

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 10

Октябрь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 10, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Структура и необычные магнитные свойства Mg-содержащих твердых растворов на основе Y_2FeTaO_7
О. Г. Эллерт, Е. Ф. Попова, Д. И. Кирдянкин, В. К. Имиенник, Е. С. Куликова, А. В. Егорышева 1339
- Превращения гидратированного тетрафторида церия в гидротермальных условиях. Новый гидрат фторида церия $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$
Е. Г. Ильин, А. С. Паршаков, Л. Д. Исхакова, С. Ю. Котцов, А. Д. Филиппова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов 1348
- Исследование реакции нуклеофильного присоединения алифатических диаминов $NH_2(CH_2)_nNH_2$ ($n = 6, 9$) к нитрильным производным *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^nC_3H_7$)
В. В. Воинова, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1358
- Структура локального окружения и сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер ^{57}Fe в $AMnO_3$ ($A = Sc, In$)
А. В. Соболев, С. Шандалова, М. Н. Смирнова, А. А. Белик, Я. С. Глазкова, И. А. Пресняков 1364
- Исследование гидрофильных/гидрофобных свойств борилированных иминолов $[B_nH_{n-1}NHC(OH)R]^-$ ($n = 10, 12$)
М. Н. Рябчикова, А. В. Нелюбин, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1373
- Гидрохлориды и додекагидро-*клозо*-додекабораты аминопроизводных 1,3,5-триазина в технологии выделения и очистки аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
В. И. Салдин, Л. Н. Игнатьева, В. А. Мащенко, В. В. Суховой, Ю. В. Марченко 1379
- Получение, структура и термические свойства арсенат-фосфатов натрия-хрома
Е. А. Пятериков, В. И. Петьков, Д. Г. Фукина, Е. Ю. Боровикова 1388
- Электронный транспорт в манганитах $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$ с перовскитоподобной структурой
И. А. Леонидов, Е. И. Константинова, В. А. Литвинов, А. Д. Коряков 1398
- Синтез нитрида бора алюминотермическим восстановлением борного ангидрида в среде азота
Д. А. Ткачев, М. Х. Зиятдинов, И. А. Жуков, В. А. Литвинова, И. А. Бельчиков, Н. Г. Кравцов 1405

Координационные соединения

- Особенности комплексообразования кадмия(II) с N-донорными гетероциклическими лигандами в присутствии октадекагидро-эйкозаборатного аниона
В. В. Авдеева, А. С. Кубасов, С. Е. Никифорова, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 1413
- Синтез и физико-химические свойства лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы $Ln(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Y, Tb-Lu$)
М. В. Голикова, А. Д. Япрынцев, Ч. Цзя, Е. В. Фатюшина, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов 1422

Изомерные молекулярные формы псевдобиядерного дитиокарбамата висмута состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$: получение, термическое поведение и структурный эффект его сольватации ДМСО, $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Е. В. Новикова, И. В. Егорова, К. Л. Исаковская, А. В. Иванов

1433

Теоретическая неорганическая химия

Спиновая селективность проводимости золотых нанотрубок по данным метода цилиндрических волн

П. Н. Дьячков, Е. П. Дьячков

1447

Неэмпирическое моделирование взаимодействия кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с молекулами H_2 и O_2

К. В. Боженко, А. Н. Утенышев, Л. Г. Гуцев, Г. Л. Гуцев, С. М. Алдошин

1454

Физические методы исследования

Термофизические свойства цирконатогафнатов неодима и гадолиния

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

1462

Энтальпия образования газообразного фторида нитрила FNO_2

М. И. Никитин, К. Г. Сморгачев, А. С. Алиханян

1473

Физико-химический анализ неорганических систем

Исследование системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Н. Н. Бушуев, Г. К. Татосян

1478

Термическая устойчивость сложных алюминатов в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

В. Ф. Попова, Е. А. Тугова

1485

Исследование фазовых равновесий в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода при температурах $0 \dots -39^\circ\text{C}$

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

И. В. Балакаева, В. П. Данилов

1491

Физикохимия растворов

О взаимодействии комплексов золота(III) с сывороточным альбумином человека

И. В. Миронов, В. Ю. Харламова

1495

Неорганические материалы и наноматериалы

Антиоксидантная активность конъюгатов наночастиц диоксида церия с сывороточным альбумином человека, выделенным из биологических жидкостей

М. М. Созарукова, Е. В. Проскурнина, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов

1504

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

СТРУКТУРА И НЕОБЫЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
Mg-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Y_2FeTaO_7

© 2023 г. О. Г. Эллерт^а, Е. Ф. Попова^а, Д. И. Кирдянкин^а,
В. К. Имшенник^б, Е. С. Куликова^с, А. В. Егорышева^{а, *}

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

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Синтезированы Mg-содержащие твердые растворы на основе Y_2FeTaO_7 , соответствующие различным механизмам гетеровалентного замещения, а именно: $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$, $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$, $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$. Показано, что все синтезированные твердые растворы обладают пироклороподобной слоистой структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$), в которых ионы Fe^{3+} распределены по трем структурным позициям. Магнитные свойства этих твердых растворов обусловлены присутствием небольшой ферромагнитной компоненты в преимущественно антиферромагнитной системе, и характеризуют ферримагнетик или скошенный антиферромагнетик с переходом Нееля (T_N) выше комнатной температуры. По данным магнитных измерений, во всех изученных образцах происходят два магнитных фазовых перехода в упорядоченную фазу. Наряду с переходом T_N , в слабых магнитных полях и ниже T_N регистрируется второй переход, который, наиболее вероятно, обусловлен спиновой переориентацией по типу перехода Морина. Существование магнитного упорядочения при комнатной температуре в одной магнитной подрешетке или внутреннего магнитного поля (H_{in}) подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: неколлинеарный антиферромагнетик, слабый ферромагнетизм, взаимодействие Дзялошинского–Мория

DOI: 10.31857/S0044457X23600937, **EDN:** GECLNS

ВВЕДЕНИЕ

Слабый ферромагнетизм или спонтанный магнитный момент является свойством некоторых антиферромагнитных (АФМ) материалов, например, NiF_2 , $MnCO_3$, $CoCO_3$, $FeVO_3$, $NaFeF_3$, ортоферритов и ортохромитов редкоземельных элементов, в которых взаимодействие Дзялошинского–Мория проявляется в наклоне базовой антиферромагнитной структуры [1–6]. Модель наклонного (скошенного) антиферромагнетика Дзялошинского–Мория стала общепринятой для описания магнитных взаимодействий в слабых ферромагнетиках. При этом ферромагнитная компонента, обусловленная кантингом спинов, вносит существенный вклад в суммарную намагниченность образцов [7, 8]. В скошенных антиферромагнетиках в основном осуществляются различные типы косвенных обменных взаимодействий между маг-

нитными ионами в различных подрешетках, а именно: изотропный, антисимметричный и анизотропно-симметричный [9]. Такое разнообразие магнитных взаимодействий неизбежно приводит к возникновению неожиданных физических явлений, интересных в том числе с точки зрения функциональных применений. Например, в магнитоупорядоченных при комнатной температуре однодоменных кристаллах бората железа $FeVO_3$ наблюдаются линейные магнитооптические эффекты [10]. В антиферромагнитном $SmFeO_3$, который характеризуется неколлинеарной спиновой структурой с температурой Нееля (T_N), существенно превышающей 300 К, и свойствами изолятора до T_N , был обнаружен вызванный наклоном спинов сегнетоэлектрический эффект и самопроизвольное изменение намагниченности [11]. В зарядоупорядоченном дефектном пироклоре

CsMn_2F_6 переход в скошенное АФМ-состояние обнаружен при $T_{C1} = 24.1$ К. При этом коэрцитивное поле (H_c) ферромагнитной компоненты сильно зависит от температуры и увеличивается от $H_c \sim 0T$ при 24.1 К до $\sim 5T$ при $T < 10$ К. Такое большое значение H_c соответствует магнитным характеристикам жестких магнитов [12]. В двойных перовскитах $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{ZnIrO}_6$ при низких температурах обнаружены два магнитных перехода в состояния, индуцированные скошенным АФМ с различными углами наклона [13]. Ранее явление слабого ферромагнетизма было зафиксировано нами в пироклороподобном твердом растворе $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ [14]. $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ (пр. гр. $P3_121$) содержит геометрически фрустрированную 2D-подрешетку типа кагоме, сформированную ионами Fe^{3+} , связанными АФМ-взаимодействиями ближнего порядка. Большие отрицательные температуры Вейсса указывают, что в $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ доминируют АФМ-взаимодействия. При $T_g \sim 4.3$ К наблюдается переход в состояние спинового стекла. В то же время в этом разупорядоченном сильнофрустрированном образце наблюдается высокая намагниченность, уже при комнатной температуре, а также остаточная намагниченность и петля гистерезиса. Значительные величины коэрцитивной силы при 300 и 2.3 К подтверждают присутствие взаимодействий ферромагнитного типа. Однако магнитное насыщение не достигается даже при 2.3 К. Существование спонтанного магнитного момента или внутреннего магнитного поля при комнатной температуре подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. В спектре присутствует магнитный секстет или сверхтонкое магнитное поле (сверхтонкая структура) с $H_m = 51.8$ мм/с. Характерные магнитные свойства позволили предположить, что в диамагнитно разбавленном разупорядоченном $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ существует спонтанная намагниченность или слабый ферромагнетизм, наиболее вероятно, обусловленный наклоном спинов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, связанных АФМ-взаимодействием [14].

