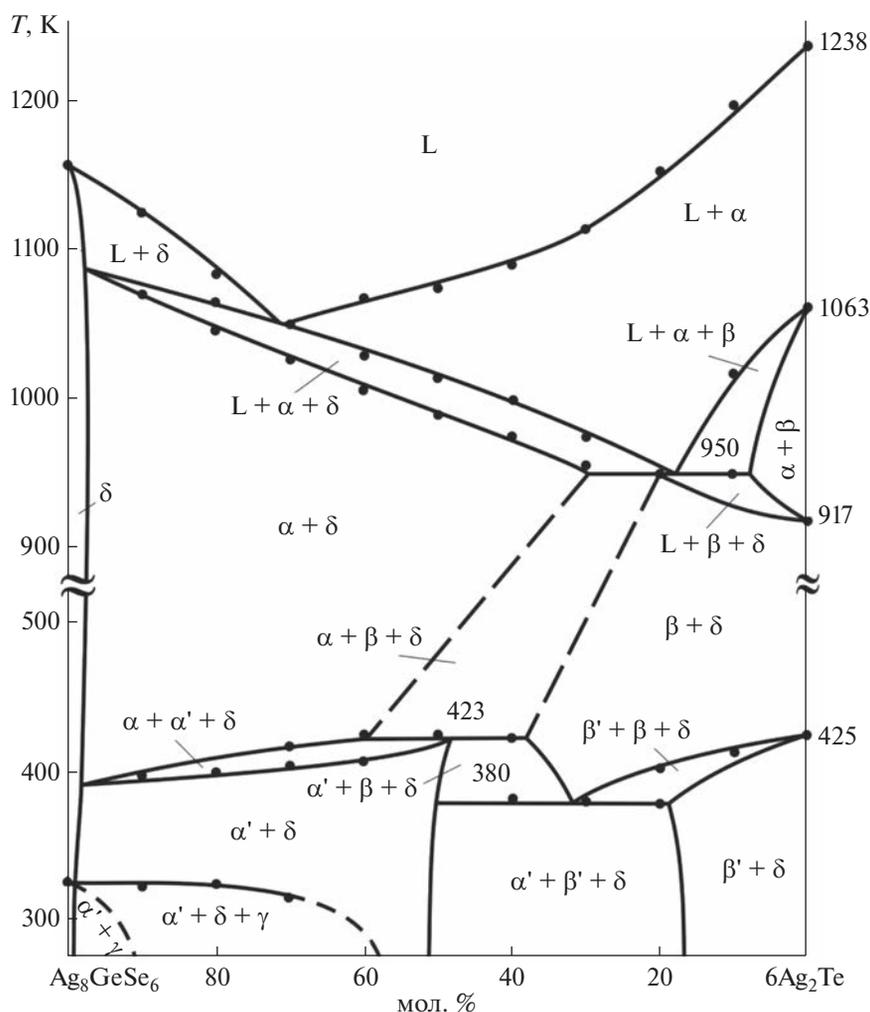


Рис. 6. Политермический разрез Ag_8GeSe_6 – $6\text{Ag}_2\text{Te}$ фазовой диаграммы системы А.

Ag_8GeSe_6 эта реакция завершается образованием двухфазной смеси $\beta + \delta$. В интервалах составов ~8–20 и 20–30 мол. % Ag_8GeSe_6 переходная реакция завершается с избытком одной из исходных фаз (L или α), что приводит к образованию трехфазных полей $L + \beta + \delta$ и $\alpha + \beta + \delta$.

При интерпретации данных ДТА в субсолидусной части этого и последующих политермических сечений приняты во внимание литературные данные [51] по фазовым равновесиям в системе Ag_2Se – Ag_2Te .

В субсолидусе T – x -диаграммы протекает ряд нон- и моновариантных процессов, связанных с полиморфизмом соединений Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_8GeSe_6 и образованием твердых растворов на основе их различных кристаллических модификаций. Образование твердых растворов на основе двух мо-

дификаций Ag_2Se (α и α') сопровождается повышением температуры фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ от 397 до 423 К, при которой протекает невариантная перитектоидная реакция $\alpha + \beta \leftrightarrow \alpha' + \delta$. При образовании β - и β' - фаз на основе промежуточной и низкотемпературной модификаций Ag_2Te температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \beta'$ понижается от 425 до 380 К, при которой в интервале составов ~20–50 мол. % Ag_8GeSe_6 протекает эвтектоидная реакция $\beta \leftrightarrow \alpha' + \beta' + \delta$. Понижается также температура полиморфного превращения Ag_8GeSe_6 (323 К), и в сплавах состава <60 мол. % Ag_8GeSe_6 этот переход происходит ниже комнатной температуры.

Разрез $6\text{Ag}_2\text{Se}$ – Ag_8GeTe_6 (рис. 7). Ликвидус состоит из двух кривых. В области составов 0–85 мол. % Ag_8GeTe_6 из расплава первично кри-

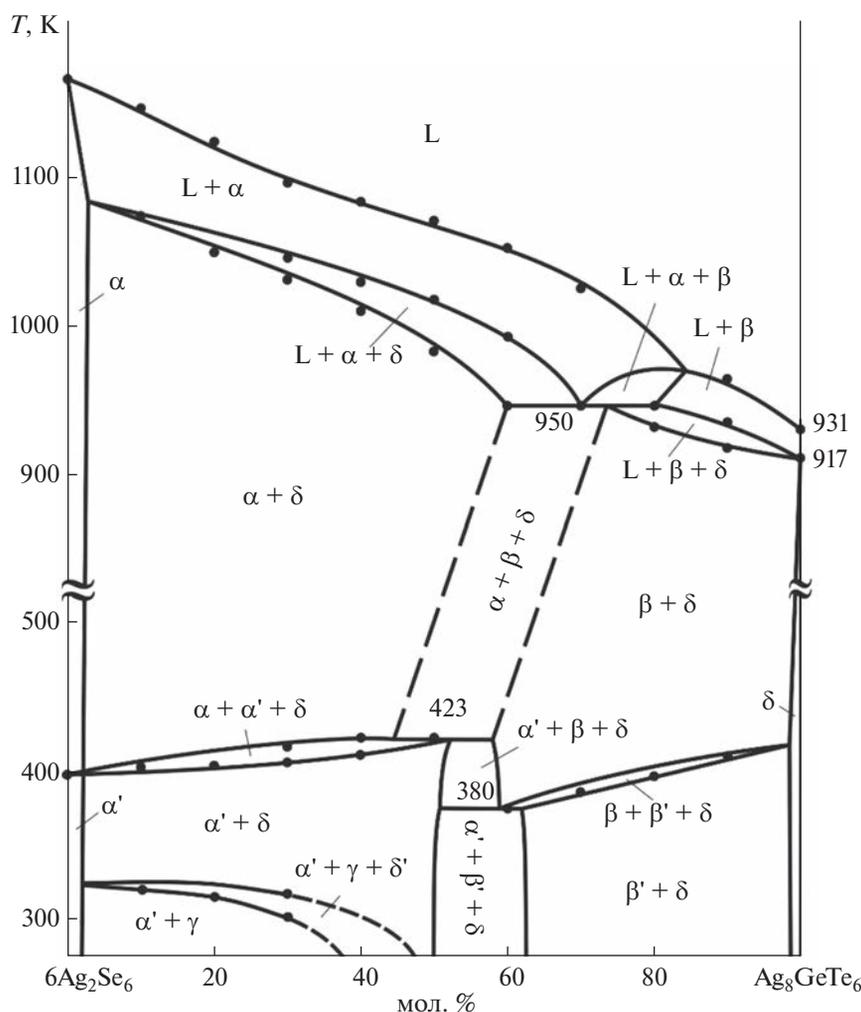


Рис. 7. Политермический разрез $6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ фазовой диаграммы системы А.

стализуется α -фаза, а в области, более богатой Ag_8GeTe_6 , – β -фаза. Ниже ликвидуса в области составов 3–70 мол. % Ag_8GeTe_6 протекает моновариантная эвтектическая реакция (1), в области 70–85 мол. % Ag_8GeTe_6 – перитектоидная реакция (2), а в области >80 мол. % Ag_8GeTe_6 – эвтектическая реакция (3). В ходе этих реакций на T - x -диаграмме формируются трехфазные поля $L + \alpha + \delta$, $L + \alpha + \beta$ и $L + \beta + \delta$. Другие равновесия, нашедшие отражение на T - x -диаграмме данного разреза, качественно аналогичны разрезу $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-6\text{Ag}_2\text{Te}$ (рис. 6).

Разрез [В]–[С] (рис. 8). Здесь [В] и [С] – сплавы систем $6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ и $6\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ с эквимольными соотношениями компонентов (рис. 5). Этот разрез полностью находится в области первичной кристаллизации α -фазы. Характер фазо-

вых равновесий ниже ликвидуса качественно аналогичен рис. 7 и подробно описан выше.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 1000 К

Это сечение (рис. 9) объемной T - x - u -диаграммы рассматриваемой взаимной системы построено нами на основе проекции поверхности ликвидуса и вышеописанных политермических разрезов. Кривые ab , bc и cd – изотермы при 1000 К на поверхностях ликвидуса δ -, α - и β -фаз (рис. 5). Они разграничивают область расплава L с двухфазными полями $L + \delta$, $L + \alpha$ и $L + \beta$ соответственно. Эти поля, а также двухфазные области $\alpha + \delta$ и $\alpha + \beta$ разграничены элементарными треугольниками $L + \alpha + \delta$ и $L + \alpha + \beta$ (рис. 9).

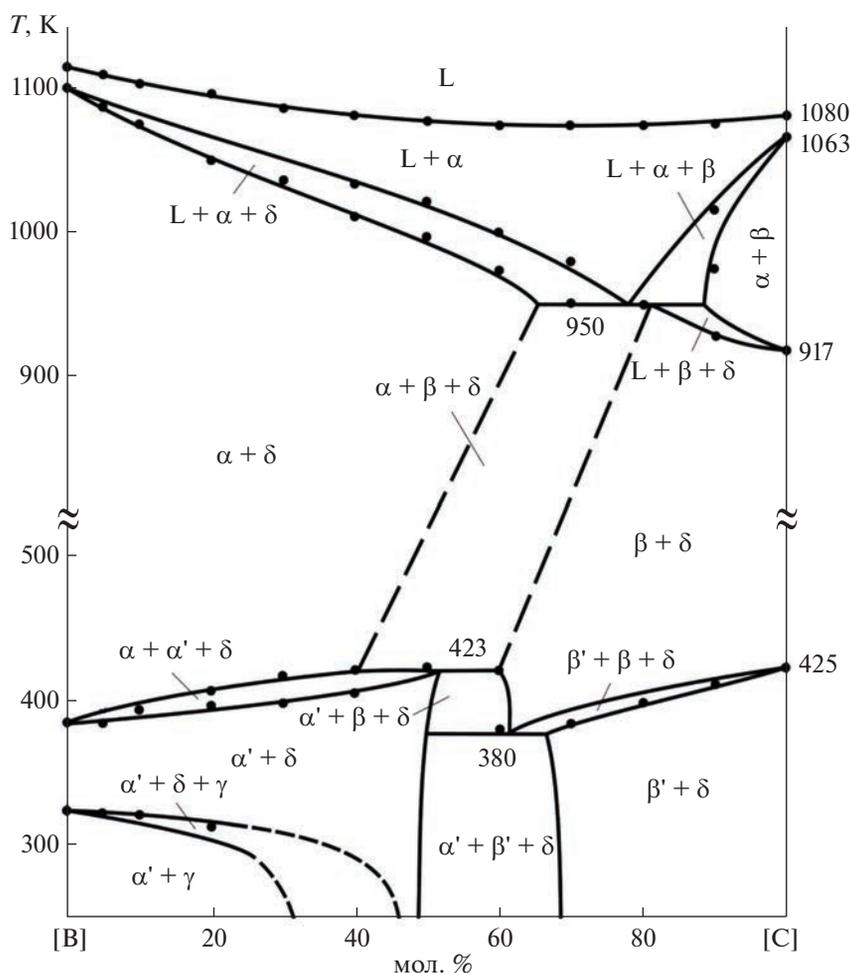


Рис. 8. Политермический разрез [B]–[C] фазовой диаграммы системы А.

Сопоставление рассмотренных выше политермических и изотермических сечений фазовой диаграммы системы А друг с другом, а также с проекцией поверхности ликвидуса (рис. 5) и диаграммой твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 3) показывает их взаимосогласованность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена полная картина фазовых равновесий во взаимной системе $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ (А), включающая T - x -диаграмму граничной системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 , некоторые поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса. В системе Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 выявлен непрерывный ряд твердых растворов между Ag_8GeTe_6 и НТ- Ag_8GeSe_6 (δ -фаза). Образование твердых рас-

творов сопровождается понижением температуры полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 , что приводит к стабилизации ионопроводящей кубической фазы при комнатной температуре и ниже.

Установлено, что система А является обратимо-взаимной, ликвидус состоит из трех поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации α -, β - и δ -фаз. Твердофазные равновесия в системе А имеют сложный характер, что связано с полиморфизмом исходных соединений и твердых растворов на их основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

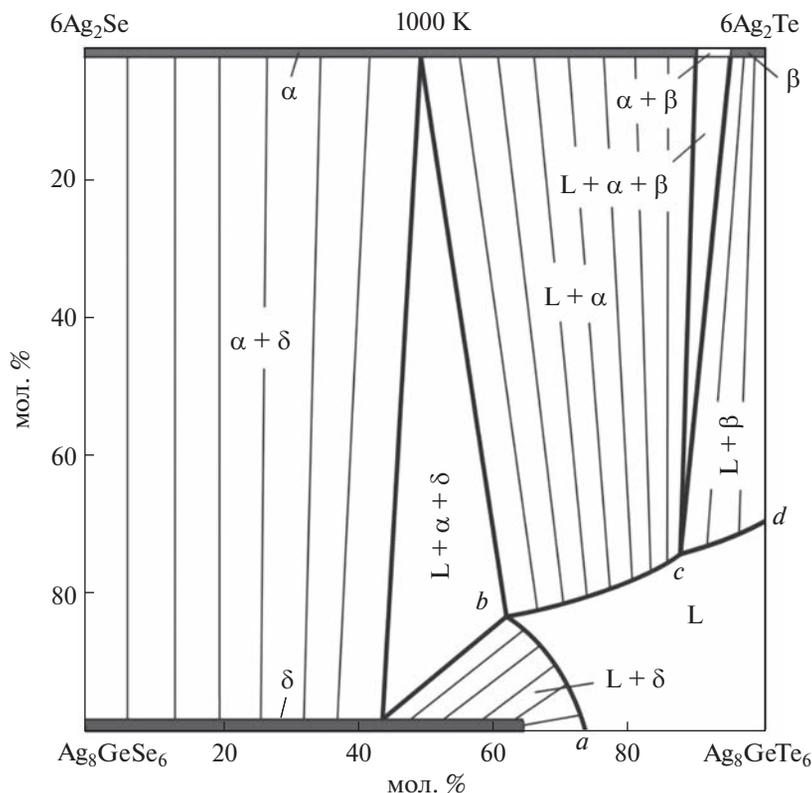


Рис. 9. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы А при 1000 К.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. Springer, 2016. 461 p.
- Chalcogenides: Advances in Research and Applications / Ed. Woodrow P. Nova, 2018. 111 p.
- Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond / Ed. Liu X. et al. Elsevier, 2019. 385 p.
- Scheer R., Schock H.-W. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 2011. 384 p.
- Alonso-Vante N. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Springer, 2018. 226 p.
- Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
- Nieves L.M., Mossburg K., Hsu J.C. et al. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 19306. <https://doi.org/10.1039/D0NR03872E>
- Nasonova D.I., Sobolev A.V., Presniakov I.A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>
- Amrillah T., Prasetyo A., Supandi A.R. et al. // *Mater. Horiz.* 2023. V. 10. P. 313. <https://doi.org/10.1039/D2MH00983H>
- Akhil S., Balakrishna R.G. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 39. P. 13176. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04333>
- Tee S.Y., Ponsford D., Lay C.L. et al. // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 36. P. 2204624. <https://doi.org/10.1002/advs.202204624>
- Fu H. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 414. <https://doi.org/10.1039/C7TC04952H>
- Lin S., Li W., Pei Y. // *Mater. Today*. 2021. V. 48. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
- Fujikane M., Kurosaki K., Muta H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 396. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.038>
- Jiang Q., Li S., Luo Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. P. 54653. <https://doi.org/10.1021/acami.0c15877>
- Fan Y., Wang G., Wang R. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 822. P. 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
- Semkiv H., Ilchuk N., Kashuba A. // *Low Temp. Phys.* 2022. V. 48. P. 12. <https://doi.org/10.1063/10.0008957>
- Yeh L.-Y., Cheng K.-W. // *Catal.* 2021. V. 11. P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal11030363>
- Yang C., Xia Y., Xu L. et al. // *J. Chem. Eng.* 2021. V. 426. P. 131752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131752>

20. *Tong Y., Huang W., Tan X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 55780.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.2c17532>
21. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. Т. 1. 616 с.
22. *Li L., Liu Y., Dai J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 5806.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00810K>
23. *Sardarly R.M., Ashirov G.M., Mashadiyeva L.F. et al.* // Mod. Phys. Lett. B. 2023.
<https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
24. *Studeniyak I.P., Pogodin A.I., Studeniyak V.I. et al.* // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115183.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
25. *Lin Y., Fang S., Su D. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
26. *Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 4833.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
27. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. CRC Press, 2019. 236 p.
28. *Saka H.* Introduction To Phase Diagrams In Materials Science And Engineering. World Scientific Publishing Company, 2020. 188.
29. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
30. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1704.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
31. *Машадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.
32. *Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Машадиева Л.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1607.
33. *Алвердиев И.Дж., Багери С.М., Алиева З.М. и др.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 886.
34. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
35. *Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>
36. *Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Mashadiyeva L.F. et al.* // Azerb. Chem. J. 2017. P. 30.
37. *Алиева З.М., Багери С.М., Алвердиев И.Дж. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1063.
38. *Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Юсубов Ю.А. и др.* // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 224.
39. *Alverdiyev I.J.* // Azerb. Chem. J. 2019. P. 70.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2019-4-70-75>
40. *Ashirov G.M.* // Azerb. Chem. J. 2022. P. 89.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-89-93>
41. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohi, 1990. V. 3. 3589 p.
42. *Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J.* // Solid State Ion. 1988. V. 28. P. 1332.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90382-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90382-7)
43. *Wieggers G.A.* // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 1882.
44. *Schneider J., Schulz H.* // Z. Kristallogr. 1993. V. 203. P. 1.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1993.203.Part-1.1>
45. *Van Der Lee A., De Boer J.L.* // Acta Crystallogr. C. 1993. V. 49. P. 1444.
46. *Frueh A.J.* // Am. Mineral. 1961. V. 46. P. 654.
47. *Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J.J.* // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90445-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90445-X)
48. *Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Ибрагимова Ф.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 1232.
49. *Carré D., Fichet O.R., Flahaut J.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1980. V. 36. P. 245.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880003032>
50. *Gorochov O.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. P. 2263.
51. *Ferhat A., Fichet O.R., Rivet J.* // J. Alloys Compd. 1991. V. 177. P. 337.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90087-C](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90087-C)
52. *Rysanek N., Laruelle P., Katty A.* // Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 1976. V. 32. P. 692.
53. *Aramov N., Odin I., Mladenova B.Z.* // Thermochem. Acta. 1977. V. 20. P. 107.
54. *Hofmann A.M.* Silver-Selenium-Tellurium // Ternary Alloys. VCH. 1998. V. 2. P. 567.
55. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3-13

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ SiC С ОКСИДНОЙ
КОМПОЗИЦИЕЙ $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$

© 2023 г. М. Г. Фролова^{a,*}, А. С. Лысенков^a, С. Н. Перевислов^b, Н. В. Петракова^a, К. А. Ким^a,
М. А. Севостьянов^a, А. Ю. Иванников^a, М. Д. Мельников^{a,c}, Ю. Ф. Каргин^a

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т., 49, Москва, 119334 Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125048 Россия

*e-mail: frolovamarianna@bk.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 15.04.2023 г.

Методом контактного взаимодействия в интервале температур 1000–1860°C изучена специфика взаимодействия SiC с оксидной композицией $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$. В ходе эксперимента по данным фоторегистрации в режиме реального времени изменения размеров и формы образца $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$ на керамической подложке SiC установлено, что в интервале температур 1720–1860°C происходит взаимодействие композиции $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$ с подложкой из карбида кремния, которое сопровождается ее расплавлением и проникновением (пропиткой) в подложку. Выполнен рентгенофазовый анализ области взаимодействия оксидной композиции с SiC непосредственно на подложке и поверхностного слоя глубиной <1 мм (отделенного скалыванием). Установлено, что в области контакта помимо фаз 6H-SiC, Si и Al_2O_3 , $t-ZrO_2$, являющихся соответственно исходными компонентами подложки и оксидной композиции, образуются ZrC, $Al_2Y_4O_9$, $Al_{3,21}Si_{0,47}$ вследствие окислительно-восстановительных реакций с участием оксидного расплава.

Ключевые слова: SiC, карбид кремния, керамика, взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044457X23600172, **EDN:** MLBTKF

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида кремния является распространенным материалом для применения в различных отраслях промышленности благодаря ее стабильности при высоких температурах, стойкости к разрушению под действием агрессивных химикатов и истирающим воздействиям [1, 2]. Эти важные свойства позволяют рекомендовать данный вид материалов для применения в авиакосмической, автомобильной, химической и многих других областях для изготовления разнообразных видов изделий и конструкций [3–9].

Ввиду преимущественно ковалентного типа связи Si–C спекание карбидокремниевой керамики, как правило, проводят при высоких температурах (до 2200°C) методом твердофазного спекания (sintered silicon carbide, S-SiC) либо с участием спекающих добавок – жидкофазное спекание (liquid phase – sintered silicon carbide, LPS-SiC). При LPS-SiC происходит образование жидкой фазы, что способствует интенсификации спекания по сравнению с S-SiC. Как следствие, температура спекания может быть снижена до 1800°C и ниже, если состав добавок близок к эвтектическому [10–15].

Спекание керамики с образованием жидкой фазы оказывает существенное влияние на структуру, фазовый состав и, следовательно, на свойства материала. Свойства керамики LPS-SiC были изучены многими авторами. В качестве добавок, интенсифицирующих спекание предпочтительны соединения Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, ZrO_2 , CaO, Er_2O_3 , AlN и их различные сочетания [16–26]. В результате жидкофазного спекания происходит совокупность различных физико-химических процессов, обуславливающих специфическую структуру материалов, которая представляет собой зерна SiC и межзеренную фазу, кристаллизующуюся при охлаждении [27–31].

Достаточно широко изучено взаимодействие карбида кремния со спекающими добавками оксидов, такими как Al_2O_3 , Y_2O_3 или их комбинациями – $Al_2O_3-Y_2O_3$ [32–41]. Сведения об использовании ряда многокомпонентных спекающих добавок (как правило, трехкомпонентных, в частности $Al_2O_3-CaO-Y_2O_3$, $Al_2O_3-CaO-C$, $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, MgO-SiO₂, $Al_2O_3(MgO)-SiO_2-MgO$, MnO-TiO₂, CaO-B₂O₃-SiO₂, CaO-Al₂O₃-Y₂O₃, $Al_2O_3-ZrO_2 < MgO-Al_2O_3-$

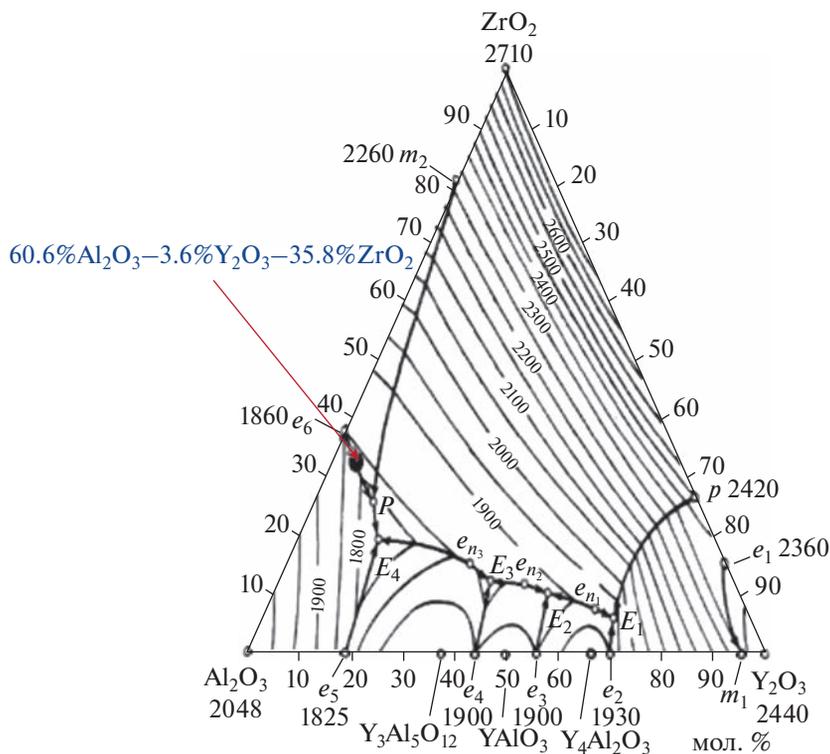


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 [46].

Y_2O_3) приведены в работах [29–42], однако их взаимодействие с карбидом кремния изучено недостаточно. Одной из таких является добавка в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

Цель настоящей работы – изучение специфики взаимодействия SiC с оксидной композицией Al_2O_3 -($t + m$) ZrO_2 (Y_2O_3) в режиме реального времени методом непосредственного контактного взаимодействия в интервале температур от 1000 до 1860°C, а также исследование фазового состава продуктов взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки в виде заранее синтезированной добавки в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 . Оксидную композицию расчетного состава $60.6Al_2O_3$ - $3.6Y_2O_3$ - $35.8ZrO_2$ получали плазмохимическим методом из водных растворов нитратных солей – термическим разложением в плазме высокочастотного разряда капле раствора. Предполагаемая температура плавления этой композиции, согласно диаграмме состояния системы Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 , составляет 1860°C (рис. 1). Ранее указанную смесь в виде спекающей добавки не использовали, однако, по литературным данным, композит на основе глинозема с добавкой фаз моноклинного и тетрагонального циркония обладает высокими прочност-

ными и высокотемпературными характеристиками [42–47].

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированной композиции в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 выявил присутствие фаз ZrO_2 (смесь тетрагональной и моноклинной модификаций) и Al_2O_3 . Присутствие оксида иттрия идентифицировать не удалось (рис. 2). Это свидетельствует о том, что в результате плазмохимического синтеза произошла частичная стабилизация диоксида циркония оксидом иттрия. Таким образом, в данной работе изучена специфика взаимодействия SiC и оксидной композиции Al_2O_3 -($t + m$) ZrO_2 (Y_2O_3).

СЭМ-изображение морфологии частиц порошков композиции в системе Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 представлено на рис. 3. Видно, что синтезированный порошок представлен наночастицами с отдельными агломератами округлой формы, характерными для плазмохимического метода.

Специфику взаимодействия SiC и оксидной композиции Al_2O_3 -($t + m$) ZrO_2 (Y_2O_3) изучали в интервале температур 1000–1860°C методом непосредственного контактного взаимодействия. Для проведения экспериментов использовали плоские полированные пластины керамики карбида кремния, полученные методом реакционного спекания. Образец карбида кремния состоит из смеси модификаций β - и α -SiC, выявлено также присутствие фазы кремния, поскольку керамика по-

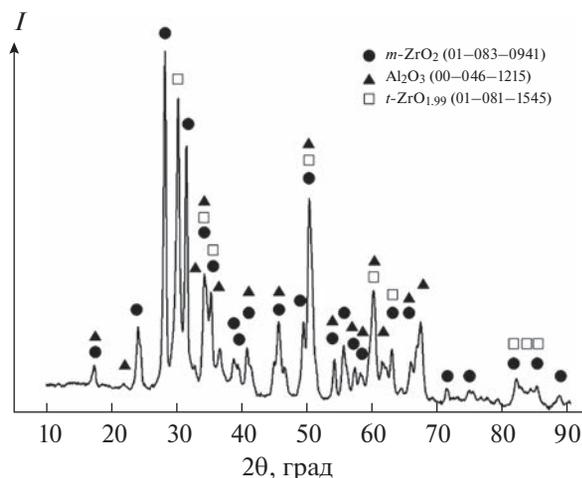


Рис. 2. Дифрактограмма порошка композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, полученного плазмохимическим синтезом.

лучена методом реакционного спекания. Пористость реакционно-спекенной карбидокремневой пластины 5%, плотность 3.08 г/см^3 . Образец оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ формировали сухим прессованием в форме таблетки с диаметром 5 мм и высотой 3 мм, который помещали на поверхность керамического образца реакционноспекенного SiC ($10 \times 10 \times 3 \text{ мм}$) (рис. 4). Подложку SiC с размещенным образцом оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ помещали в графитовую печь Thermal Technology Inc. high temperature experts (модель HP20-3560-20).

Камеру печи вакуумировали и заполняли аргоном до атмосферного давления 1 атм. Печь нагревали со скоростью 10 град/мин до температуры полного расплавления образца оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ при постоянной продувке камеры печи аргоном. Изменение геометрической формы и размеров регистрировали с помощью фотокамеры и компьютера, изменение температуры – пирометром Raytek.

Фазовый состав образцов определяли при помощи дифрактометра XRD ДРОН-3 в CoK_α -излучении ($\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$, скорость сканирования $2\theta = 2 \text{ град/мин}$). Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD-2013. Морфологию частиц исходных порошков и микроструктурные особенности керамических образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Tescan Vega II SBU) с системой INCA VEGA для микрорентгеноспектрального анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены фотографии образца оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ на подложке SiC при нагревании до температуры 1860°C .