Настоящая работа посвящена наблюдению явления слабого ферромагнетизма с магнитным переходом, близким к комнатной температуре, в пироклороподобных Mg-содержащих твердых растворах на основе Y_2FeTaO_7 . Рассмотрена возможность вхождения Mg^{2+} в кристаллическую решетку Y_2FeTaO_7 , установлены возникающие при этом структурные искажения, а также закономерности изменения магнитных свойств. Полученные результаты подтверждены данными мессбауэровской спектроскопии (МБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пироклороподобных соединений в системе Y–Mg–Fe–Ta–O проводили золь-гель методом. Использовали следующие реактивы: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich), TaCl_5 (99.99%, Sigma-Aldrich), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich). Навески солей нитратов иттрия, железа и магния, взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали с лимонной кислотой. После этого добавляли к смеси спиртовой раствор TaCl_5 . Полученный раствор грели до 90°C на водяной бане при постоянном перемешивании до образования вязкого геля. Полученный гель выдерживали сутки при 90°C в сушильном шкафу. Для удаления продуктов окисления органических веществ образцы медленно нагревали (6 ч) в кварцевых чашках до температуры 450°C и после ее достижения выдерживали в этих условиях еще 24 ч. Полученные порошки отжигали в Pt-тиглях 24 ч при температуре 1100°C . Фазовый состав образцов устанавливали методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye), используя базу данных PDF-2. Уточнение структуры синтезированных твердых растворов проводили методом Ле Беля на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения. Измерения выполняли на станции PCA УНУ “Курчатовский источник синхротронного излучения”, оснащенной 2D-детектором Rayonix SX165. Данные собирали в диапазоне углов 2θ от 2° до 56° на длине волны $\lambda = 0.75$ Å. Порошок LaB_6 (NIST SRM 660a) использовали в качестве стандарта. Уточнение выполняли с помощью программного обеспечения Jana2006.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe регистрировали на электродинамическом спектрометре Wesel (Германия). В качестве источника излучения использовали ^{57}Co (Rh) с активностью 1.1 Гбк. Изомерный сдвиг определяли относительно спектра металлического железа. Магнитные свойства изучали с помощью автоматизированной системы определения физических характеристик Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 2.3–300 К в магнитных полях 100 и 5000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос о вхождении Mg^{2+} в кристаллическую решетку Y_2FeTaO_7 не является однозначным. Ранее в работе [15], на примере соединения $(\text{Mg}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Ta}_{0.75})_2\text{O}_7$ было показано, что магний в структуре пироклора может занимать как позиции редкоземельного иона, так и позиции Ta^{5+} . Также установлено [14], что в $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ именно ионы Ta^{5+} , а не Fe^{3+} входят в позиции иттрия. Не ясным был вопрос зарядовой

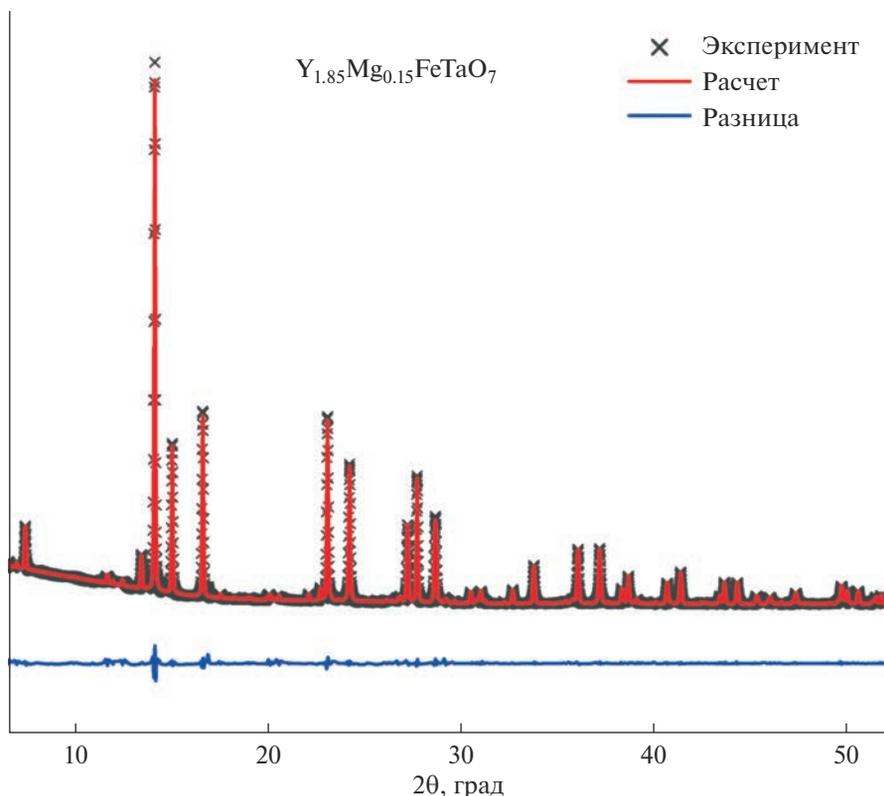


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая (для модели пр. гр. $P3_121$) дифрактограммы $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ и разность между ними.

компенсации при гетеровалентном замещении катионов Y^{3+} и Ta^{5+} ионом Mg^{2+} . Проведенные в [14] исследования показали, что в Y_2FeTaO_7 , наряду с Fe^{3+} , присутствуют ионы железа в необычной степени окисления Fe^{4+} . Поэтому вхождение двухвалентного магния могло бы быть скомпенсировано увеличением доли ионов Fe^{4+} . С другой стороны, компенсация заряда может быть осуществлена за счет увеличения доли Ta^{5+} . В связи с этим возможно существование нескольких твердых растворов, соответствующих различным механизмам гетеровалентного замещения, а именно: $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$, $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$, $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$ и $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$. Нами были выбраны образцы из различных сечений следующих составов: $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$, $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$, $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$. Анализ данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения методом Ле Беля показал (рис. 1, S1), что все синтезированные твердые растворы обладают пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр. $P3_121$), являющейся результатом ромбоэдрического искажения структуры Y_2FeTaO_7 (пр. гр. $R\bar{3}$). Ранее [14] на примере $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ показано, что

увеличение количества железа в образце приводит к аналогичному результату.

В структуре Y_2FeTaO_7 (пр. гр. $R\bar{3}$) ионы железа и тантала распределены по двум неэквивалентным позициям в слое $Fe/Ta-O$ полиэдров, а ионы иттрия занимают позиции в межслоевом пространстве [16]. Отличием пр. гр. $P3_121$ является существование трех неэквивалентных позиций в слое полиэдров, по которым могут быть распределены ионы железа (рис. 2). Распределение ионов железа по трем позициям в синтезированных нами твердых растворах подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии. Исследование проводили на двух образцах $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ и $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ (рис. 3). В табл. 1 приведены параметры ионов железа в синтезированных твердых растворах по сравнению с ранее изученными $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ и Y_2FeTaO_7 .

Спектры Mg-содержащих твердых растворов, так же как образца сравнения $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ [14], описываются двумя дублетами и секстетом (рис. 3). Общей характерной особенностью как для образцов сравнения, так и Mg-содержащих твердых растворов являются величины изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ дублета, соответствующего позиции Fe(1). Значения этих параметров указывают на отличное от октаэдриче-

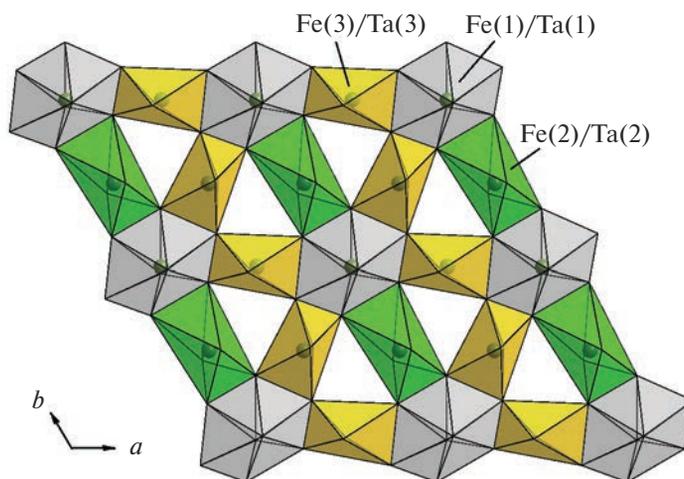


Рис. 2. Структура слоя Fe/Ta–O полиэдров для пр. гр. $P3_121$.

ского кристаллическое окружение иона железа и смешанное состояние $Fe^{3+/4+}$ в этой позиции [17]. Как в структуре с пр. гр. $R\bar{3}$, так и в $P3_121$, эта позиция соответствует катиону в окружении восьми атомов кислорода. Как видно из табл. 1, изомерные сдвиги δ для второго дублета (позиция Fe(3)) и секстета (Fe(2)) в спектрах Mg-содержащих твердых растворов и образцов сравнения соответствуют октаэдрическому окружению ионов железа в высокоспиновом состоянии [18]. Величина квадрупольного расщепления Δ , возникающего в результате взаимодействия квадрупольного момента

ядра иона железа с градиентом ядерного электрического поля, определяется положением Fe^{3+} относительно центра октаэдра [19]. Для всех образцов величины δ и Δ для позиции Fe(3) совпадают, что говорит об идентичном окружении Fe(3) во всех образцах. Как уже было сказано, позиции Fe(2) в МБ-спектре соответствует магнитный секстет, что указывает на магнитное упорядочение при комнатной температуре в этой магнитной подрешетке. Обращает на себя внимание заметное увеличение сверхтонкого магнитного поля H_{in} в ряду $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7 < Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7 < Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$,

Таблица 1. Параметры ионов железа в твердых растворах на основе Y_2FeTaO_7 , полученные из мессбауэровских спектров при комнатной температуре. δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe, Δ – квадрупольное расщепление, H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина линии, A – относительное содержание, $Fe^{3+\delta}$ – смешанно-зарядовое состояние между Fe^{3+} и Fe^{4+}

| Образец | Форма Fe | Позиция | δ | Δ | Γ | H_{in} | A |
|---|---------------------------------|---------|-------------------|----------|----------|-------------|------------|
| | | | ± 0.03 , мм/с | | | ± 0.5 T | ± 0.05 |
| $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ пр. гр. $P3_121$ | $Fe^{3+\delta}$, парамагнитная | Fe(1) | 0.17 | 2.40 | 0.45 | – | 0.22 |
| | Fe^{3+} , магнитная* | Fe(2) | 0.32 | 0.09 | 0.66 | 45.6 | 0.32 |
| | Fe^{3+} , парамагнитная | Fe(3) | 0.35 | 0.87 | 0.43 | – | 0.46 |
| $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ пр. гр. $P3_121$ | $Fe^{3+\delta}$, парамагнитная | Fe(1) | 0.20 | 2.48 | 0.37 | – | 0.27 |
| | Fe^{3+} , магнитная* | Fe(2) | 0.34 | 0.06 | 0.46 | 49.3 | 0.21 |
| | Fe^{3+} , парамагнитная | Fe(3) | 0.36 | 0.87 | 0.41 | – | 0.52 |
| $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ [14] пр. гр. $P3_121$ | $Fe^{3+\delta}$, парамагнитная | Fe(1) | 0.26 | 2.41 | 0.49 | – | 0.41 |
| | Fe^{3+} , магнитная* | Fe(2) | 0.40 | 0.19 | 0.26 | 51.8 | 0.20 |
| | Fe^{3+} , парамагнитная | Fe(3) | 0.36 | 0.87 | 0.41 | – | 0.39 |
| Y_2FeTaO_7 [14] пр. гр. $R\bar{3}$ | $Fe^{3+\delta}$, парамагнитная | – | 0.24 | 2.49 | 0.41 | – | 0.42 |
| | Fe^{3+} , парамагнитная | – | 0.36 | 0.87 | 0.40 | – | 0.58 |

* Магнитная сверхструктура.

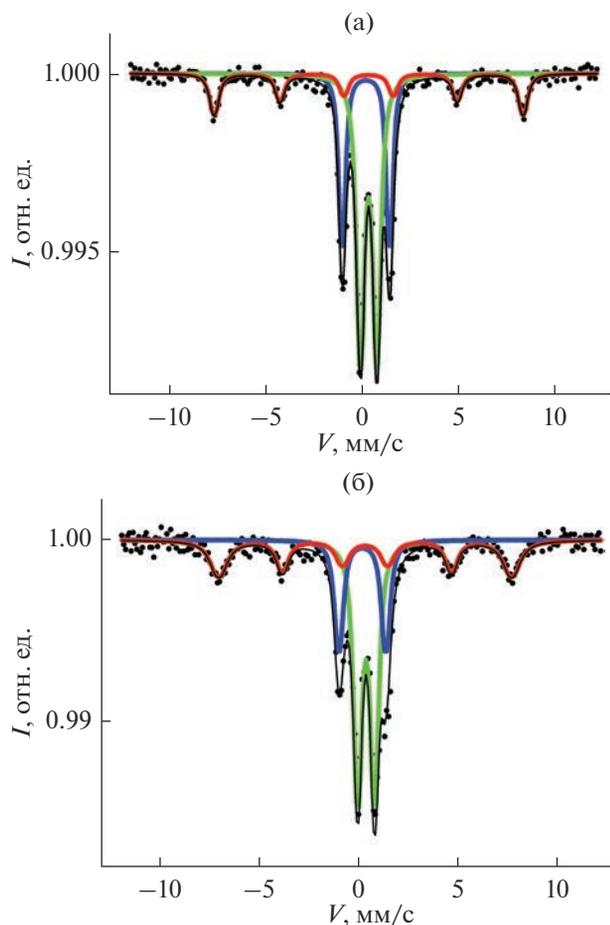


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов (а) $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ и (б) $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ при 300 К.

связанное с увеличением количества железа в образцах (табл. 1).

Магнитные свойства диамагнитно разбавленных твердых растворов $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$ (1), $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$ (2), $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ (3), $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$ (4), $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$ (5), $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$ (6), $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ (7) были охарактеризованы данными измерений намагниченности в постоянном магнитном поле от температуры $M(T)$ в интервале 2–300 К, а также изотермами намагниченности $M(H)$ при $T = 2.3$ и 300 К в полях до 5 Т. На рис. 4 приведены зависимости $M(T)$ образцов в поле 0.5 Т.

Кривые $M(T)$ плавно увеличиваются с понижением температуры, и какие-либо особенности на кривых не наблюдаются вплоть до самых низких температур. Обращает на себя внимание значительная величина намагниченности при 300 К, увеличивающаяся с возрастанием количества железа в образцах. На рис. 5 показаны зависимости $M(H)$ для образцов 1–7, которые указывают на ферромагнитное упорядочение указанных образ-

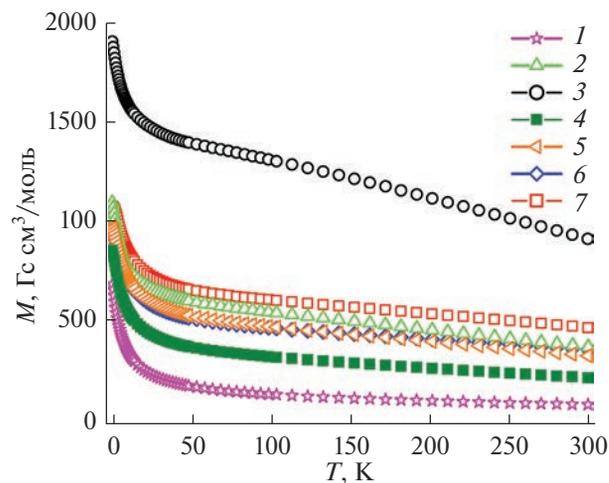


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности в поле $H = 0.5$ Т (1 – $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$, 2 – $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$, 3 – $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$, 4 – $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$, 5 – $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$, 6 – $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$, 7 – $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$).