В ходе визуальных наблюдений за протеканием эксперимента, а также по изображениям на фотографиях установлено, что размягчение оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, сопровождаемое изменением геометрической формы, происходит при температуре $\sim 1720^\circ\text{C}$. При увеличении температуры выше 1750°C образуются

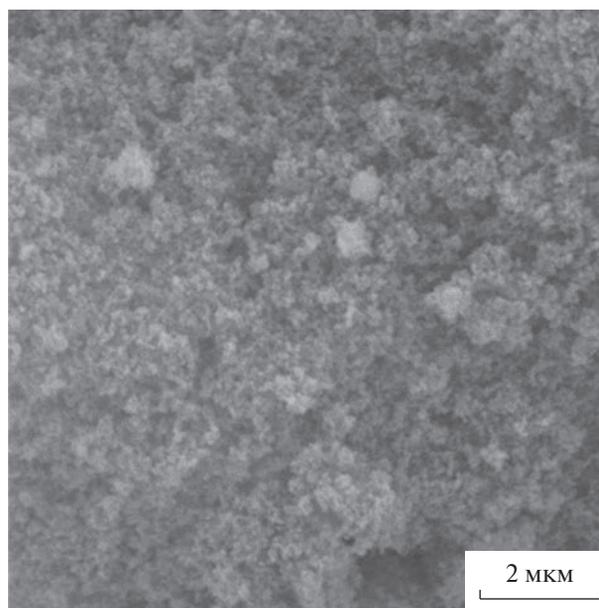


Рис. 3. СЭМ-изображение оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

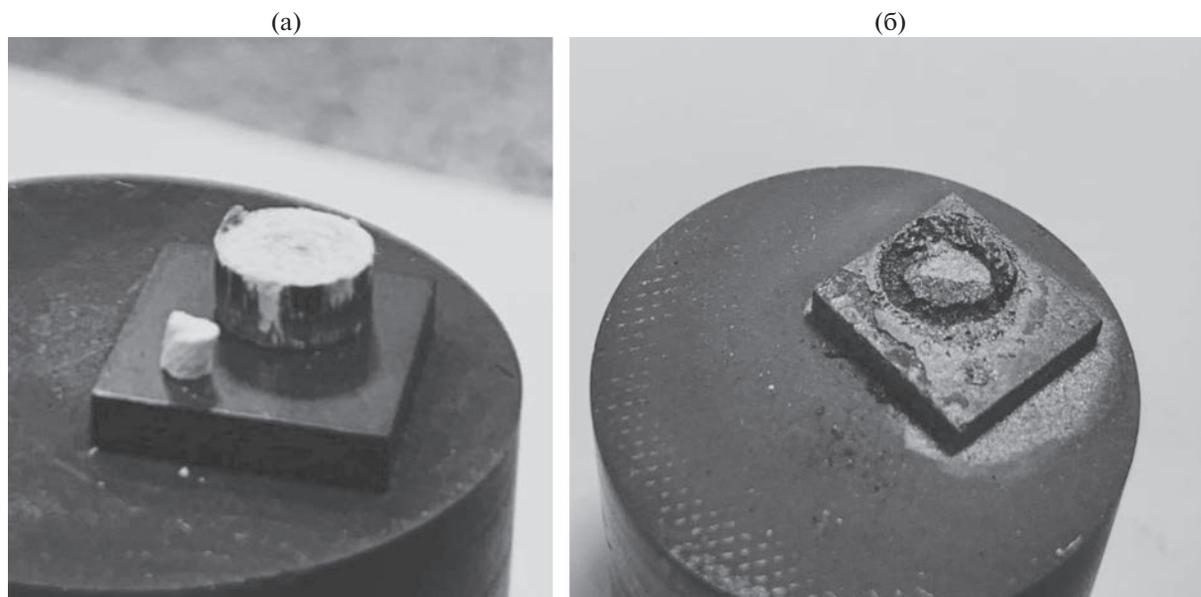


Рис. 4. Оксидная композиция $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ на подложке из SiC: а – до эксперимента, б – после эксперимента.

жидкая фаза, происходит ее растекание по поверхности карбида кремния и частичная пропитка области вокруг контакта оксидной композиции с подложкой (рис. 4б).

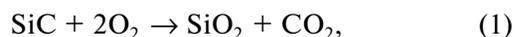
После проведения эксперимента по изучению взаимодействия реакционноспеченного SiC с оксидной композицией $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ поверхность керамических подложек исследовали с помощью СЭМ. На рис. 6 представлены микрофотографии участков поверхности образцов керамики в области контакта оксидной композиции с подложкой, на которых видно, что после взаимодействия поверхность является неоднородной – зерна (частицы) SiC (темные участки) окружены продуктами кристаллизации жидкой фазы (светлые области).

Фазовый состав области контакта карбида кремния с оксидной композицией $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ после плавления оксидной композиции изучали с помощью рентгенофазового анализа. По данным РФА керамических подложек SiC, в поверхностном слое регистрируются следующие основные фазы: ZrC, 6H-SiC, Si, Al_2O_3 (рис. 7).

С целью проведения более подробного рентгенофазового анализа область контакта оксидной композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и прилегающую область пропитки расплавом механически отделяли (откалыванием частичек в глубину до 1 мм) от подложки SiC и измельчали. Согласно РФА, в приготовленных порошках идентифицированы следующие фазы: 6H-SiC, Al_2O_3 , $t\text{-ZrO}_2$, ZrC, Si, $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ (рис. 8). Фазы 6H-SiC, Si и Al_2O_3 , $t\text{-ZrO}_2$ являются исходными компонентами

подложки и оксидной композиции соответственно. Очевидно, что наличие в области контакта образовавшихся продуктов ZrC, $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ обусловлено протеканием различных (последовательно-параллельных) окислительно-восстановительных реакций SiC с расплавом оксидной композиции сложного состава.

Известно, что карбид кремния окисляется при высоких температурах в атмосфере кислорода с образованием тонкой пленки диоксида кремния и оксидов углерода согласно следующим реакциям [16]:



В ряде работ по спеканию карбида кремния рассмотрены также возможные реакции образования различных соединений в результате взаимодействия с различными оксидными спекающими добавками. Например, в [34] в спеченных при 1950°C образцах карбидокремниевой керамики, содержащей 30 мас. % иттрий-алюминиевого граната (YAG), основными присутствующими фазами являются AlYO_3 и SiC, обнаружены также фазы оксикарида алюминия ($\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_2OC) в различных количествах со следами SiO_2 . В [47] исследованы фазовые взаимоотношения в тройной системе SiC– ZrO_2 –CaO и показано, что ZrO_2 реагирует с SiC и CaO с образованием ZrC и силиката кальция посредством серии твердофазных реакций. Таким образом, можно предположить, что обнаруженные в образцах после проведения эксперимента продукты реакции ZrC, $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ образуются при взаимодействии SiC с

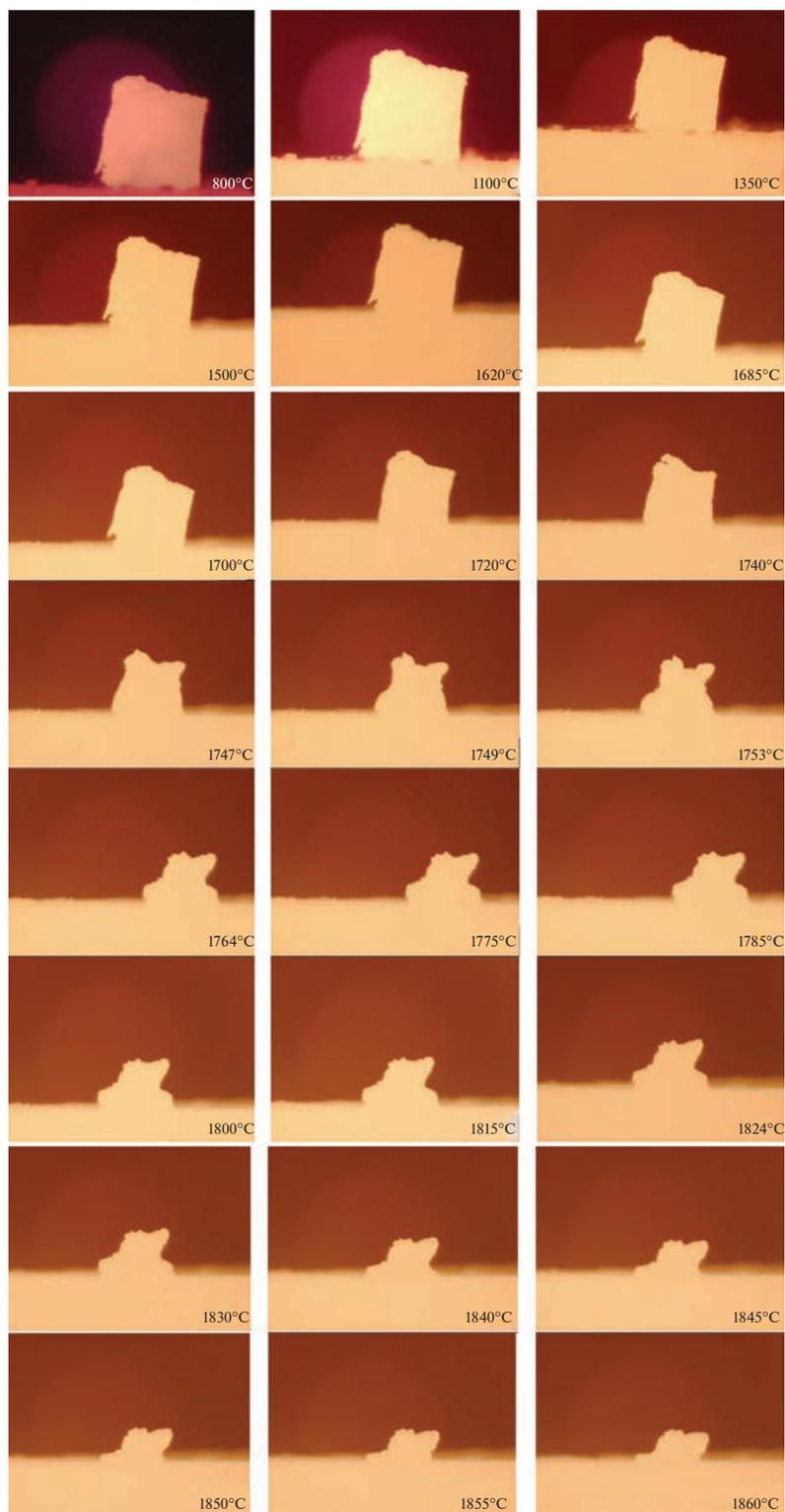
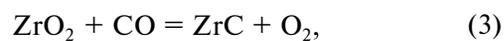


Рис. 5. Плавление оксидной композиции $Al_2O_3-(t + m)ZrO_2(Y_2O_3)$ на подложке SiC.

компонентами оксидной композиции $Al_2O_3-(t + m)ZrO_2(Y_2O_3)$, в том числе с учетом реакций (1) и (2), в результате следующих реакций:



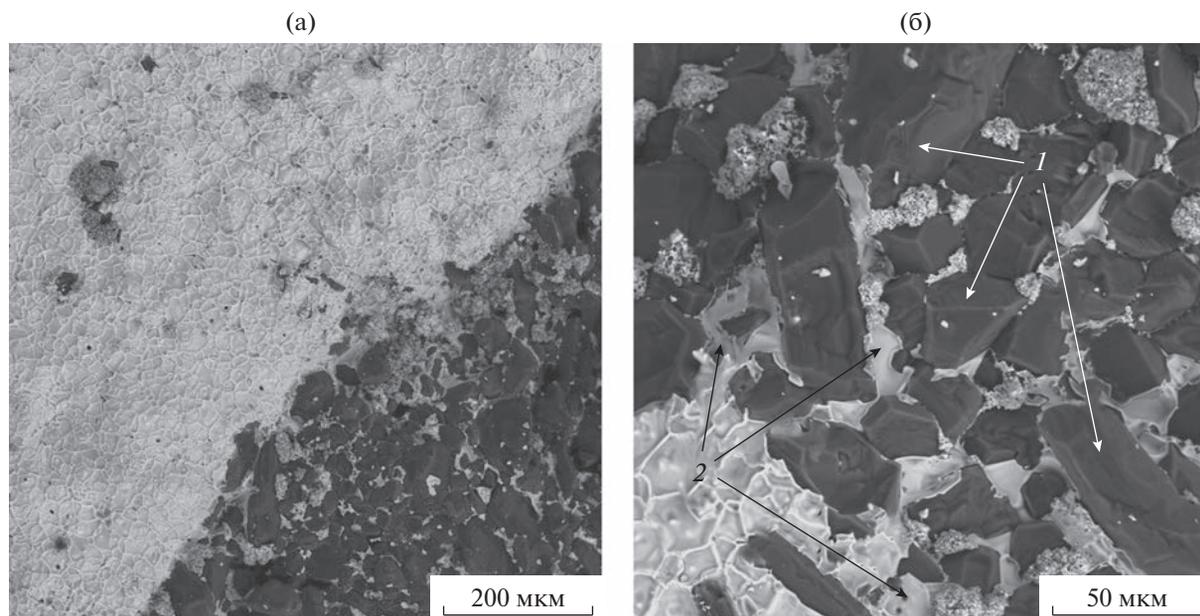
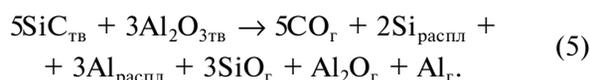


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности образца SiC (1) после взаимодействия со смесью оксидов Al_2O_3 и YSZ (2).



Присутствие фазы $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{90,47}$ согласуется с данными [28] об образовании расплавов металлических алюминия и кремния при взаимодействии Al_2O_3 с SiC по реакции (5) в атмосфере аргона (как и в нашем эксперименте). При этом металлический алюминий может также взаимодействовать с остаточным кремнием в исходной подложке SiC, полученного методом реакционного

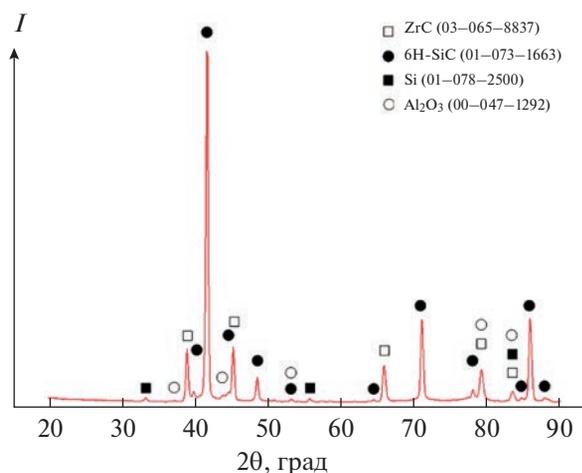


Рис. 7. Дифрактограмма поверхности подложки SiC после взаимодействия оксидной композиции с подложкой из карбида кремния.

спекания (рис. 6). Наличие в продуктах взаимодействия фазы $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ можно связать (учитывая отсутствие других соединений иттрия, в частности карбидов) с формированием оксида иттрия при взаимодействии $(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с SiC и CO по реакциям (3), (4) и его последующем взаимодействии с оксидом алюминия.