цов уже при комнатной температуре. Следует отметить, что именно по этой причине зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры не описываются законом Кюри–Вейсса. Экспериментальные и полученные из расчетов с использованием функции Ланжевена магнитные характеристики приведены в табл. 2. Для сравнения приведены магнитные характеристики образцов Y_2FeTaO_7 (8) и $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ (9), изученных ранее [14]. Образец 8 (пр. гр. $R\bar{3}$) является исходным и почти парамагнитен. $M(H)$ для образца 9 (пр. гр. $P3_121$) приводится для сравнения на рис. 4а. В твердых растворах со структурой $P3_121$, которые образуются в результате частичного замещения катионов в Y_2FeTaO_7 на Mg^{2+} , ферромагнитные свойства усиливаются по сравнению с $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ (9) (рис. 4, табл. 2). Для Mg-содержащих образцов, структура которых претерпела ромбоэдрическое искажение (пр. гр. $P3_121$), характерно быстрое насыщение в малых полях, линейное поведение намагниченности при увеличении магнитного поля, достаточно большая остаточная намагниченность (M_R) и коэрцитивная сила (H_C) при комнатной температуре. Эти свойства указывают на присутствие небольшой ферромагнитной компоненты в преимущественно антиферромагнитной системе и характеризуют ферромагнетик или скошенный антиферромагнетик с переходом T_N выше комнатной температуры [11, 12]. Аналогичные свойства наблюдаются в нестехиометричном образце $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ (9) (пр. гр. $P3_121$) [14].

На рис. 6 показаны зависимости $M(H)$ при 2.3 К. Аналогично магнитному поведению при $T = 300$ К, $M(H)$ при 2.3 К быстро насыщаются в малых по-

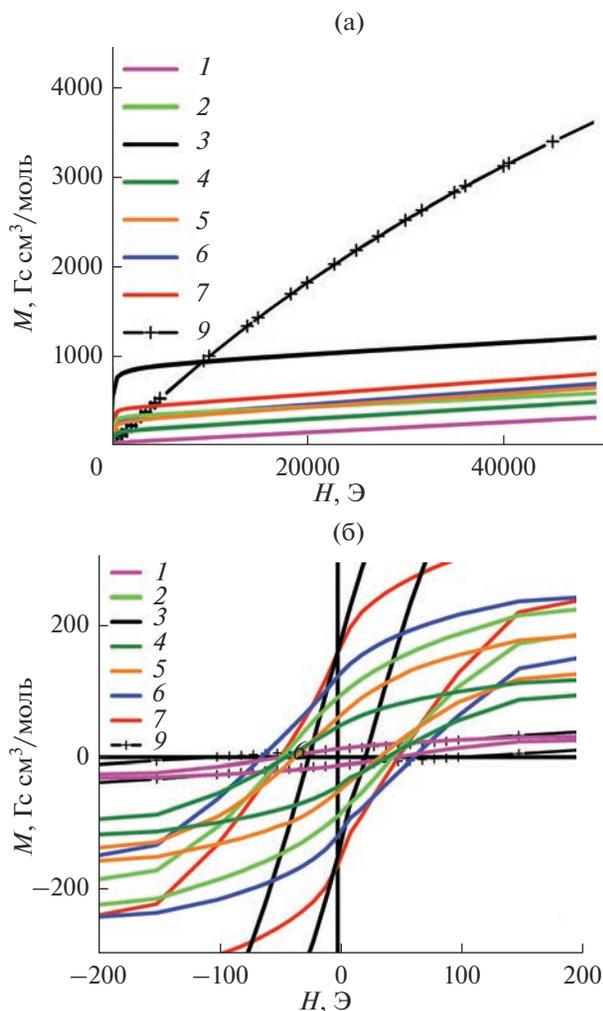


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при 300 К в поле до 4.5 Т для образцов 1–6 (а): 1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$, 9 – $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$; гистерезисы в малых полях (б).

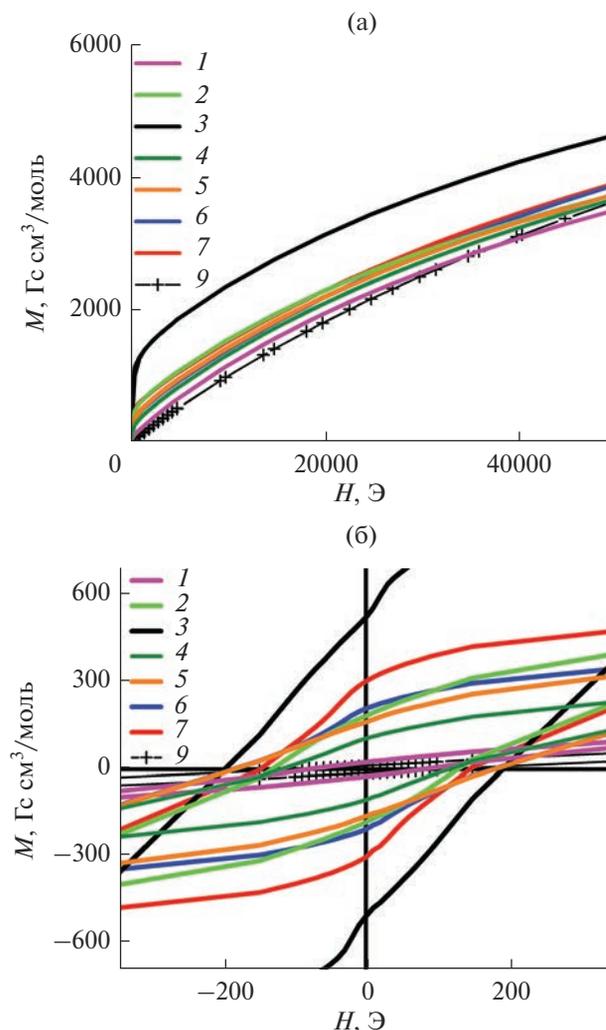


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности для образцов (а): (1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$, 9 – $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$) при 2.3 К в магнитном поле до 5 Т; (б) гистерезисы в малых полях для образцов 1–7 и 9 [14].

лях, и далее намагниченность возрастает пропорционально величине поля.

Данные динамических измерений намагниченности (приводятся в дополнительных материалах) демонстрируют хорошо различимый пик при температурах 2.8–4.3 К для образцов 4–7, в которых концентрация Fe увеличивается от $x = 0.7$ до 1 (рис. S2–S5, табл. 2). Для 8 и 9 доказано, что этот пик соответствует переходу в состояние спинового стекла [14]. Для образцов 4–7 на зависимости действительной части восприимчивости (χ') от температуры и частоты отсутствует смещение максимума пика с повышением температуры, являющееся одним из признаков перехода в спиновое стекло (рис. S2–S5). У образцов 1–3 с меньшим содержанием железа переходов в динамических

измерениях не обнаружено (данные не приводятся) (табл. 2). Следует отметить, так же как в нестехиометричном образце $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$, в твердых растворах с Mg предполагается существование фрустрированной 2D-подрешетки кагоме, сформированной ионами Fe^{3+} , связанными АФМ-взаимодействиями ближнего порядка. Поэтому наблюдаемые при $T < 4.3$ К переходы в образцах 4–7 с большим количеством железа могут быть результатом фрустрации магнитных взаимодействий в такой подрешетке [20]. На основании магнитных данных можно утверждать, что эффект фрустрации в определенной подрешетке наблюдается, начиная с некоторого критического содержания железа, необходимого для построения в

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные магнитные характеристики Mg-содержащих твердых растворов на основе Y_2FeTaO_7 . H_c – коэрцитивная сила, μ_s – момент насыщения, рассчитанный с использованием функции Ланжевена. M_R – остаточная намагниченность, T_g – температура перехода в состояние спинового стекла, T_{tr} – переход с переориентацией спинов

| № | Образец | H_c , Э 2.3 К | H_c , Э 300 К | M_R , Гс см ³ /моль 2.3 К | M_R , Гс см ³ /моль 300 К | μ_s , μ_B 2.3 К | μ_s , μ_B 300 К | T_g , К | T_{tr}^* , К |
|---|--|--------------------|--------------------|--|--|-------------------------------|-------------------------------|-----------|----------------|
| 1 | $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$ | 92 | 51 | 23 | 13 | — | 0.008 | Нет | 177 |
| 2 | $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$ | 136 | 45 | 184 | 92 | 0.178 | 0.061 | Нет | 167 |
| 3 | $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ | 200 | 24 | 521 | 160 | 0.301 | 0.078 | Нет | 225 |
| 4 | $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$ | 120 | 43 | 106 | 45 | 0.189 | 0.031 | 2.8 | 137 |
| 5 | $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$ | 184 | 33 | 163 | 60 | 0.178 | 0.044 | 3.3 | 219 |
| 6 | $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$ | 189 | 63 | 210 | 123 | 0.147 | 0.056 | 3.8 | 216 |
| 7 | $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ | 148 | 46 | 307 | 160 | 0.148 | 0.161 | 4.3 | 268 |
| 8 | Y_2FeTaO_7 [14]** | 57 | 19 | 7.8 | 0.6 | 0.257 | 0 | 4.3 | Нет |
| 9 | $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ [14] | 103 | 382 | 12.3 | 4.8 | 0.236 | 0 | 4.3 | Нет |

* T_{tr} – температуры спин переориентационного перехода определяли из дифференциальных кривых $dM/dT(T)$ для ZFC.

Mg-содержащем твердом растворе структурных фрагментов подрешетки кагоме из катионов Fe^{3+} .

Измерения намагниченности в режимах FC-ZFC в слабых полях $H = 100$ Э показали неожиданные результаты. Для всех Mg-содержащих образцов 1–7 на температурных зависимостях видно расхождение кривых FC-ZFC, которое начинается от ~ 300 К, причем кривая ZFC лежит ниже FC. На кривых ZFC наблюдаются слабовыраженные максимумы (рис. 7). Температуры переходов 1–7, определенные из дифференциальных кривых dM/dT , приведены в табл. 2 и на рис. 7б. Можно предположить, что в составах 1–7 наблюдаем переход с переориентацией спинов (T_{tr}) ниже температуры Нееля (T_N). Переходы происходят в области температур $T_{tr} \sim 167$ –268 К и указывают на возможную аналогию переходу Морина в неколлинеарной структуре гематита $\alpha-Fe_2O_3$ или, например, ортоферритах [21–24]. Известно, что в гематите ниже $T_N \sim 955$ К магнитные моменты, лежащие в базальной плоскости (111) параллельны и связаны антиферромагнитно с моментами в соседних плоскостях. До температуры $T_{tr} = 263$ К наблюдается слабый ферромагнетизм, обусловленный скопом спинов. В результате перехода при этой температуре моменты поворачиваются на 90° , и спины выстраиваются параллельно вдоль оси [111]. При этом АФМ-взаимодействие между плоскостями сохраняется. В ортоферритах ($LnFeO_3$ с $Ln = Er, Dy, Yr, Sc, Nd$ и пр.) пр. гр. $Pbnm$ при охлаждении ниже T_N подрешетка железа упорядочивается таким образом, что компоненты упорядоченных спинов антиферромагнитно связаны в направлении x (G_x) и ферромагнитно в направ-

лении z (F_z) [22–25]. С понижением температуры неколлинеарная фаза с ферромагнитной компонентой F претерпевает два спин-переориентационных перехода: (G_x, F_z) в (G_{xz}, F_{xz}) и (G_{xz}, F_{xz}) в (G_z, F_x). Считается, что переход с переориентацией спинов в ортоферритах обусловлен взаимодействием между магнитными подрешетками редкоземельных элементов и Fe.

Переходы, связанные с переориентацией спинов по типу перехода Морина, температуры которых близки по значению T_{tr} для Mg-содержащих твердых растворов, наблюдаются ниже T_N для однофазных твердых растворов с моноклинной структурой $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$, при $x = 0.25$ и 0.27 , и составляют 370 и 367 К соответственно. Переходы регистрируются ниже $T_N = 483$ К в поле 2500 Э. Показано, что в этих составах наблюдается переход из магнитно-упорядоченной фазы с дальним магнитным порядком (G_y, F_{xz}), стабильной в области $T_{tr} < T < T_N$, в другую упорядоченную фазу (G_{xz}, F_y), стабильную при $T < T_{tr}$ [26].

Сравнение с литературными данными показывает, что для образцов 1–7 полного коллинеарного АФМ-упорядочения спинов при $T < T_{tr}$ как в $\alpha-Fe_2O_3$ не происходит. Вместе с тем упорядочение ферромагнитной компоненты сохраняется во всех образцах 1–7 вплоть до самых низких температур (рис. 7а), при этом величины значений M_R и H_c достаточно велики. Кроме того, судя по данным для образцов 4–7, у которых обнаружен переход в спиновое стекло, АФМ-взаимодействия ближнего порядка ниже T_{tr} также сохраняются и приводят к разупорядоченному состоянию части спинов при $T < 4.3$ К. К сожалению, без специ-

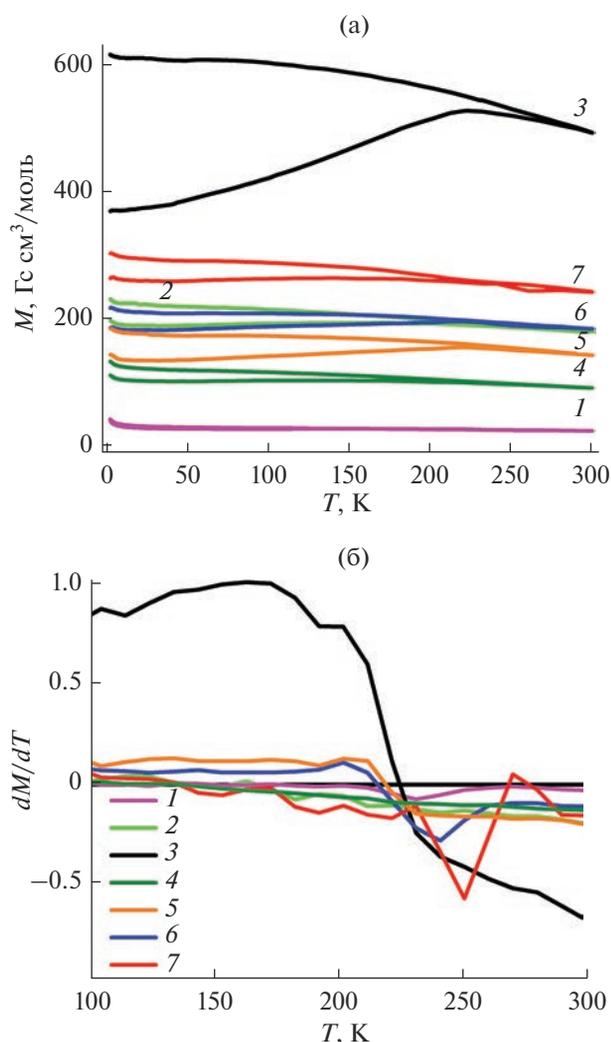


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности (а): 1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$ в режимах ZFC-FC в поле 100 Э; дифференциальные кривые (б). (Разброс значений на кривых dM/dT вызван слабостью магнитного отклика в поле 100 Э).

альных исследований магнитной структуры подрешеток железа с привлечением метода нейтронной дифракции однозначное установление природы магнитного фазового перехода при T_{tr} в обсуждаемых твердых растворах невозможно. Однако по совокупности магнитных данных с учетом характеристик МБ-спектров можно с достаточной определенностью сделать вывод, что Mg-содержащие твердые растворы на основе Y_2FeTaO_7 с диамагнитно разбавленной магнитной подсистемой проявляют свойства неколлинеарного антиферромагнетика во всем изученном интервале температур и магнитных полей с двумя переходами в упорядоченную фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитное поведение изотерм намагничивания $M(H)$ при $T = 300$ К, а также величины экспериментальных магнитных параметров показывают, что в диамагнитно разбавленных твердых растворах с пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр. $P3_121$), формирующихся в системе Y–Mg–Fe–Ta–O, происходит ферримагнитный переход T_N выше комнатной температуры. Существование магнитного упорядочения при комнатной температуре в образцах или внутреннего магнитного поля в одной магнитной подрешетке подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии. Быстрое насыщение в малых полях и дальнейшее линейное возрастание намагниченности с увеличением приложенного поля характерно для неколлинеарных антиферромагнетиков. В слабых магнитных полях ниже T_N наблюдается магнитный фазовый переход, наиболее вероятно, обусловленный переориентацией спинов. В результате показано, что во всех изученных Mg-содержащих твердых растворах происходят два магнитных фазовых перехода в упорядоченную фазу: переход Нееля выше комнатной температуры и переход ниже T_N , обусловленный спиновой переориентацией по типу перехода Морина. В то же время в образцах с достаточно большим содержанием железа в очень низких температурах появляется переход в спиновое стекло, что указывает на появление спинов, находящихся в разупорядоченном состоянии, которые существуют в магнитной подсистеме при $T < 4.3$ К наряду с магнитным упорядочением в отдельной подрешетке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00365 (<https://www.rscf.ru/project/22-23-00365/>) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600937>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzyaloshinsky I.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 4. P. 241. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3)