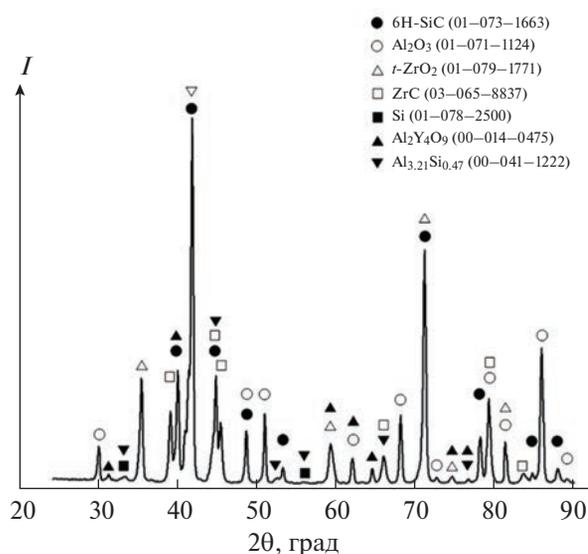


Рис. 8. Дифрактограмма порошка, полученного измельчением приповерхностной области взаимодействия композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-(t+m)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с подложкой SiC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие керамических образцов реакционно-связанного SiC с оксидной композицией $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$ изучено контактными методами в интервале температур 1000–1860°C в атмосфере аргона. В ходе эксперимента по данным визуальных наблюдений и фоторегистрации в режиме реального времени изменения размеров и формы образцов композиции $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$ на керамической подложке SiC установлено, что взаимодействие композиции с подложкой происходит в интервале температур 1720–1860°C и сопровождается ее полным расплавлением и проникновением (пропиткой) в подложку. При этом оксидная композиция $Al_2O_3-(t+m)ZrO_2(Y_2O_3)$ растекается по поверхности подложки из карбида кремния, частично пропитывает области вокруг контакта с подложкой и распределяется по границам зерен карбида кремния. Согласно РФА области взаимодействия оксидной композиции с SiC непосредственно на подложке и поверхностного слоя глубиной < 1 мм (отделенного скалыванием), в области контакта выявлены (помимо фаз 6H-SiC, Si и Al_2O_3 , $t-ZrO_2$, являющихся соответственно исходными компонентами подложки и оксидной композиции) продукты реакции ZrC, $Al_2Y_4O_9$, $Al_{3,21}Si_{0,47}$, образующиеся вследствие ряда окислительно-восстановительных реакций с участием оксидно-расплава и оксида углерода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование профинансировано стипендией Президента Российской Федерации № 472.2022.3 и выполнено в соответствии с государственным заданием № 075-01176-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Андрианов Н.Т. и др. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. Гузмана И.Я. М.: ООО Риф "Стройматериалы", 2012. 496 с.
3. Schwetz K.A. // Handbook of Ceramic Hard Materials. 2000. P. 683.
4. Фролова М.Г., Лысенков А.С., Титов Д.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1086. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080052>
5. Sadow S.E. Advances in Silicon Carbide. Processing and Applications. London: Artech House Inc., 2004. 435 p.
6. Katoh Y., Snead L.L., Szlufarska I. et al. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2012. V. 16. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.005>
7. Christin F. // Adv. Eng. Mater. 2002. V. 4. P. 903. <https://doi.org/10.1002/adem.200290001>
8. Ji S., Zhang Z., Wang F. // CES Transactions on Electrical Machines and Systems. 2017. V. 1. P. 254. <https://doi.org/10.23919/TEMS.2017.8086104>
9. Casady J.B., Johnson R.W. // Solid-State Electron. 1996. V. 39. P. 1409. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7)
10. Neher R., Herrmann M., Brandt K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.002>
11. Zhitnyuk S.V., Golovchenko I.A., Makarov N.A. et al. // Glass Ceram. 2013. V. 70. P. 247. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9554-1>
12. Abilev M., Zhilkashinova A., Pavlov A. et al. // Silicon. 2023. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02318-5>
13. Кхин Маунг Сое. Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. 110 с.
14. Житнюк С.В. // Тр. ВИАМ. 2019. № 3. С. 79.
15. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава. Дисс. ... канд. тех. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2014. 174 с.
16. Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 1039. <https://doi.org/10.1134/S0020168520090058>
17. Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D. et al. // Glass Ceram. 2019. V. 75. P. 400. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00094-6>
18. Perevislov S.N., Tomkovich M.V., Lysenkov A.S. // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 59. P. 522. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00265-6>
19. Перевислов С.Н., Чупов В.Д., Томкович М.В. // Вопросы материаловедения. 2011. № 1. С. 123.
20. Grande T., Sommerset H., Hagen E. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1047.
21. Перевислов С.Н. // Перспективные материалы. 2013. № 10. С. 47.
22. Noviyanto A., Yoon D.-H. // Curr. Appl. Phys. 2013. V. 1. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.07.027>
23. Tomkovich M.V., Perevislov S.N., Panteleev I.B. et al. // Refract. Ind. Ceram. 2020. V. 60. P. 445. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-9-31-41>
24. Фролова М.Г., Леонов А.В., Каргин Ю.Ф. и др. // Материаловедение. 2017. № 12. С. 32.
25. Zawrah M.F., Shaw L. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 721. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.07.017>
26. Fei Y., Song X., Du L. et al. // Ceram. Int., Part A. 2022. V. 19. P. 27324. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.326>
27. Baud S., Thévenot F., Pisch A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00067-5)

28. *Baud S., Thévenot F., Chatillon C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 9.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00068-7)
29. *Baud S., Thévenot F., Chatillon C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 19.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00069-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00069-9)
30. *Baud S., Thévenot F., Chatillon C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00070-5)
31. *Ihle J., Herrmann M., Adler J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 987.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.015>
32. *Ihle J., Herrmann M., Adler J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1005.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.017>
33. *Grande T., Sommerset H., Hagen E. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 4. P. 1047.
34. *Baud S., Thévenot F., Pisch A. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00067-5)
35. *Gadalla A., Almasry M., Kongkachuichay P.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 2585.
36. *Samanta A.K., Dharguupta K.K., Ghatak S.* // Ceram. Int. 2001. V. 27. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00050-X)
37. *Keppeler M., Reichert H.-G., Broadley J.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 521.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00163-5)
38. *Can A., Herrmann M., McLachlan D.S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 1707.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.253>
39. *Borrero-López O., Ortiz A.L., Guiberteau F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3351.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.190>
40. *Gomez E., Echeberria J., Iturriza I. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. V. 24. P. 2895.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.002>
41. *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Нагорнов И.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1274.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090202>
42. *Lyubushkin R.A., Sirota V.V., Ivanov O.N.* // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S1087659611060101>
43. *Ayash S., Alshoufi K., Soukieh M. et al.* // J. Fusion Energy. 2016. V. 35. P. 567.
<https://doi.org/10.1007/s10894-016-0071-4>
44. *Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 649.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.011>
45. *Dyatlova Ya., Ordanyan S.S., Osmakov A. et al.* // Adv. Sci. Technol. 2010. V. 65. P. 11.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.11>
46. *Lakiza S.N., Lopato L.M., Shevchenko A.V.* // Powder Metall. Met. Ceram. 1995. V. 33. P. 595.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА© 2023 г. С. Х. Батыгов^а, М. Н. Бреховских^{б, *}, Л. В. Моисеева^а,
В. В. Винокурова^б, Н. Ю. Кирикова^с, В. А. Кондратюк^с, В. Н. Махов^с^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия^сФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Синтезированы фторидные стекла системы $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (ZBLAN) с частичной степенью замещения фтора хлором, легированные трифторидом хрома. Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Наблюдаемый длинноволновый сдвиг полосы широкополосной люминесценции и полос поглощения Cr^{3+} во фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом соответствует ожидаемому поведению спектров люминесценции и поглощения Cr^{3+} при замещении ионов фтора ионами хлора, которое должно приводить к ослаблению силы кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} . При комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} при 888 и 908 нм сильно потушена вследствие термостимулированного безызлучательного перехода из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 .

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ион хрома, люминесценция, оптическое пропускание, температурное тушение

DOI: 10.31857/S0044457X23600603, EDN: MYQKRN

ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе фторидов тяжелых металлов нашли широкое применение в таких приоритетных направлениях, как лазерная техника (волоконные лазеры и усилители, планарные волноводы из фторидных стекол, легированных РЗЭ), сцинтилляторы, а также элементы ИК-оптики, включая пассивные волоконные световоды [1–4]. Их энергия фононов мала по сравнению с оксидными стеклами, что делает их удобными матрицами ИК-оптики для введения ионов РЗЭ и ионов переходных металлов в качестве активаторов [2]. Стекла, легированные d -элементами, представляют огромный интерес с точки зрения их оптических и спектроскопических свойств. Так, результаты наших исследований фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца, для создания красных люминофоров представлены в работах [5–8]. Среди ионов переходных металлов ион хрома привлекает большее внимание благодаря широкому и интенсивному спектру как поглощения, так и люминесценции. Ион Cr^{3+} с конфигурацией $3d^3$ является наиболее изучаемым активатором в оптических средах, т.к.

служит сенсibilизатором для лазерных материалов с ламповой накачкой вследствие широкого и сильного поглощения в видимой области и люминесценции в ближнем ИК-диапазоне [9]. В работе [10] установлено, что оксифторидные стекла, солегированные Cr^{3+}/Yb^{3+} , являются перспективными оптическими материалами, конвертирующими солнечное излучение посредством даун-конверсии и повышающими эффективность солнечных батарей на основе кристаллического кремния. Ионы Cr^{3+} имеют широкую полосу поглощения в видимой области, что способствует более эффективному преобразованию энергии солнечного спектра в энергию, необходимую для кремниевого солнечного элемента.

Ионы Cr^{3+} , имеющие сильное термическое тушение люминесценции, в сочетании с ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} , люминесценция которых почти не зависит от температуры, были успешно использованы для температурных измерений с высокой чувствительностью в оптическом окне биологических тканей. Термочувствительные люминофоры на основе Cr^{3+} удовлетворяли всем требованиям,

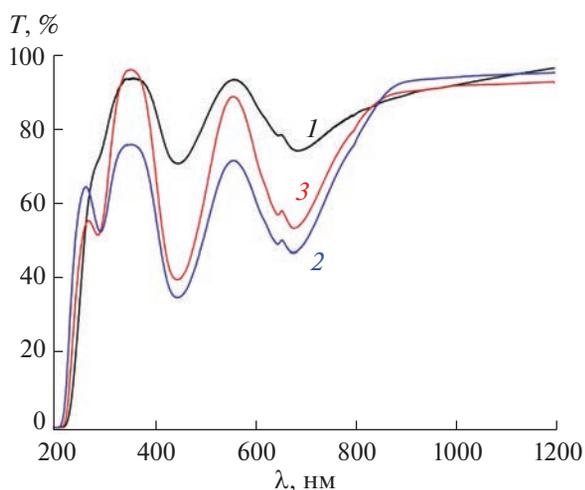


Рис. 1. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

предъявляемым к современным биотермометрам, т.е. допускали как возбуждение, так и излучение в биоокне оптического пропускания [11–14].

Ионы трехвалентного хрома в стеклообразной матрице занимают позиции с различной силой кристаллического поля и очень чувствительны к модификации химического состава стекол, что может найти применение во многих оптоэлектронных устройствах, излучающих в широком красном и ближнем инфракрасном диапазонах спектра [15–18].

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств фторцирконатных и фторид-хлоридных цирконатных стекол, легированных трифторидом хрома, в зависимости от состава стекла, концентрации ионов Cr^{3+} , включая анализ температурных зависимостей люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ (ZBLAN) получали сплавлением исходных фторидов при $850\text{--}900^\circ\text{C}$, фторид-хлоридные стекла (ZBLAN(Cl)) – полным замещением BaF_2 на BaCl_2 . Для обезвоживания дигидрата BaCl_2 предварительно проводили его термообработку при температуре $100\text{--}110^\circ\text{C}$ в токе аргона. Для синтеза стекол использовали ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%); BaF_2 (Lanhit Ltd., 99.998%); LaF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%); AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%); NaF (Merck, 99.99%); BaCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%); CrF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%). Ионы хрома вводили в виде CrF_3 в концентрации от 0.3 до 1 мол. %. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе

в тигли из платины, которые затем помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при 150°C для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при 500°C для спекания исходной смеси. Далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали в течение 30–40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол отжигали при $260\text{--}270^\circ\text{C}$ (3–5 ч) во избежание растрескивания. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 7 мм и толщиной 3 мм.

Спектры пропускания синтезированных образцов стекол измеряли на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне 200–1200 нм при комнатной температуре.

Спектры люминесценции стекол исследовали на установке, в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовали синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 [19]. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Детектирование люминесценции осуществляли с помощью ФЭУ-62, обладающего высокой чувствительностью в дальней красной области спектра (максимальная спектральная чувствительность при 800 нм). Спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции составляло 10 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~ 80 К). Для низкотемпературных измерений использовали малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Температуру контролировали с помощью калиброванного платинового термосопротивления $\text{PT}100\Omega$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены спектры пропускания фторидных и фторид-хлоридных стекол, легированных трифторидом хрома в концентрации 0.3, 0.5 и 1 мол. %.

Спектры пропускания легированного хромом фторидного стекла (рис. 1) содержат три полосы с максимумами при 300, 450 и 680 нм, соответствующие переходам с основного уровня 4A_2 на уровни $^4T_1(\text{P})$, $^4T_1(\text{F})$ и $^4T_2(\text{F})$ иона Cr^{3+} [20]. Вблизи 240 нм наблюдается резкий рост поглощения, связанный с коротковолновым краем пропускания ZBLAN (рис. 3, кривая 1). Интенсивность полос поглощения при 450 и 680 нм ожидается увеличивается с ростом концентрации CrF_3 . Поведение коротковолновой полосы при 300 нм имеет более сложный характер. Эта полоса, слабо выраженная при концентрации 0.3 мол. % CrF_3 ,

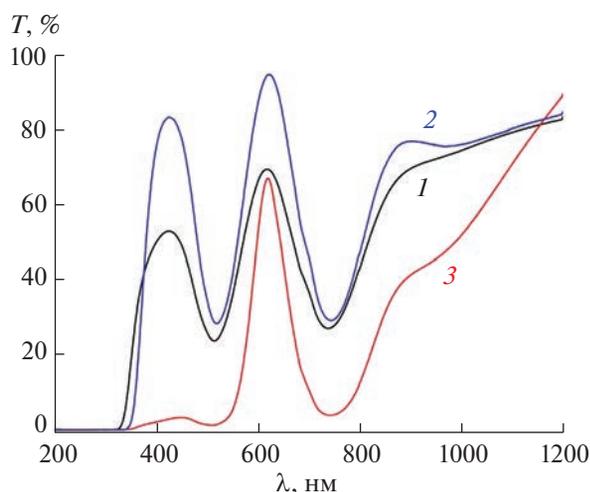


Рис. 2. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

четко проявляется при увеличении концентрации CrF_3 до 0.5 мол. %, но при дальнейшем увеличении концентрации CrF_3 до 1 мол. % наблюдается уменьшение ее интенсивности. Возможно, это происходит вследствие появления дополнительного поглощения на коротковолновом краю поглощения матрицы стекла, связанного с образованием кластеров ионов Cr^{3+} при увеличении концентрации хрома. Полоса при 680 нм имеет узкий провал на 657 нм, обусловленный антирезонансом Фано, возникающим в результате спин-орбитального взаимодействия состояний ${}^2E(G)$ и ${}^4T_2(F)$ [17, 21–23]. Наблюдение данного провала, по энергии соответствующего состоянию ${}^2E(G)$, в области максимума полосы поглощения, обусловленной переходом ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$, однозначно указывает на то, что в данных фторидных стеклах энергия состояния $\text{Cr}^{3+} {}^4T_2(F)$ меньше энергии состояния ${}^2E(G)$.

В ZBLAN(Cl) УФ-край пропускания смещен в длинноволновую область до 275 нм, что связано с полосой переноса заряда с Cl^- на Zr^{4+} [24] (рис. 3, кривая 2). Во фторид-хлоридном стекле, легированном хромом (рис. 2), полосы переходов на ${}^4T_2(F)$ и ${}^4T_1(F)$ смещены на 65–70 нм в длинноволновую сторону относительно соответствующих полос фторидного стекла, а полоса перехода на ${}^4T_1(P)$ скрыта краем поглощения около 370 нм. По-видимому, в ZBLAN(Cl)-Cr край дополнительно смещен в длинноволновую сторону за счет наложения полосы поглощения перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ на коротковолновый край пропускания фторид-хлоридного стекла. Во фторид-хлоридных стеклах, как и во фторидных, наблюдается появление дополнительного поглощения вблизи коротковолнового края

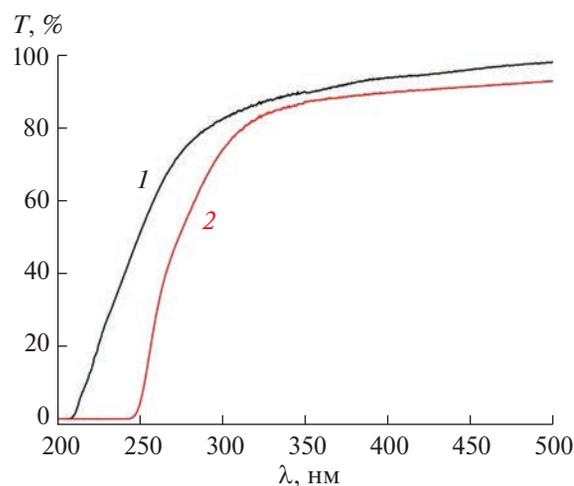


Рис. 3. Спектры пропускания около УФ-края поглощения нелегированных фторидного (1) и фторид-хлоридного (2) стекол.

пропускания стекла при увеличении концентрации CrF_3 до 1 мол. %. Во фторид-хлоридном стекле провал на полосе поглощения, связанный с антирезонансом Фано, значительно менее выражен, чем во фторидном стекле, но все же можно отметить его при 700 нм (14286 см^{-1}) на полосе с максимумом при 745 нм (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$).

Измерения спектров люминесценции в диапазоне температур 80–295 К показали наличие у фторидного и фторид-хлоридного стекол достаточно широких полос люминесценции с пиками при 888 и 908 нм (при 80 К) соответственно (рис. 4), хотя при комнатной температуре люминесценция сильно потушена. Интенсивность люминесценции фторидных стекол значительно выше, чем фторид-хлоридных, поскольку длина волны возбуждения 455 нм (полоса излучения синего светодиода) для фторидного стекла попадает практически в максимум полосы поглощения, тогда как для фторид-хлоридного стекла эта длина волны находится достаточно далеко от пика поглощения. Заметим, что аналогично спектрам поглощения наблюдается длинноволновый сдвиг полосы люминесценции при замещении в составе стекол ионов F^- на Cl^- .

Температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стекол, нормированные к интенсивности при 80 К, практически совпадают, в том числе при различной концентрации легирования хромом (рис. 5).

Для характеристики температурного тушения люминесценции обычно применяется специальный параметр $T_{1/2}$, определяемый как температура, при которой интенсивность люминесценции снижается на 50% от ее максимального значения,

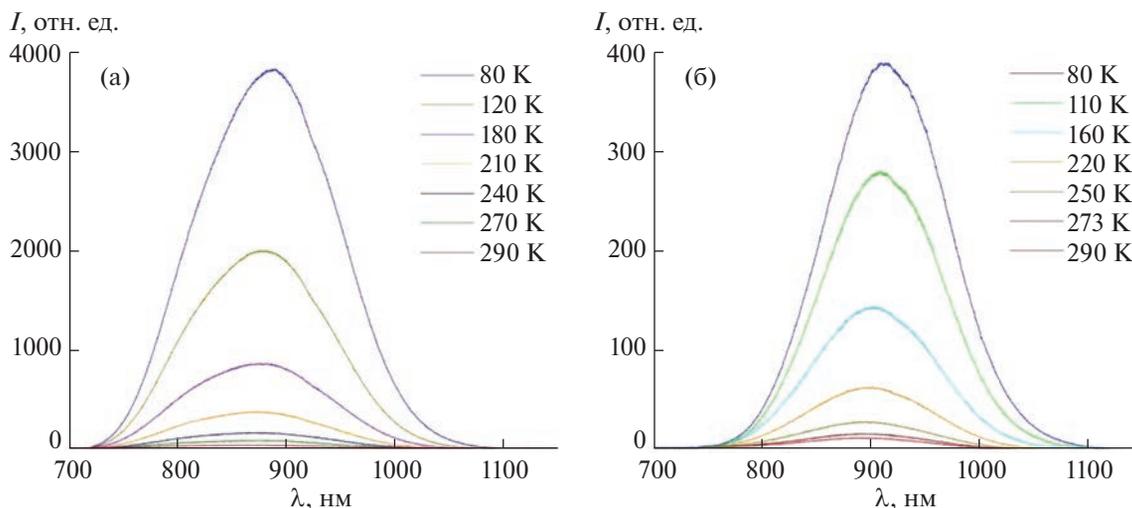


Рис. 4. Температурные зависимости спектров люминесценции стекол при возбуждении светодиодом 455 нм: а – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.5\text{CrF}_3$, б – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.5\text{CrF}_3$.

наблюдаемого при низкой температуре. Однако в данном случае для исследуемых стекол невозможно определить параметр $T_{1/2}$, поскольку даже при ~ 80 К (низкотемпературный предел для применяемой измерительной установки) интенсивность люминесценции продолжает увеличиваться почти линейно в направлении более низких температур.

Структура энергетических уровней ионов Cr^{3+} описывается хорошо известной диаграммой Танабе–Сугано [20] для ионов с электронной конфигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле. В соответствии с данной диаграммой широкополосная люминесценция ионов

Cr^{3+} будет наблюдаться в случае достаточно слабой величины кристаллического поля, а именно при условии, что параметр Dq/B (Dq – сила кристаллического поля; B – параметр Рака, характеризующий степень ковалентности химической связи) не превышает величину, соответствующую точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E (~ 2.08). В этом случае нижайшим состоянием иона Cr^{3+} является состояние 4T_2 , и люминесценция обусловлена излучательным переходом из этого состояния в основное состояние 4A_2 . Энергия состояния 4T_2 прямо пропорциональна силе кристаллического поля, т.е. при ослаблении силы кристаллического поля в случае замещения анионов F^- на Cl^- должен происходить длинноволновый сдвиг полос люминесценции и поглощения, что действительно наблюдается в полученных экспериментальных спектрах.

Исходя из структуры уровней на диаграмме Танабе–Сугано, в спектре поглощения ионов Cr^{3+} должны быть три основные широкие полосы, обусловленные разрешенными по спину переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(\text{F})$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$. Длинноволновый сдвиг полос поглощения Cr^{3+} во фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом соответствует ожидаемому поведению спектров поглощения Cr^{3+} при замещении ионов фтора на ионы хлора, приводящему к ослаблению силы кристаллического поля, действующего на ионы Cr^{3+} . Интенсивность полос поглощения в спектрах пропускания исследованных образцов фторидного и фторид-хлоридного стекол имеет сходные значения, что указывает на близость концентраций ионов Cr^{3+} в двух типах стекол.

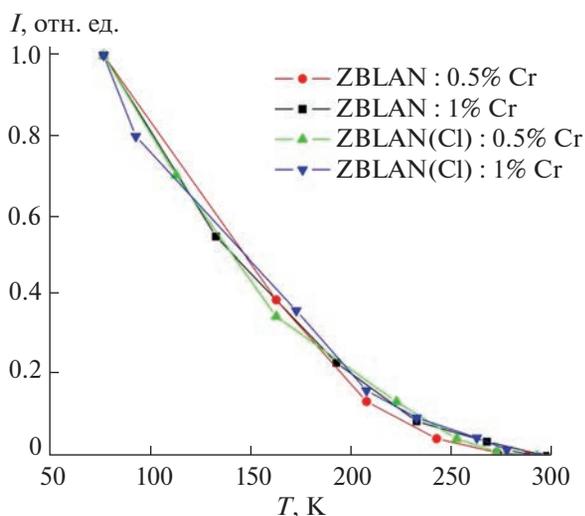


Рис. 5. Нормированные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стекол, легированных 0.5 и 1% CrF_3 .

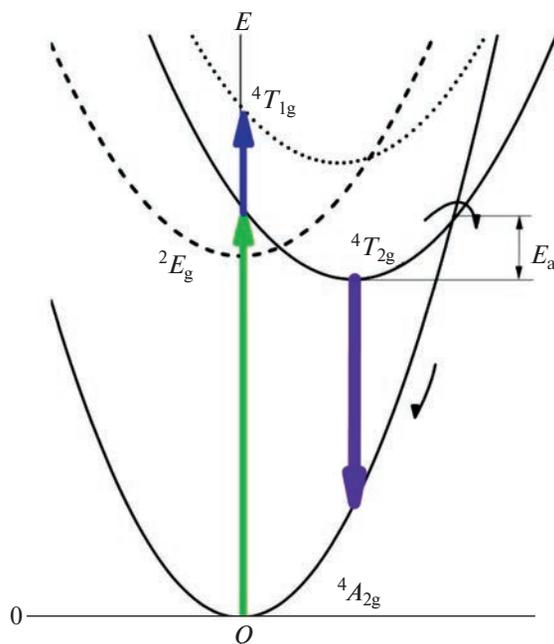


Рис. 6. Схема энергетических уровней, а также радиационных и безызлучательных переходов в пространстве конфигурационной координаты для ионов Cr^{3+} , описывающая механизм температурного тушения люминесценции ионов Cr^{3+} . Стрелки вверх – основные полосы поглощения, широкая стрелка вниз – излучательный переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, тонкая изогнутая стрелка – безызлучательный переход. E_a – энергия активации температурного тушения.

С учетом полученных данных о спектрах поглощения ионов Cr^{3+} во фторидном и фторид-хлоридном стеклах и хорошо известных формул [25] могут быть рассчитаны значения параметра Dq/B , характеризующего силу кристаллического поля, воздействующего на ион Cr^{3+} :

$$E({}^4T_2) = 10Dq, \quad (1)$$

$$\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2), \quad (2)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15 \left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8 \right)}{\left(\frac{\Delta E}{Dq} \right)^2 - 10 \left(\frac{\Delta E}{Dq} \right)}. \quad (3)$$

Следует отметить, что в большинстве работ в подобных расчетах в качестве величин энергии состояний 4T_1 и 4T_2 используются значения энергии фотонов в пиках соответствующих полос возбуждения люминесценции (или поглощения), что дает неточные результаты, поскольку реальным энергиям этих состояний соответствуют энергии чисто электронных переходов, т.е. бесфононных линий (БФЛ) переходов ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1(\text{F})$ и ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2(\text{F})$. Поскольку БФЛ в экспериментальных спектрах данных люминофоров не наблюдаются даже при низкой температуре, положение БФЛ было оценено исходя из общего свойства симметрии форм полос поглощения и люминесценции, т.е. в каче-

стве энергии БФЛ перехода ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ была взята энергия фотонов ровно посередине между энергиями фотонов в пиках спектров поглощения и люминесценции. Для перехода ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1$ такой способ определения энергии БФЛ использовать нельзя, поэтому в качестве приближения для расчета разницы энергий состояний 4T_1 и 4T_2 ΔE взята разница энергий фотонов в пиках соответствующих полос поглощения. Полученные значения параметров для фторидного стекла составили: $Dq = 1300 \text{ см}^{-1}$, $B = 949 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 1.37$, для фторид-хлоридного стекла: $Dq = 1222 \text{ см}^{-1}$, $B = 627 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 1.95$. Таким образом, величина параметра Dq/B для обоих типов стекол оказалась заметно меньше значения, соответствующего точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E , т.е. в данных стеклах действительно следует ожидать широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . В то же время параметр Dq/B для фторид-хлоридного стекла оказался больше, чем для фторидного стекла, хотя очевидно, что при введении ионов Cl^- следует ожидать уменьшения силы кристаллического поля по сравнению с чисто фторидным стеклом, что подтверждается длинноволновым сдвигом полос поглощения и люминесценции. Возможным объяснением полученных результатов расчетов может быть то, что реальная конфигурация анионного окружения ионов Cr^{3+} в стекле сильно искажена, и использование вы-

шеуказанных формул, выведенных для “идеального” октаэдрического окружения, здесь не может дать правильные значения параметров кристаллического поля.

Таким образом, полученные спектральные данные показывают, что ионы хрома входят в структуру фторидных и фторид-хлоридных стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Однако эта люминесценция сильно потушена при комнатной температуре. Для люминесценции на переходе ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ очевидным каналом тушения является термостимулированный безызлучательный переход из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 (рис. 6). Как видно на диаграмме (рис. 6), энергия активации, а значит и температура тушения люминесценции имеют тенденцию к снижению при уменьшении энергии состояния 4T_2 . В исследованных стеклах энергия состояния 4T_2 действительно значительно меньше, чем во многих других люминофорах, легированных ионами Cr^{3+} [26, 27], а значит сильное температурное тушение люминесценции на переходе ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} в данных стеклах вполне ожидаемо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования люминесцентных свойств стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—LaF}_3\text{—AlF}_3\text{—NaF}$ (ZBLAN) с частичным замещением фтора хлором, легированных трехвалентными ионами хрома, в зависимости от температуры в интервале 80–295 К, а также изучено оптическое пропускание в диапазоне 200–1200 нм в зависимости от состава стекла и концентрации ионов хрома. Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру синтезированных образцов фторидных и фторид-хлоридных стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , характерную для слабой величины кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} . Однако при комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} сильно потушена из-за низкой энергии излучающего состояния 4T_2 иона Cr^{3+} , что приводит к высокой вероятности безызлучательного перехода из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Института общей физики им. А.М. Прохорова и Физического института им. П.Н. Лебедева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drexhage M.G., Moynihan C.T.* // Sci. Am. 1988. V. 259. P. 110.
2. *Boulard B.* // Functionalized Inorganic Fluorides. Ch. 11. John Wiley & Sons. Ltd. UK, 2010. P. 538.
3. *Lucas J., Smektala F., Adam J.-L.* // J. Fluorine Chem. 2002. V. 114. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00016-7)
4. *Poulain M., Cozic S., Adam J.-L.* in Mid-Infrared Fiber Photonics Glass Materials, Fiber Fabrication and Processing, Laser and Nonlinear Sources, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2022. P. 47.
5. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110022>
6. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900457. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900457>
7. *Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100020>
8. *Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Моисеева Л.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1022. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070042>
9. *Lachheb R., Herrmann A., Damak K. et al.* // J. Lumin. 2017. V. 186. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.030>
10. *Fu W., Zhang C., Li Z. et al.* Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 15054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.038>
11. *Marciniak L., Bednarkiewicz A., Kowalska D. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. P. 5559. <https://doi.org/10.1039/C6TC01484D>
12. *Marciniak L., Bednarkiewicz A., Strek W.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 238. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>
13. *Marciniak L., Bednarkiewicz A.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 243. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>
14. *Chen D., Liu S., Xu W. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5 P. 11769. <https://doi.org/10.1039/C7TC04410K>
15. *Kowalska K., Kuwik M., Polak J. et al.* // J. Lumin. 2022. V. 245. P. 118775. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118775>
16. *Ramadevudu G., Chary M.N., Shareefuddin M.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 186. P. 382. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.009>

17. *Maalej O., Taktak O., Boulard B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 7538.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03230>
18. *Taktak O., Souissi H., Souha K.* // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 368.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.047>
19. *Хайдуков Н.М., Никонов К.С., Бреховских М.Н. и др.* // Неорганич. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 778.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070107>
20. *Tanabe Y., Sugano S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
21. *Adachi S.* ECS J. Solid State Sci. Technol. 2019. V. 8. R 164.
<https://doi.org/10.1149/2.0061912jss>
22. *Bunuel M.A., Alcalá R., Cases R.* // Solid State Commun. 1998. V. 107. P. 491.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00248-8)
23. *Fano U.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 1866.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>
24. *Batygov S., Brekhovskikh M., Moiseeva L. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.029>
25. *Henderson B., Imbush G.F.* // Opt. Spectrosc. Inorg. Solids. Oxford: Clarendon Press, 2006. 645 p.
26. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 026001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdc01>
27. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 036001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdfb7>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.655.4-31

АНТИ- И ПРООКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА
ЦЕРИЯ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2023 г. М. М. Созарукова^а, *, Е. В. Проскурнина^б, И. В. Михеев^с,
Л. А. Полевой^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, с}

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

^бМедико-генетический научный центр им. академика Н.П. Бочкова, ул. Москворечье, 1, Москва, 115522 Россия

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

*e-mail: S_MadinaM@bk.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Впервые получены золи CeO_2 , функционализированные галловой кислотой (ГК) в различных мольных соотношениях (CeO_2 @ГК 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1). Проанализирована антиоксидантная активность полученных наноматериалов по отношению к алкилпероксильным радикалам методом люминол-активированной хемилюминесценции. Показано, что композиты CeO_2 @ГК обладают разнонаправленной редокс-активностью, обусловленной сочетанием антиоксидантных и прооксидантных свойств. Установлено, что редокс-активность композитов CeO_2 @ГК в большей степени обусловлена лигандом — галловой кислотой. При этом иммобилизация галловой кислоты на поверхности наночастиц диоксида церия приводит к снижению ее антиоксидантной и прооксидантной активности. Данный эффект наиболее выражен в случае золя CeO_2 @ГК состава 2 : 1, снижение антиоксидантной и прооксидантной емкости галловой кислоты составляет 40 ± 3 и $58 \pm 9\%$ соответственно.