2. *Matarrese L.M., Stout J.W.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1792.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1792>
3. *Боровик-Романов А.С., Орлова М.П.* // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 579.
4. *Yuan X., Sun Y., Xu M.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 362.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.042>
5. *Bernal F.L.M., Gonano B., Lundvall F. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4. P. 114412.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.114412>
6. *Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D.* // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.562>
7. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // Nat. Phys. 2014. V. 10. P. 202.
<https://doi.org/10.1038/nphys2859>
8. *Москвин А.С.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 159. № 4. С. 607.
9. *Yamaguchi T.* // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 479.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80003-X)
10. *Kurtzig A.J., Wolfe R., LeCraw R.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. P. 350.
<https://doi.org/10.1063/1.1652682>
11. *Lee J.-H., Jeong Y.K., Park J.H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 117201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.117201>
12. *Klepov V.V., Pace K.A., Berseneva A.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 11554.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c04245>
13. *Zhu W.K., Lu C.-K., Tong W. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 144408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.144408>
14. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al.* // Mendeleev Commun. 2023 (в печати).
15. *Pressley L.A., Torrejon A., Phelan W.A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17251.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02479>
16. *Егорышева А.В., Попова Е.Ф., Тюрин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1154.
17. *Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Попова Е.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1515.
18. *Qian F.Z., Jiang J.S., Jiang D.M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 025403.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025403>
19. *Kothari D., Reddy V.R., Gupta A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 356001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/35/356001>
20. *Ellert O.G., Egorysheva A.V.* // Pyrochlore Ceramics. Properties, Processing, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2022.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90483-4.00009-X>
21. *Morin F.J.* // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 819.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.819.2>
22. *Tsymbal L.T., Kamenev V.I., Bazaliy Y.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 052413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.052413>
23. *Pinto H., Shachar G., Shaked H. et al.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 3861.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.3861>
24. *Doroshev V.D., Kharnachev A.S., Kovtun N.M. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 1972. V. 51. P. 31.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220510150>
25. *Bertaut I.F.* // Acta Crystallogr. A. 1968. V. 24. P. 217.
<https://doi.org/10.1107/S0567739468000306>
26. *Bhattacharjee S., Senyshyn A., Fuess H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 054417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054417>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4+546.655.3+546.161

ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРИДА ЦЕРИЯ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. НОВЫЙ ГИДРАТ ФТОРИДА
ЦЕРИЯ $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Е. Г. Ильин^{а, *}, А. С. Паршаков^а, Л. Д. Исхакова^б, С. Ю. Котцов^а, А. Д. Филиппова^а,
Л. В. Гоева^а, Н. П. Симоненко^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^а

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

^бИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 07.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Изучено поведение гидратированного тетрафторида церия в воде при температуре 80°C и в гидротермальных условиях при 100, 130, 220°C в течение суток. Анализ продукта гидротермальной обработки $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 100°C методами химического и рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии позволил описать новый фторид церия, состав которого близок к $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и может отвечать формулам $\text{Ce}^{+4}(\text{Ce}^{+3})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, более вероятно, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Новое соединение кристаллизуется в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки 11.66 Å. Гидротермальная обработка гидратированного тетрафторида церия при температурах выше 130°C приводит к гидролизу и восстановлению фторидных соединений церия(IV) с образованием CeO_2 и CeF_3 .

Ключевые слова: тетрафторид церия, трифторид церия, диоксид церия, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X23600688, **EDN:** FXKZEP

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фторидным соединениям четырехвалентного церия, в частности к тетрафториду церия (CeF_4), связан с разнообразием областей их практического применения. Они могут выступать в качестве компонентов композитов для хранения водорода, для создания электрохромных материалов, оптических волокон, солнечных батарей, сенсоров и катализаторов [1–10]. Соединение CeF_4 является одним из наиболее сильных фторирующих агентов в органическом синтезе [11]. Поскольку фторидные комплексы церия(IV) изоструктурны соответствующим фторидным комплексам четырехвалентных радиоактивных элементов (Th, U и Pu), их рассматривают в качестве моделей при отработке технологий ядерной энергетики [12–14].

В кристаллическом безводном тетрафториде церия атомы Ce(IV) окружены восемью мостиковыми атомами фтора, каждый из которых связан с двумя атомами церия [15]. Безводный CeF_4 , как и другие изоструктурные с ним тугоплавкие тетрафториды MF_4 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}, \text{Pu}$) [16], не растворяется в органических растворителях [17].

В отличие от тетрафторидов MF_4 , их гидраты обладают иной структурой. Гидрат тетрафторида циркония существует в виде биядерного комплекса $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3\text{Zr}(\mu\text{-F})_2\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ с двумя мостиковыми атомами фтора, координационным полиэдром циркония является додекаэдр [18, 19]. В гидрате тетрафторида гафния квадратные антипризмы $[\text{HfF}_2(\mu\text{-F})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ соединены мостиковыми атомами фтора в бесконечные цепи [20]. Известны и анионные аквафторокомплексы циркония и гафния $[\text{M}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{M}_2\text{F}_{11}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, в которых координационным полиэдром металла является пентагональная бипирамида [21–23].

В то же время химический и фазовый состав гидратированных фторидов церия(IV) к настоящему времени нельзя считать достоверно установленным, и имеющиеся в литературе данные весьма противоречивы. Описаны соединения различного состава: $\text{CeF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.5\text{--}1.1$) [24–28]. Сообщалось о получении кристаллического соединения $\text{CeF}_{3.99} \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$, однако его структура не определена, и соответствующая дифрактограмма не проиндицирована [27]. Известно о существовании соединения, близкого по составу к $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CeF}_4 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$),

кристаллизующегося в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 5.647(2) \text{ \AA}$ [28], изоструктурного гидратам тетрафторидов урана и плутония $\text{MF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{U}, \text{Pu}; x = 0.5 - 2.0$) [29]. Параметры элементарных ячеек $\text{MF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{U}, \text{Pu}$) составляют 5.69 и 5.63 \AA соответственно и несколько уменьшаются в ходе удаления воды при нагревании этих гидратов. Поведение $\text{CeF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при нагревании аналогично [28].

В структуре гидрата $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ длины связей $\text{Ce}-\text{F}$ составляют 2.447 \AA , что существенно больше, чем в кристаллическом CeF_4 , где они находятся в диапазоне 2.220–2.271 \AA [15]. Отсутствие сетки мостиковых атомов фтора в кубическом $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к тому, что молекулы воды в его структуре могут замещаться более сильными донорными лигандами, например диметилсульфоксидом (ДМСО) [30].

Действительно, в результате растворения гидратированного тетрафторида церия в ДМСО при 90 $^\circ\text{C}$ и последующего охлаждения раствора был выделен и структурно охарактеризован первый комплекс CeF_4 с органическим лигандом $[\text{CeF}_4(\text{ДМСО})_2]$ [30]. Изучение методами спектроскопии ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ и ^1H растворов в ДМСО– CH_3CN и ДМСО– CH_2Cl_2 , полученных из $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, позволило установить существование подвижного равновесия между молекулярным аддуктом $[\text{CeF}_4(\text{ДМСО})_4]$ и ионными формами $[\text{CeF}_3(\text{ДМСО})_5]^+$ и $[\text{CeF}_5(\text{ДМСО})_3]^-$, включая геометрические изомеры, и сделать вывод о лабильности фторидных комплексов церия(IV) в органических растворителях [31].

Экспериментально установленная реакционная способность гидратов тетрафторида церия [30, 31] позволяет полагать, что они и в воде могут претерпевать различные фазовые и химические превращения, особенно при повышенных температурах, с образованием новых кристаллических фторидов или оксофторидов церия.

В связи с этим целью настоящей работы было изучение фазовых превращений гидратированного фторида церия(IV) в воде при нагревании, в том числе в гидротермальных условиях (80–220 $^\circ\text{C}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), 40 мас. % фтористоводородную кислоту (ос. ч.), дистиллированную воду. При синтезе использовали полиэтиленовую посуду.