Ключевые слова: нанозимы, наночастицы диоксида церия, галловая кислота, хемилюминесценция, редокс-активность

DOI: 10.31857/S0044457X23600834, **EDN:** MZAJQY

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий способствует созданию наноматериалов, перспективных для биомедицинского применения [1]. Основные требования, предъявляемые к таким наноматериалам в отношении их использования в составе препаратов, связаны с биосовместимостью, отсутствием токсичности, эффективностью терапевтического воздействия. Одним из основных инструментов модификации физико-химических свойств и биохимической активности наноматериалов является функционализация их поверхности различными лигандами [2, 3]. Относительно новым направлением в этой области является создание гибридных антиоксидантов, инактивирующих разные типы свободных радикалов, путем иммобилизации соединений с антиоксидантной активностью на поверхности наночастиц [4–6].

Одними из наиболее известных природных антиоксидантов являются фенольные соединения [7–9]. Ярким представителем этой группы веществ является галловая кислота (3,4,5-тригидроксibenзойная кислота, **ГК**) — продукт гидролиза танинов [10]. Галловая кислота обращает на себя

внимание благодаря широкому спектру биологических применений, обусловленных ее антиоксидантными, противомикробными, противовоспалительными, противоопухолевыми, антимуtagenными и другими свойствами [11, 12]. Успешное применение галловой кислоты для функционализации поверхности наноматериалов было продемонстрировано на примере различных неорганических наночастиц; усиление биологической активности наночастиц, в том числе антиоксидантных свойств наночастиц после иммобилизации на их поверхности галловой кислоты, наблюдали для Fe_3O_4 [13], $\gamma\text{-AlOOH}$ [14], SiO_2 [15], Ag-Se [16], Au [17–19] и др.

Среди перспективных нанобиоматериалов особое место занимает нанодисперсный CeO_2 [20–24]. Возросший научный и практический интерес к диоксиду церия связан с обнаруженной у него способностью имитировать функции различных ферментов (энзимоподобная активность) [25–31]. Сочетание энзимоподобной активности с относительно низкой токсичностью делает наночастицы CeO_2 перспективными компонентами фармацевтических препаратов нового поколения, в

том числе для комбинированной антиоксидантной терапии заболеваний, обусловленных нарушениями редокс-метаболизма [32–36].

Сочетание наночастиц CeO_2 с галловой кислотой описано в единственном исследовании *in vivo*, в котором продемонстрирован защитный эффект галловой кислоты и наночастиц CeO_2 от нефротоксического действия цисплатина [37]. Полученные в этой работе результаты позволяют сделать вывод о потенциальном синергетическом действии галловой кислоты и нанодисперсного диоксида церия и рассматривать их в качестве перспективных нефропротекторов при химиотерапии [37]. Вместе с тем механизм обнаруженных терапевтических эффектов неясен, что требует проведения дальнейших исследований.

В настоящей работе впервые получены золи диоксида церия, стабилизированные галловой кислотой в различных мольных соотношениях (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1). Хемилюминесцентным методом выполнен анализ антиоксидантной активности полученных материалов в отношении биохимически важных алкилпероксильных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электростатически стабилизированный золь CeO_2 получали методом термогидролиза [38]. В качестве прекурсора использовали гексанитратоцерат(IV) аммония (#215473, Sigma). Водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (100 г/л) нагревали при 95°C в течение 24 ч. Осадок трехкратно промывали изопропанолом и редиispersгировали в деионизованной воде. Оставшийся изопропанол удаляли кипячением коллоидного раствора диоксида церия в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Концентрация полученного золя CeO_2 , определенная термогравиметрическим методом, составила 22.3 г/л (0.13 М).

Предварительно был приготовлен водный раствор лиганда – галловой кислоты (30 ммоль/л, ГК, #G7384, Sigma). Поверхность наночастиц CeO_2 функционализировали постепенным добавлением электростатически стабилизированного золя CeO_2 к раствору лиганда с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Мольное соотношение CeO_2 : лиганд составляло 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1.

Рентгенофазовый анализ высушенных образцов золей CeO_2 проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия), CuK_α -излучение, геометрия θ – 2θ .

Для регистрации электронных спектров поглощения золей CeO_2 использовали спектрофотометр СФ-2000. Регистрацию спектров проводили в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм.

Исследование коллоидных растворов CeO_2 методом динамического рассеяния света и анализ их электрокинетических свойств проводили при 20°C

с использованием анализатора Photocor Complex (мощность излучения 25 мВт, диодный лазер, $\lambda = 650$ нм).

Анализ образцов методом инфракрасной (ИК) спектроскопии проводили на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70, оснащенный модулем однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, алмазный кристалл). Диапазон волновых чисел 4000–100 cm^{-1} , разрешение 1 cm^{-1} , число сканирований 64, число сканирований фона 64, температура кристалла 50°C. Обработка результатов измерений включала выравнивание базовой линии всего спектра в диапазоне от 4000 до 100 cm^{-1} , сглаживание спектра по 25 точкам, сглаживание (генерация прямолинейной области спектра) области поглощения CO_2 от 2200 до 2400 cm^{-1} . Образцы для исследования представляли собой нестабилизированный золь CeO_2 , композит CeO_2 @ГК (1 : 1) и исходный образец лиганда (галловая кислота). Для исследования жидких образцов на термостатируемый алмазный кристалл при 50°C наносили от 6 до 9 мкл пробы, в течение 3–5 мин дожидались полного высыхания образца, затем проводили регистрацию спектров; для исследования твердых образцов порошок наносили на кристалл, затем прижимали винтом и проводили регистрацию спектров.

Антиоксидантную активность золей CeO_2 анализировали по отношению к алкилпероксильным радикалам методом люминол-активированной хемилюминесценции [39] на 12-канальном приборе Lum-1200 (DISoft, Россия). Образование радикалов происходило в результате термоиндуцированной реакции разложения 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (АБАП). Регистрацию хемилюминесценции проводили в среде фосфатного буферного раствора (PBS, 100 мМ, pH 7.4) при 37°C. В кювету с PBS добавляли смесь АБАП (2.5 μM , #123072, Sigma) с люминолом (2.0 μM , #123072, Sigma) и регистрировали свечение. После выхода интенсивности хемилюминесценции на постоянный уровень к смеси добавляли аликвоту исследуемого образца. Для обработки хемилюминограмм использовали программное обеспечение PowerGraph (версия 3.3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика композиций CeO_2 @ГК. Рентгенограммы высушенного исходного золя CeO_2 , полученного термогидролизом гексанитратоцерата(IV) аммония, и композиции CeO_2 @ГК (1 : 1) представлены на рис. 1а.

На рентгенограммах образцов CeO_2 присутствуют рефлексы (111), (200), (220), (311), характерные для однофазного кубического диоксида церия (PDF2 34-0394). Функционализация поверхно-

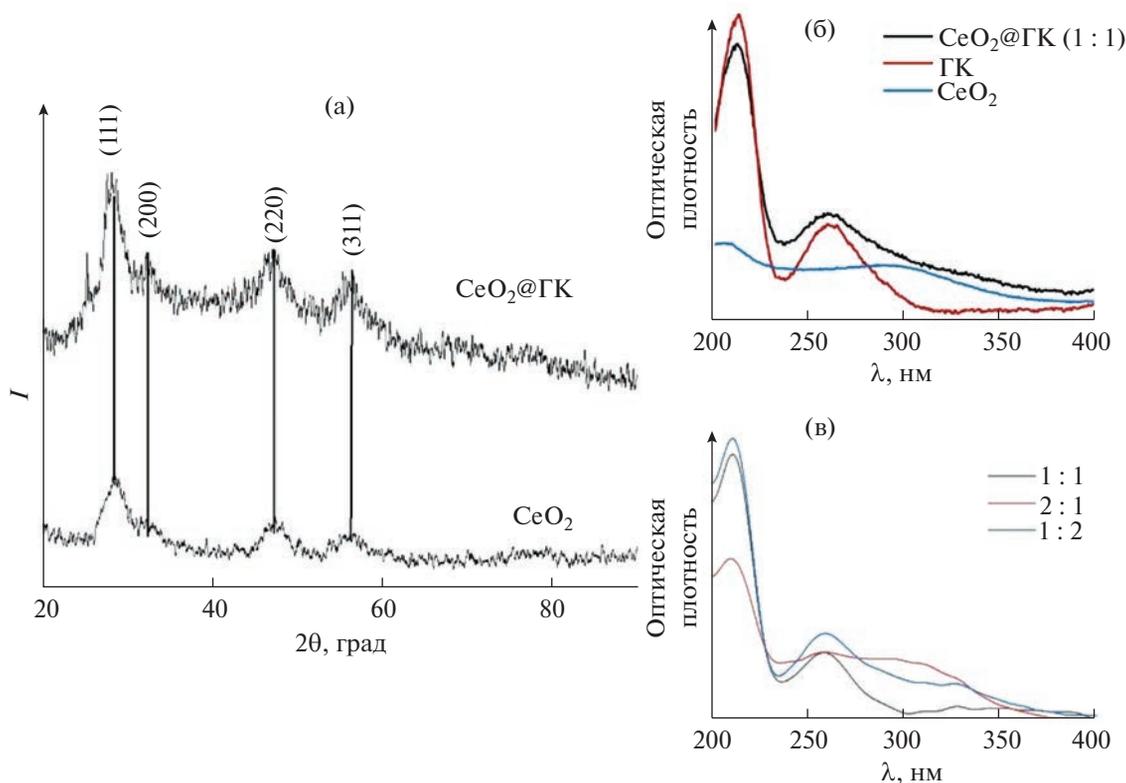


Рис. 1. Рентгенограммы порошков CeO_2 и композита $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (1 : 1) (а); УФ-спектры поглощения нестабилизированного золя CeO_2 , композита $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (1 : 1) и галловой кислоты (б), композитов $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) (в).

сти наночастиц CeO_2 органическим лигандом не приводит к существенному изменению вида дифрактограмм (рис. 1а). Рентгенограмма наночастиц CeO_2 , стабилизированных галловой кислотой (1 : 1), по расположению рефлексов соответствует рентгенограмме индивидуального нанокристаллического диоксида церия (рис. 1а). Размеры частиц, определенные по соотношению Шеррера [40] для наночастиц CeO_2 без стабилизатора и диоксида церия в составе композита $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (1 : 1), составили 3.3 и 3.6 нм соответственно.

На электронных спектрах поглощения образцов немодифицированного золя CeO_2 и индивидуального раствора галловой кислоты (рис. 1б) присутствуют полосы поглощения, характерные для диоксида церия (область 280–300 нм) и анионной формы галловой кислоты (211 и 260 нм).

В спектрах поглощения композитов $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (рис. 1б, 1в) положение полос, характерных для индивидуальных компонентов, остается неизменным. Отметим, что при иммобилизации галловой кислоты на других носителях, например на наночастицах $\gamma\text{-AlOOH}$, наблюдался батохромный сдвиг ее полос поглощения при 215 и 264 нм [14]. Увеличение содержания CeO_2 в составе композита $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (2 : 1) (рис. 1в) приводило к увеличению интенсивности полосы поглощения CeO_2 и

уменьшению интенсивности полос поглощения галловой кислоты.

Методом динамического рассеяния света для наночастиц CeO_2 без стабилизатора и композита $\text{CeO}_2@\text{ГК}$ (1 : 1) были определены величины средних гидродинамических диаметров частиц, равные 12 и 16 нм соответственно. Анализ электрокинетических свойств золь показал, что модификация поверхности нанодисперсного диоксида церия галловой кислотой (1 : 1) привела к снижению абсолютной величины ζ -потенциала от $+40.1 \pm 0.5$ до $+31.2 \pm 0.7$ мВ. Это связано с тем, что на поверхности частиц в исходном золе CeO_2 находятся протонированные ОН-группы, а галловая кислота присутствует в растворе в анионной форме. Аналогичный характер изменения ζ -потенциала после связывания с галловой кислотой наблюдали ранее для наночастиц $\gamma\text{-AlOOH}$ [14]. Поскольку коллоидные растворы с абсолютным значением ζ -потенциала более 30 мВ считаются стабильными, можно констатировать, что золь CeO_2 , модифицированный галловой кислотой (1 : 1), обладает хорошей агрегативной устойчивостью.

В ИК-спектре нестабилизированного золя CeO_2 в диапазоне от 4000 до 100 см^{-1} были идентифицированы полосы поглощения, характерные для диоксида церия (рис. 2а).

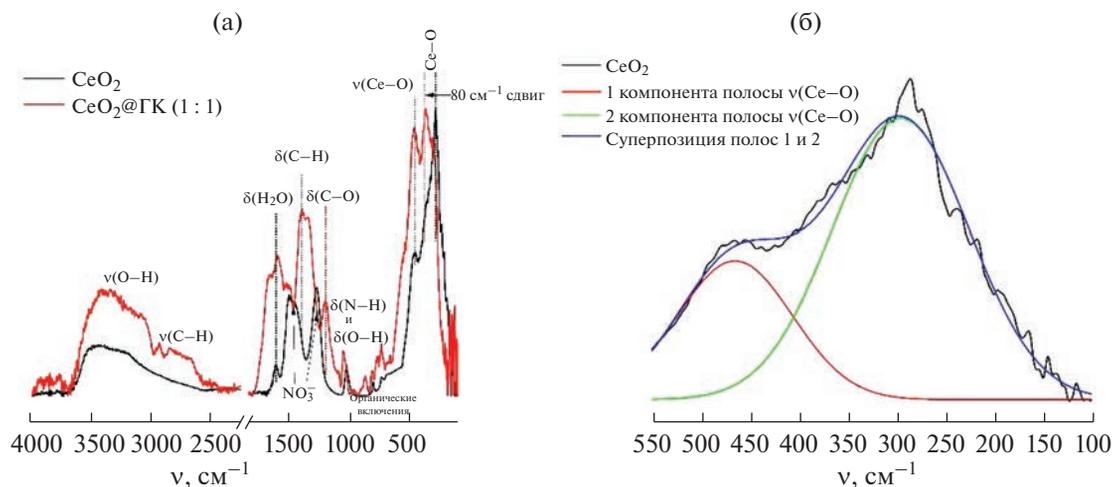


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры нестабилизированного золя CeO_2 и композита $\text{CeO}_2@ГК$ (1 : 1) в диапазоне от 4000 до 100 см^{-1} (а), деконволюция ИК-Фурье-спектра нестабилизированного золя CeO_2 в диапазоне от 550 до 100 см^{-1} (б).

Полосы поглощения диоксида церия наблюдали при 720 [41], 457 и 285 см^{-1} [42]. Сигнал при 285 см^{-1} является суперпозицией нескольких полос поглощения [42], что подтверждает деконволюция спектра (рис. 2б). В качестве аналитического критерия оценки взаимодействия наночастиц CeO_2 и лиганда были выбраны величины смещений ($\Delta\nu_{\text{Ce-O}}$, см^{-1}) максимумов полос поглощения диоксида церия при 285 и 457 см^{-1} . На рис. 2а приведен ИК-спектр композита $\text{CeO}_2@ГК$ (1 : 1), в котором наблюдается сдвиг полос поглощения связи Ce-O ($\Delta\nu_{\text{Ce-O}}$) на 80 и 10 см^{-1} соответственно. Полосы поглощения в ИК-спектре нестабилизированного золя CeO_2 (рис. 2а) при 1030, 807 и 736 см^{-1} обусловлены присутствием органических компонентов [43]. Полоса поглощения с максимумом при 1280 см^{-1} , а также неразрешенный сигнал с максимумами при 1513 и 1460 см^{-1} (рис. 2а) соответствуют остаточным нитрат-ионам [44]. Полоса поглощения при 1630 см^{-1} обусловлена колебаниями H-O-H , широкая полоса в области 3430 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи O-H [45].

Различие в величинах смещений полос при 285 и 457 см^{-1} вызвано в первую очередь различиями в энергии нековалентного взаимодействия функциональных групп лиганда с наночастицей CeO_2 . Поскольку в молекулах галловой кислоты имеются OH -группы фенольного типа, вероятнее всего, взаимодействие между диоксидом церия и лигандом происходит за счет образования водородных связей между Ce-OH и галлат-ионами или хемосорбции галлат-ионов на поверхности наночастиц CeO_2 . Аналогичный механизм связывания наночастиц с лигандом наблюдали при взаимодействии галловой кислоты с наночастицами

магнетита [13]. Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно сделать заключение о формировании композита $\text{CeO}_2@ГК$ (1 : 1).

Антиоксидантные свойства композитов $\text{CeO}_2@ГК$.

Антиоксидантные свойства модифицированных зольей CeO_2 анализировали по отношению к алкилпероксильным радикалам методом люминол-активированной хемилюминесценции. Хемилюминограммы, зарегистрированные после добавления композитов $\text{CeO}_2@ГК$ (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) к раствору, содержащему АБАП (источник свободных радикалов) и люминол, представлены на рис. 3.

Как видно, добавление композитов $\text{CeO}_2@ГК$ (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) к раствору с алкилпероксильными радикалами и люминолом приводит к подавлению свечения с последующим выходом интенсивности люминол-зависимой хемилюминесценции на новый стационарный уровень. Хемилюминограммы композитов $\text{CeO}_2@ГК$ отражают разнонаправленную редокс-активность наночастиц CeO_2 , модифицированных галловой кислотой, по отношению к алкилпероксильным радикалам. Для понимания роли нанодисперсного диоксида церия и вклада лиганда в наблюдаемую редокс-активность были зарегистрированы хемилюминограммы для нестабилизированного золя CeO_2 и индивидуального раствора галловой кислоты (рис. 4).

В исследованном диапазоне концентраций (0.02–1.00 μM) исходный нестабилизированный золь CeO_2 не проявлял антиоксидантную активность по отношению к алкилпероксильным радикалам (рис. 4). Поскольку анализ антиоксидантных свойств зольей осуществляли в среде, содержащей ионы PO_4^{3-} , можно предположить, что отсутствие влияния со стороны наночастиц CeO_2 на люминол-зависимую хемилюминесценцию было

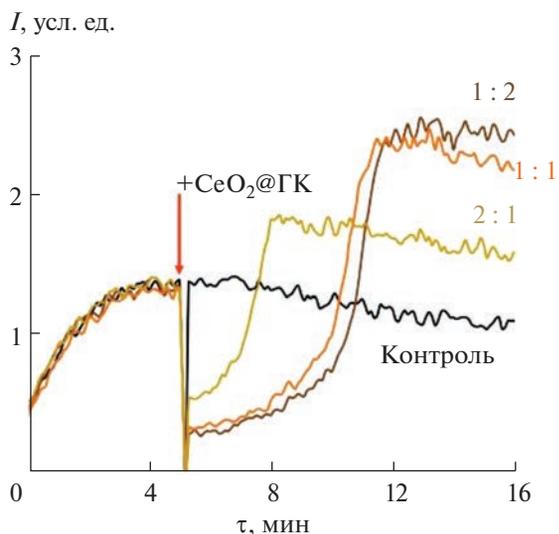


Рис. 3. Хемилюминесцентные кривые для композитов CeO_2 @ГК (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1); концентрация по CeO_2 : 0.50 мкМ (1 : 1), 0.25 мкМ (1 : 2), 0.50 мкМ (2 : 1).

обусловлено фосфатированием поверхности наночастиц CeO_2 , что хорошо коррелирует с литературными данными. Ингибирующее влияние фосфат-ионов на различные виды каталитической активности нанодисперсного диоксида церия было подробно исследовано ранее [46–48]. Анализ хемилюминесцентных кривых композитов CeO_2 @ГК (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1), а также их компонентов (рис. 4), наночастиц CeO_2 и галловой кислоты, позволил сделать вывод о том, что редокс-активность модифицированных золей CeO_2 в основном обусловлена галловой кислотой. Галловой кислоте присуща двойственная роль в свободнорадикальных реакциях [10, 49–51]. Являясь сильным антиоксидантом, галловая кислота одновременно зарекомендовала себя в качестве эффективного агента, индуцирующего апоптоз клеток за счет прооксидантной активности [10, 50]. Радикал-перехватывающие свойства производных галловой кислоты (3,4,5-тригидроксибензойная кислота) напрямую зависят от присутствия в структуре гидроксильных групп и их стерической доступности [52]. В частности, наиболее эффективными при инактивации свободных радикалов являются *пара*- и *орто*-гидроксильные группы фенольных кислот [50, 53]. На антиоксидантную активность галловой кислоты в значительной степени влияет присутствие переходных металлов, например, ионов Fe(II) или Fe(III) [49, 54, 55]. Важным фактором, регулирующим антиоксидантную и прооксидантную активность галловой кислоты в системах типа Фентона, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$, является ее концентрация [10, 50]. При низких концентрациях галловой кислоты (соотношение в реакционной среде ГК : Fe(II) < 2 : 1) преобладает прооксидантный эффект: восста-

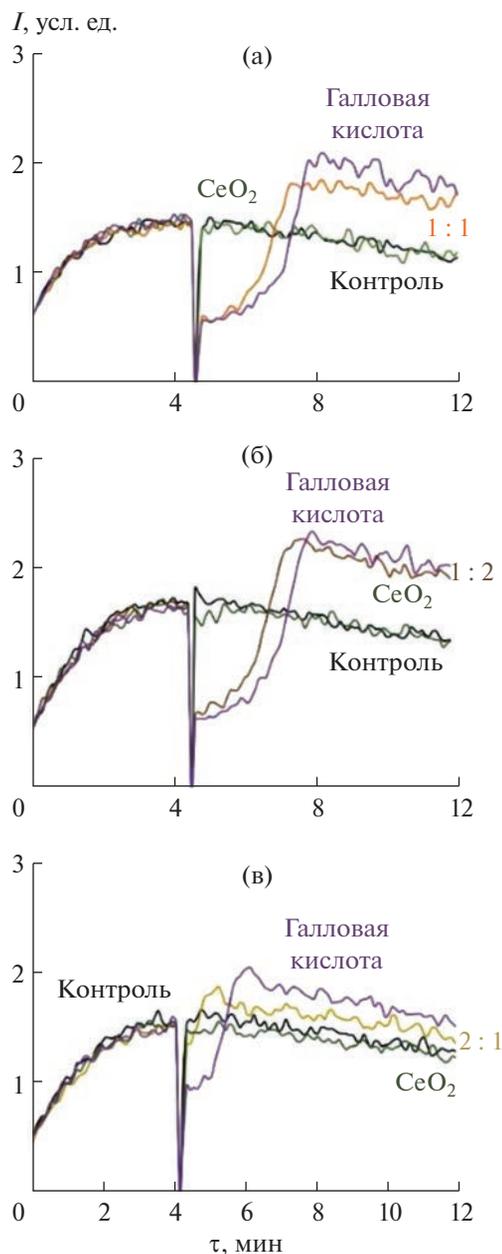


Рис. 4. Хемилюминесцентные кривые для нестабилизированного золя CeO_2 , индивидуального раствора галловой кислоты и композитов CeO_2 @ГК 1 : 1 (0.50 мкМ) (а), 1 : 2 (0.25 мкМ) (б), 2 : 1 (0.50 мкМ) (в), в скобках указана концентрация по CeO_2 .

новление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} приводит к образованию $\text{HO} \cdot$. При высоких концентрациях галловой кислоты (соотношение в реакционной среде ГК : Fe(II) > 2 : 1) общий эффект – антиоксидантный благодаря радикал-перехватывающей активности галловой кислоты по отношению к гидроксильным радикалам. Галловая кислота способна стимулировать образование свободных радикалов, проявляя прооксидантную активность, за счет слабого хелатирования ионов металлов [10, 50].

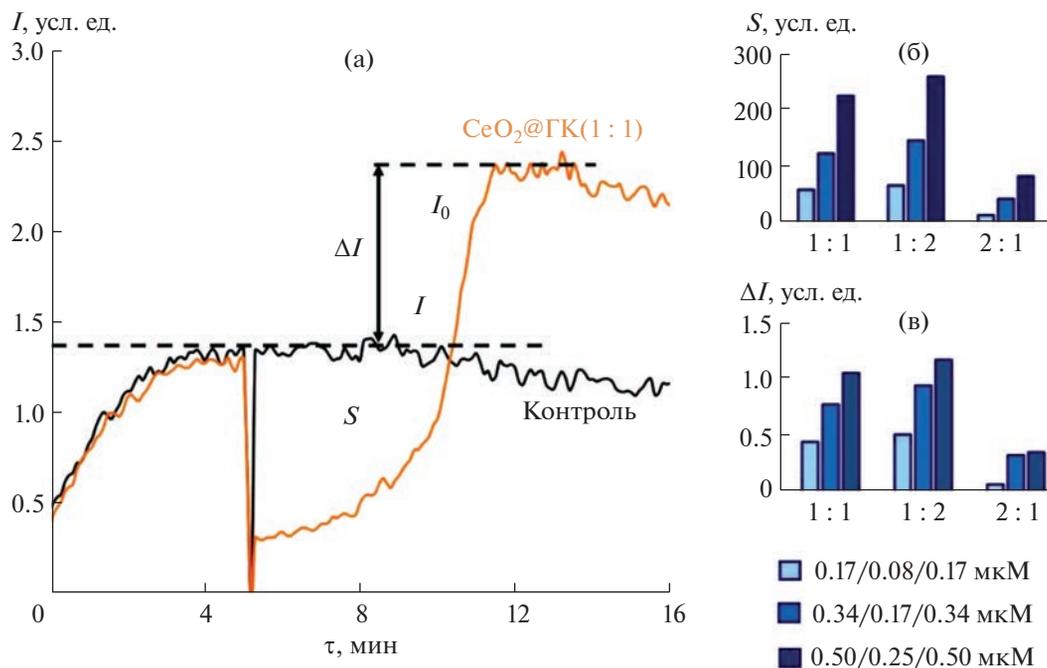


Рис. 5. Хемилюминесцентная кривая для композита $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ (1 : 1, 0.17 мкМ) с обозначенными параметрами S (антиоксидантная емкость) и ΔI (прооксидантная емкость) (а); гистограммы распределения параметров S (б) и ΔI (в) для разных концентраций композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1); указаны концентрации по CeO_2 .

В зависимости от мольного соотношения между наночастицами CeO_2 и галловой кислотой (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) виды хемилюминесцентных кривых композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ различаются (рис. 4). Взаимодействие наночастиц CeO_2 с галловой кислотой приводит к ослаблению ее антиоксидантных и прооксидантных свойств. Данный эффект наиболее выражен в случае золя CeO_2 , модифицированного галловой кислотой в мольном соотношении 2 : 1 (рис. 4в). Вероятно, это обусловлено частичным окислением галловой кислоты при связывании с наночастицами CeO_2 . В работе, посвященной кинетическим аспектам окисления галловой кислоты гексанитратоцератом(IV) аммония в азотнокислой среде, показано, что эта реакция идет через стадию образования первичного комплекса между ионами Ce(IV) и галловой кислотой [49]. Первичный комплекс диспропорционирует с образованием Ce(III) и продукта окисления типа *o*-бензохинона. Дальнейшее окисление приводит к образованию ионов Ce(III) и конечных продуктов — муравьиной кислоты и CO_2 . С увеличением содержания в реакционной смеси Ce(IV) константа скорости окисления галловой кислоты заметно снижается. Поскольку Ce(IV) существует в азотнокислой среде в виде аквагидрокомплексов, замедление реакции окисления галловой кислоты связывают с образованием димерных ионов, обладающих малой реакционной способностью [56]. Важное значение для формирования димеров имеет рН реак-

ционной среды. Влияет рН среды и на характер взаимодействия наночастиц и лиганда. Галловая кислота представляет собой двухосновную органическую кислоту со значениями pK_a , равными 4.1 (для карбоксильной группы) и 8.38 (для гидроксильной группы). Ранее было показано, что стабилизация коллоидных растворов золота галловой кислотой при низких значениях рН может идти через формирование комплекса между наночастицами Au и карбоксильной группой лиганда, а при более высоких рН — за счет взаимодействия наночастиц Au с гидроксильной группой [18].

Для количественного описания антиоксидантных и прооксидантных свойств композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ были введены параметры S и ΔI (рис. 5а). Антиоксидантная емкость (S) представляет собой площадь области подавления хемилюминесценции, прооксидантная емкость (ΔI) — разность между начальным (I_0) и последующим (после добавления образца) стационарными уровнями хемилюминесценции (I).