Синтез исходного гидратированного тетрафторида церия проводили следующим образом. Навеску 15.0 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (37 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 600 мл дистиллированной воды в полиэтиленовом стакане и в полученный раствор при интенсивном перемешива-

нии по каплям вводили 40 мас. % раствор HF (148 ммоль). Полученную суспензию, содержащую медленно осаждающийся мелкодисперсный осадок бежевого цвета, центрифугировали, осадок многократно промывали дистиллированной водой для удаления фторид- и сульфат-ионов с промежуточным центрифугированием. Очищенный осадок высушивали в эксикаторе над P_4O_{10} до постоянной массы. В ходе сушки наблюдали потемнение (коричневая окраска) поверхности порошка. После растирания в агатовой ступке в сухом боксе высушенный порошок имел бежевую окраску. Содержание фтора и церия в нем составляло 31.9 и 59.4 мас. % соответственно. Для $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ расчетное содержание фтора и церия равно 32.5 и 59.8 мас. % соответственно.

Гидротермальную обработку гидратированного тетрафторида церия проводили при температурах 80, 100, 130 и 220 $^\circ\text{C}$ в течение суток. Для этого навески (0.40 г) высушенного порошка помещали в тefлоновые вкладыши автоклавов емкостью 100 мл и добавляли к ним 30 мл дистиллированной воды (степень заполнения автоклавов составляла 30%). Закрытые автоклавы помещали в сушильный шкаф и нагревали до заданной температуры. После завершения обработки автоклавы извлекали из нагретого сушильного шкафа и остужали на воздухе. Твердофазные продукты гидротермальной обработки отделяли центрифугированием (рН маточных растворов во всех случаях составлял 2–3), несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50 $^\circ\text{C}$ на воздухе до постоянной массы. Масса порошков, полученных в результате гидротермальной обработки при температурах 80, 100, 130 и 220 $^\circ\text{C}$, составляла 0.34, 0.28, 0.23, 0.19 г соответственно. Все порошки имели белую окраску.

Содержание фтора и церия в твердофазных образцах определяли методом пирогидролиза, для этого навеску анализируемого порошка в платиновой лодочке помещали в платиновую трубку, нагретую до 800 $^\circ\text{C}$, через которую пропускали водяной пар. Парогазовую смесь $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ конденсировали в приемник с дистиллированной водой. Содержание церия определяли по массе остатка (CeO_2), содержание фтора – титрованием раствора в приемнике 0.1 М щелочью. Погрешность химического анализа составляла 0.25 и 0.5 мас. % от общего содержания фтора и церия соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser (CuK_α) в диапазоне углов 2θ 10 $^\circ$ –90 $^\circ$ с шагом 0.02 $^\circ$ 2θ и выдержкой 5 с/шаг. Обработку экспериментальных данных, в том числе уточнение параметров элементарной ячейки, осуществляли с использованием программного комплекса $\text{Diffrac}^{\text{plus}}$ EVA и Topas 4.2.0.2.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-5910LV, снабженном энергодисперсионной аналитической системой Oxford Instruments AZtec Energy.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} , использовали суспензии порошков в вазелиновом масле.

Термический анализ образцов проводили с помощью анализатора TA Instruments SDT Q-600. Нагрев осуществляли в токе аргона в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 5 град/мин , масса навесок составляла $\sim 50\text{ мг}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Осаждением плавиковой кислотой из водного раствора сульфата церия(IV) был получен твердофазный продукт, фазовый состав которого удовлетворительно совпадает с кристаллическими гидратами тетрафторида церия, полученными ранее [27, 28]. Отметим, что в анализируемом порошке присутствует и рентгеноаморфная фаза, что характерно для продуктов взаимодействия сульфата церия с плавиковой кислотой [28].

Рентгеноспектральный микроанализ полученного порошка показал, что мольное соотношение F/Se в нем близко к 4, содержится также незначительное ($\sim 0.2\text{--}0.4\text{ ат. \%}$) количество серы, очевидно, в составе примесных сульфат-ионов.

Выдержка порошка гидратированного тетрафторида церия в воде в автоклаве при температуре 80°C в течение суток привела к получению твердофазного продукта, на дифрактограмме которого (рис. 1) помимо рефлексов исходного гидрата наблюдаются рефлексы неописанной ранее кубической фазы с параметром кристаллической ячейки $\sim 11.6\text{ \AA}$ [32], а также рефлексы, отвечающие CeF_3 (пр. гр. $R\bar{3}c1$ [33]).

Гидротермальная обработка исходного гидратированного тетрафторида церия при более высокой температуре (100°C) в течение суток привела к получению продукта, дифрактограмма которого приведена на рис. 2.

Основным компонентом полученного порошка является описанная выше кубическая фаза, рефлексы которой проиндексированы в пр. гр. $Fm\bar{3}m$, уточненное значение параметра элементарной ячейки составило $11.6624(6)\text{ \AA}$. В качестве незначительной примеси присутствует CeF_3 .

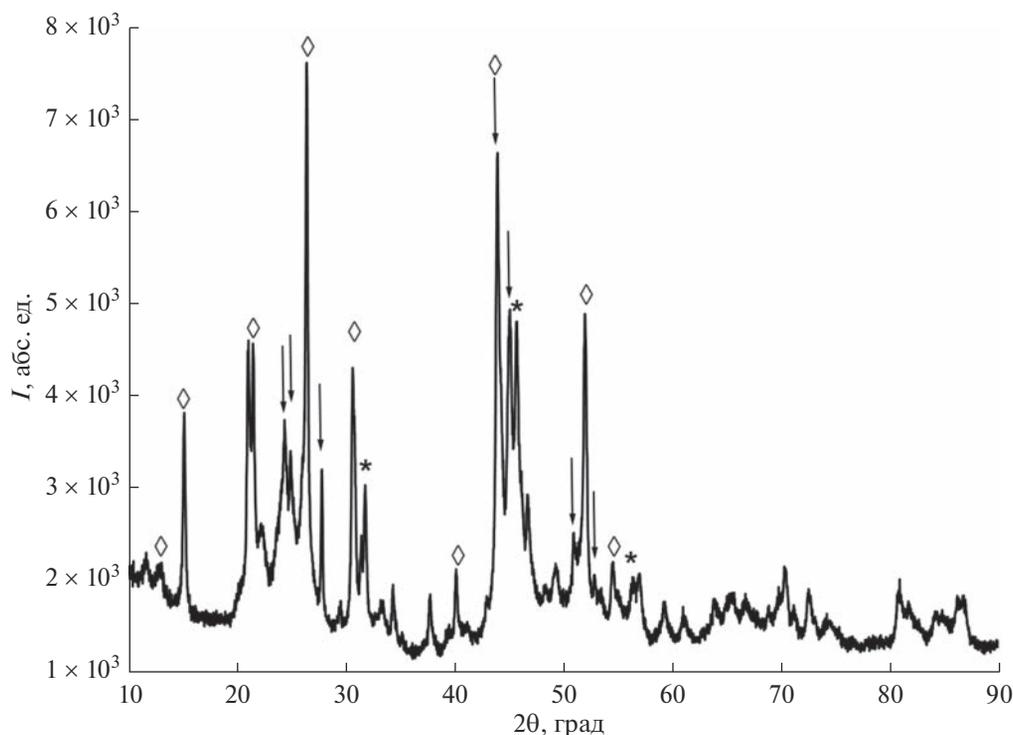


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного выдержкой гидрата тетрафторида церия в воде при 80°C в течение 1 сут. Символами * отмечены основные рефлексы, отвечающие исходному $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; стрелками — основные рефлексы, отвечающие CeF_3 ; символами ◇ — основные рефлексы фазы, индексируемой в кубической сингонии (пояснения в тексте).