Сравнение значений параметров S и ΔI , определенных для одинаковых концентраций модифицированных золей CeO_2 , продемонстрировало, что увеличение доли диоксида церия в составе композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) приводит к существенному снижению S и ΔI (рис. 5б, 5в). Таким образом, наиболее ярко выраженная редокс-активность, проявляющаяся как сочетание антиоксидантных и прооксидантных свойств, харак-

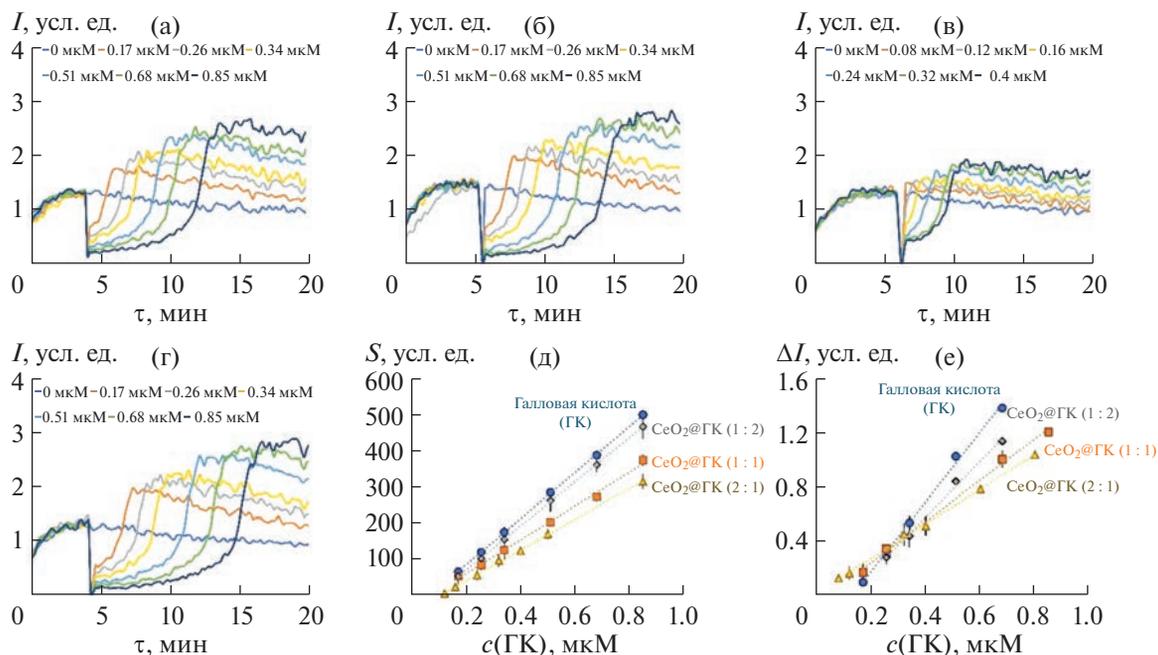


Рис. 6. Хемилуминесцентные кривые для композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ 1 : 1 (а), 1 : 2 (б), 2 : 1 (в) и индивидуального раствора галловой кислоты (г); зависимости параметров S (д) и ΔI (е) от концентрации галловой кислоты.

терна для композита $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ (1 : 2), а наименьшей активностью обладает композит $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ (2 : 1) (рис. 5б, 5в). Эти данные согласуются с немногочисленными исследованиями, в которых показано, что наночастицы CeO_2 , стабилизированные лигандами в различных соотношениях, проявляют различную биологическую активность [57]. Так, среди образцов CeO_2 , модифицированных лимонной кислотой/ЭДТА в соотношениях 100 : 0, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 30 : 70, 20 : 80, 0 : 100, наибольшей антиоксидантной активностью и значимыми нейропротекторными свойствами обладали наночастицы CeO_2 , стабилизированные лигандом в соотношении 50 : 50 [57].

В ряде предшествующих исследований показано, что модификация различных наночастиц галловой кислотой приводит к синергетическому эффекту, выраженному в усилении биологической активности полученных наноматериалов [13–15, 17–19]. Так, например, в случае наночастиц магнетита антиоксидантная активность образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ГК}$ возрастала в 2–4 раза [13]. В настоящей работе для количественной оценки влияния наночастиц CeO_2 на антиоксидантные и прооксидантные свойства галловой кислоты были зарегистрированы хемилуминесцентные кривые для разных концентраций композитов $\text{CeO}_2\text{@ГК}$ и индивидуального раствора галловой кислоты (рис. 6) и получены уравнения концентрационных зависимостей параметров S и ΔI (табл. 1).

Для 1 μM раствора галловой кислоты установлено, что иммобилизация на поверхности наночастиц CeO_2 в мольном соотношении 2 : 1 приводит к снижению ее антиоксидантной и прооксидантной емкости на $40 \pm 3\%$ и $58 \pm 9\%$ соответственно. Как видно, связывание галловой кислоты с наночастицами диоксида церия в большей степени оказывает влияние на ее прооксидантные свойства. Отметим, что в недавнем исследовании *in vivo* было показано, что совместное использование наночастиц CeO_2 и галловой кислоты обеспечивает защиту от нефротоксичного действия цисплатина [37]. Авторы выдвинули предположение о потенциальном синергетическом эффекте.

Благодаря различным видам биологической активности, включая противоопухолевую, противовирусную, антибактериальную, антимуtagenную и др., галловая кислота является перспективным лигандом для получения на ее основе гибридных наноматериалов с новыми свойствами [50]. В свою очередь, это делает актуальным необходимость всестороннего анализа таких наноматериалов для дальнейшего биомедицинского применения. Результаты настоящего исследования могут способствовать пониманию механизмов взаимного влияния наночастиц и лигандов, а также прогнозированию вероятных биологических последствий при введении наночастиц в организм.

Таблица 1. Антиоксидантная (S) и прооксидантная (ΔI) емкость галловой кислоты в составе композитов CeO_2 @ГК

Образец	Уравнение зависимости антиоксидантной емкости (S , усл. ед.) от c , мкМ ($n = 7, P = 0.95$)	Снижение антиоксидантной емкости, %	Уравнение зависимости прооксидантной емкости (ΔI , усл. ед.) от c , мкМ ($n = 7, P = 0.95$)	Снижение прооксидантной емкости, %
Галловая кислота (ГК)	$S = (637 \pm 30) \times c - (43 \pm 6)$, $r = 0.999$	–	$\Delta I = (2.6 \pm 0.4) \times c - (0.33 \pm 0.02)$, $r = 0.998$	–
CeO_2 @ГК (1 : 1)	$S = (466 \pm 16) \times c - (33 \pm 8)$, $r = 0.998$	27 ± 3	$\Delta I = (1.5 \pm 0.1) \times c - (0.06 \pm 0.01)$, $r = 0.998$	35 ± 4
CeO_2 @ГК (1 : 2)	$S = (610 \pm 50) \times c - (52 \pm 5)$, $r = 0.999$	9 ± 1	$\Delta I = (2.0 \pm 0.3) \times c - (0.24 \pm 0.04)$, $r = 0.998$	19 ± 5
CeO_2 @ГК (2 : 1)	$S = (410 \pm 25) \times c - (51 \pm 9)$, $r = 0.999$	40 ± 3	$\Delta I = (1.3 \pm 0.1) \times c - (0.033 \pm 0.004)$, $r = 0.999$	58 ± 9

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые агрегативно-устойчивые золи диоксида церия, модифицированные галловой кислотой. Успешная функционализация поверхности наночастиц CeO_2 подтверждена методом ИК-спектроскопии. Показано, что композиты CeO_2 @ГК (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1) обладают разнонаправленной редокс-активностью по отношению к алкилпероксильным радикалам, проявляя как антиоксидантные, так и прооксидантные свойства. Установлено, что редокс-активность композитов обусловлена в большей степени галловой кислотой. Найдено, что модифицирование наночастиц CeO_2 галловой кислотой приводит к снижению ее антиоксидантного и прооксидантного потенциала. Полученные данные могут иметь важное значение для разработки препаратов, применяемых при нарушениях редокс-метаболизма. Имобилизация галловой кислоты на поверхности наночастиц CeO_2 может оказаться полезным инструментом для регулирования ее антиоксидантных и прооксидантных свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00251). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fornaguera C., García-Celma M.J.* // J. Pers. Med. 2017. V. 7. № 4. P. 12.
<https://doi.org/10.3390/jpm7040012>
- Sur S., Rathore A., Dave V. et al.* // Nano-Structures and Nano-Objects. 2019. V. 20. P. 100397.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100397>
- Chakraborty A., Boer J.C., Selomulya C. et al.* // Bioconjug. Chem. 2018. V. 29. № 3. P. 657.
<https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.7b00455>
- Silvestri B., Vitiello G., Luciani G. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 43. P. 37615.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b11839>
- Vecchione R., Luciani G., Calcagno V. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 16. P. 8798.
<https://doi.org/10.1039/C6NR01192F>
- Rocha L.S.R., Simões A.Z., Macchi C. et al.* // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 3341.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-07200-9>
- Olszowy M.* // Plant Physiol. Biochem. 2019. V. 144. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2019.09.039>
- Martins N., Barros L., Ferreira I.C.F.R.* // Trends Food Sci. Technol. 2016. V. 48. P. 008.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.008>
- Vuolo M.M., Lima V.S., Maróstica Junior M.R.* // Bioact. Compd. Elsevier, 2019. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814774-0.00002-5>
- Strlič M., Radovič T., Kolar J. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 22. P. 6313.
<https://doi.org/10.1021/jf025636j>
- Lima V.N., Oliveira-Tintino C.D.M., Santos E.S. et al.* // Microb. Pathog. 2016. V. 99. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.micpath.2016.08.004>
- Karimova N.V., Luo M., Sit I. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2022. V. 126. № 2. P. 190.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c07333>
- Shah S.T., A Yehya W., Saad O. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 10. P. 306.
<https://doi.org/10.3390/nano7100306>
- Martakov I.S., Shevchenko O.G., Torlopov M.A. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 199. P. 110782.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110782>
- Deligiannakis Y., Sotiriou G.A., Pratsinis S.E.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 12. P. 6609.
<https://doi.org/10.1021/am301751s>

16. Mittal A.K., Kumar S., Banerjee U.C. // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 431. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.030>
17. Daduang J., Palasap A., Daduang S. et al. // Asian Pacific J. Cancer Prev. 2015. V. 16. № 1. P. 169.
<https://doi.org/10.7314/APJCP.2015.16.1.169>
18. Moreno-Álvarez S.A., Martínez-Castañón G.A., Niño-Martínez N. et al. // J. Nanoparticle Res. 2010. V. 12. № 8. P. 2741.
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-0060-x>
19. Wu Y.-Z., Tsai Y.-Y., Chang L.-S. et al. // Pharmaceuticals. 2021. V. 14. № 11. P. 1071.
<https://doi.org/10.3390/ph14111071>
20. Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V. et al. // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 6. P. 924.
<https://doi.org/10.3390/polym13060924>
21. Popov A.L., Popova N., Gould D.J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 17. P. 14367.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b19658>
22. Singh S. // Biointerphases. 2016. V. 11. № 4. P. 04B202.
<https://doi.org/10.1116/1.4966535>
23. Singh K.R., Nayak V., Sarkar T. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 45. P. 27194.
<https://doi.org/10.1039/D0RA04736H>
24. Jiang D., Ni D., Rosenkrans Z.T. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 14. P. 3683.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00718G>
25. Созарукова М.М., Шестакова М.А., Теплоногова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 554.
26. Filippova A.D., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 9. P. 3811.
<https://doi.org/10.3390/molecules28093811>
27. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2021. V. 12. № 3. P. 283.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
28. Sozarukova M.M., Proskurnina E. V., Popov A.L. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 56. P. 35351.
<https://doi.org/10.1039/D1RA06730C>
29. Sheng J., Wu Y., Ding H. et al. // Adv. Mater. 2023. P. 2211210.
<https://doi.org/10.1002/adma.202211210>
30. Ma Y., Tian Z., Zhai W. et al. // Nano Res. 2022. V. 15. № 12. P. 10328.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-4666-y>
31. Wang G., Zhang J., He X. et al. // Chinese J. Chem. 2017. V. 35. № 6. P. 791.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201600845>
32. Иванов В.К., Усатенко А.В., Щербакоев А.Б. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1596.
33. Попов А.Л., Попова Н.Р., Таракина Н.В. et al. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2018. V. 4. № 7. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00489>
34. Celardo I., Pedersen J.Z., Traversa E. et al. // Nanoscale. 2011. V. 3. № 4. P. 1411.
<https://doi.org/10.1039/c0nr00875c>
35. Ciccacese F., Raimondi V., Sharova E. et al. // Antioxidants. 2020. V. 9. № 3. P. 211.
<https://doi.org/10.3390/antiox9030211>
36. Yang Y., Sun W. // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. № 17. P. 3504.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00222A>
37. Saif-Elnasr M., El-Ghlban S., Bayomi A.I. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 2023. V. 740. P. 109594.
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2023.109594>
38. Shcherbakov A.B., Teplonogova M.A., Ivanova O.S. et al. // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. № 5. P. 055008.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6e9a>
39. Alekseev A.V., Proskurnina E.V., Vladimirov Y.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. V. 67. № 3. P. 127.
<https://doi.org/10.3103/S0027131412030029>
40. Vorokh A.S. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2018. P. 364.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-364-369>
41. Mokkelbost T., Kaus I., Grande T. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 25. P. 5489.
<https://doi.org/10.1021/cm048583p>
42. Popović Z.V., Grujić-Brojčin M., Paunović N. et al. // J. Nanoparticle Res. 2015. V. 17. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1007/s11051-015-2859-y>
43. Ramasamy V., Vijayalakshmi G. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 42. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.026>
44. Diaconeasa Z., Barbu-Tudoran L., Coman C. et al. // Rom. Biotechnol. Lett. 2015. V. 20. P. 10679.
45. Barth A. // Prog. Biophys. Mol. Biol. 2000. V. 74. № 3–5. P. 141.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(00\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(00)00021-3)
46. Singh R., Singh S. // Colloids Surf. B: Biointerfaces. 2015. V. 132. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.05.005>
47. Zhao Y., Li H., Lopez A. et al. // ChemBioChem. 2020. V. 21. № 15. P. 2178.
<https://doi.org/10.1002/cbic.202000049>
48. Kumar A., Das S., Munusamy P. et al. // Environ. Sci. Nano. 2014. V. 1. № 6. P. 516.
<https://doi.org/10.1039/C4EN00052H>
49. Yen G.-C., Duh P.-D., Tsai H.-L. // Food Chem. 2002. V. 79. № 3. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00145-0)
50. Badhani B., Sharma N., Kakkar R. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 35. P. 27540.
<https://doi.org/10.1039/C5RA01911G>
51. Sakagami H., Satoh K. // Anticancer Res. 1997. V. 17. № 1A. P. 221.
52. Lu Z., Nie G., Belton P.S. et al. // Neurochem. Int. 2006. V. 48. № 4. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.neuint.2005.10.010>
53. Wright J.S., Johnson E.R., DiLabio G.A. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 6. P. 1173.
<https://doi.org/10.1021/ja002455u>
54. Yoshiki Y., Okubo K., Akiyama Y. et al. // Luminescence. 2000. V. 15. № 3. P. 183.
[https://doi.org/10.1002/1522-7243\(200005/06\)15:3<183::AID-BIO584>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1522-7243(200005/06)15:3<183::AID-BIO584>3.0.CO;2-V)
55. Kumamoto M., Sonda T., Nagayama K. et al. // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2001. V. 65. № 1. P. 126.
<https://doi.org/10.1271/bbb.65.126>
56. Chaudhari U.R., Rao B.M. // Z. Phys. Chem. 1989. V. 270O. № 1. P. 412.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1989-27048>
57. Estevez A., Ganesana M., Trentini J. et al. // Biomolecules. 2019. V. 9. № 10. P. 562.
<https://doi.org/10.3390/biom9100562>