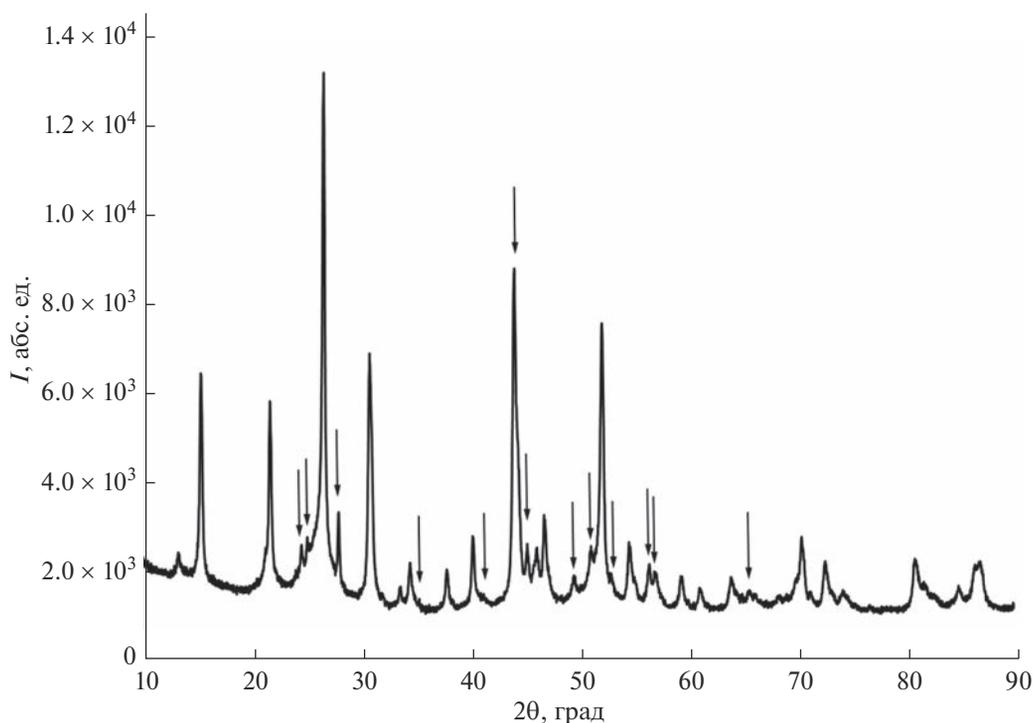


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 100°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия.

Состав полученного соединения установлен по данным химического анализа. Экспериментально определенное содержание церия в образце составляет 64.8 мас. %, фтора — 29.1 мас. %, что близко к соответствующим значениям для $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для которого расчетное содержание церия равно 63.2 мас. %, фтора — 28.9 мас. %. Несколько повышенное содержание этих элементов может быть связано с присутствием в образце примеси CeF_3 (рис. 2). Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что основным продуктом гидротермальной обработки гидрата тетрафторида церия при 100°C является новое соединение состава, близкого к $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

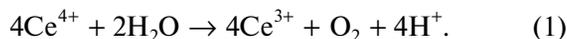
Анализ литературы по кристаллохимии фторидов редкоземельных и трансурановых элементов показал, что существует несколько классов соединений, имеющих подобную структуру и состав [32, 34–40]. К ним относятся безводные соли состава $\gamma\text{-KLn}_3\text{F}_{10}$ [38] и гидраты двойных фторидов редкоземельных элементов и тория $\gamma\text{-ThLn}_2\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ или Yb^{3+} , $Fm\bar{3}m$, $a \sim 10.7 \text{ \AA}$) [32]. Известны также гидраты двойных фторидов состава $\delta\text{-ALn}_3\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$, $Fm\bar{3}m$, $a \sim 15.4 \text{ \AA}$) [32].

На основании литературных данных можно предположить, что основным продуктом гидро-

термальной обработки гидратированного тетрафторида церия при 100°C является $[\text{Ce}^{4+}(\text{Ce}^{3+})_2\text{F}_{10}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. В то же время корректное установление природы полученного соединения требует проведения дополнительных исследований, например рентгеновской спектроскопии поглощения.

Сопоставление данных рентгенофазового анализа образцов, полученных при 80 и 100°C (рис. 1 и 2), позволяет утверждать, что новая фаза предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ формируется уже при 80°C.

Образование трехвалентного церия при низкотемпературной гидротермальной обработке гидратированного тетрафторида церия(IV) может быть связано с известной способностью соединений четырехвалентного церия окислять воду при температурах выше 60°C [10, 41, 42] с образованием молекулярного кислорода в соответствии со схемой:



Дополнительным подтверждением протекания этой реакции являются высокая кислотность маточных растворов (рН 2–3) и наличие кристаллического трифторида церия (CeF_3 , пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7.1293(7)$, $c = 7.285(2) \text{ \AA}$) в составе продукта гидротермальной обработки (рис. 2).

ИК-спектроскопия полученного порошка (рис. 3) подтверждает наличие в нем молекул во-

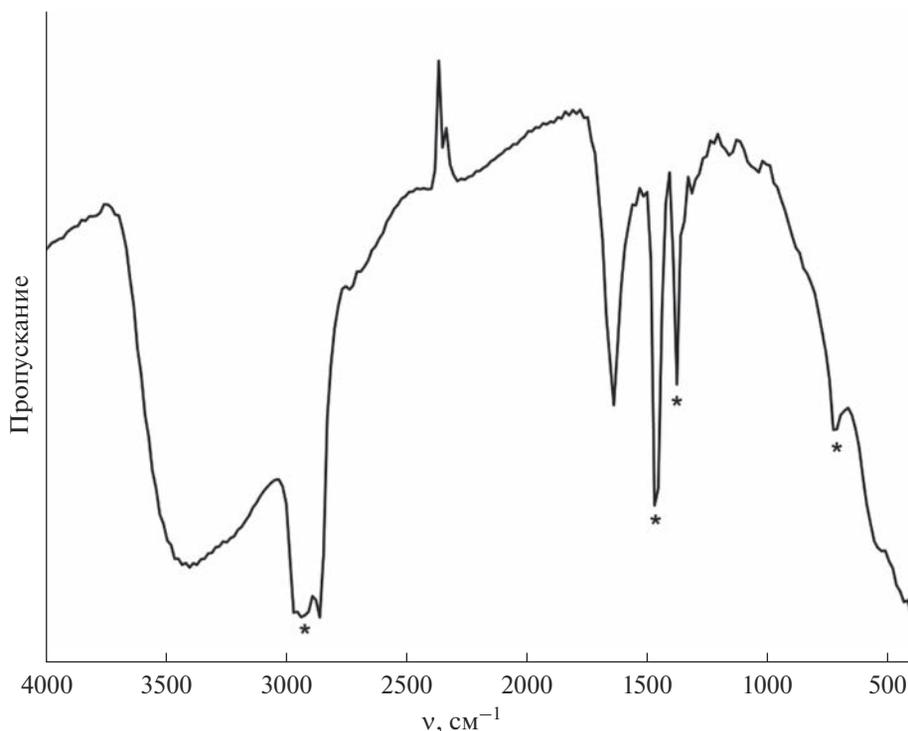


Рис. 3. ИК-спектр образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 100°C в течение 1 сут. Символами * отмечены полосы поглощения вазелинового масла.

ды, связанных водородными связями с фторид-ионами. В ИК-спектре присутствует широкая полоса поглощения с минимумом при 3395 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$, а также полоса поглощения при 1637 cm^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ молекул воды. Широкая полоса с максимумами при 432 и 401 cm^{-1} может являться наложением полос трансляционных колебаний $\tau(\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{F})$ и валентных колебаний $\nu(\text{Ce}-\text{F})$. Сопоставление экспериментального ИК-спектра с результатами моделирования, проведенного ранее [28], позволяет заключить, что в структуре соединения предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ присутствуют водородные связи между атомами фтора и молекулами гидратной воды $\text{F}\cdots\text{HOH}$.

Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при температуре 100°C, приведены на рис. 4. Подобно другим гидратам лантанидов и актинидов, имеющих кубическую структуру [32], потеря массы начинается практически с 30°C. Первые два эндотермических эффекта (40 и 145°C) можно отнести к потере адсорбированной и гидратной воды соответственно. Третий, эндотермический, эффект в области 255°C связан, по-видимому, с потерей воды, находящейся в составе иона гидроксония

H_3O^+ [32]. Экзотермический эффект с максимумом при 313°C отвечает выделению HF [32]. Характер термического разложения анализируемого образца в целом соответствует результатам термогравиметрического и дифференциального термического анализа фазы $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [32]. По данным РФА, конечным продуктом термического разложения до 500°C является трифторид церия CeF_3 .

Расчет потерь массы образцом при термическом разложении также дает возможность оценить его состав. Общая потеря массы образцом при нагревании до 500°C составляет ~10.5%, при этом уменьшение массы при удалении гидратной воды и разложении иона гидроксония составляет 7.9%, а при выделении HF – 2.6% соответственно, и удовлетворительно соотносятся как 3 : 1. Теоретические значения этих потерь массы фазой $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с образованием CeF_3 составляют 8.1 и 2.8% соответственно. Результаты термогравиметрии подтверждают химический состав нового соединения как $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, что наиболее вероятно, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для получения дополнительной информации о процессах, протекающих в ходе нагрева фазы предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ее подвергали термической обработке при температуре 300°C в динамической инертной атмосфере (аргон) в течение 1 ч. По данным РФА (рис. 5) продукт отжига содержит две фазы: CeF_3 (пр. гр.

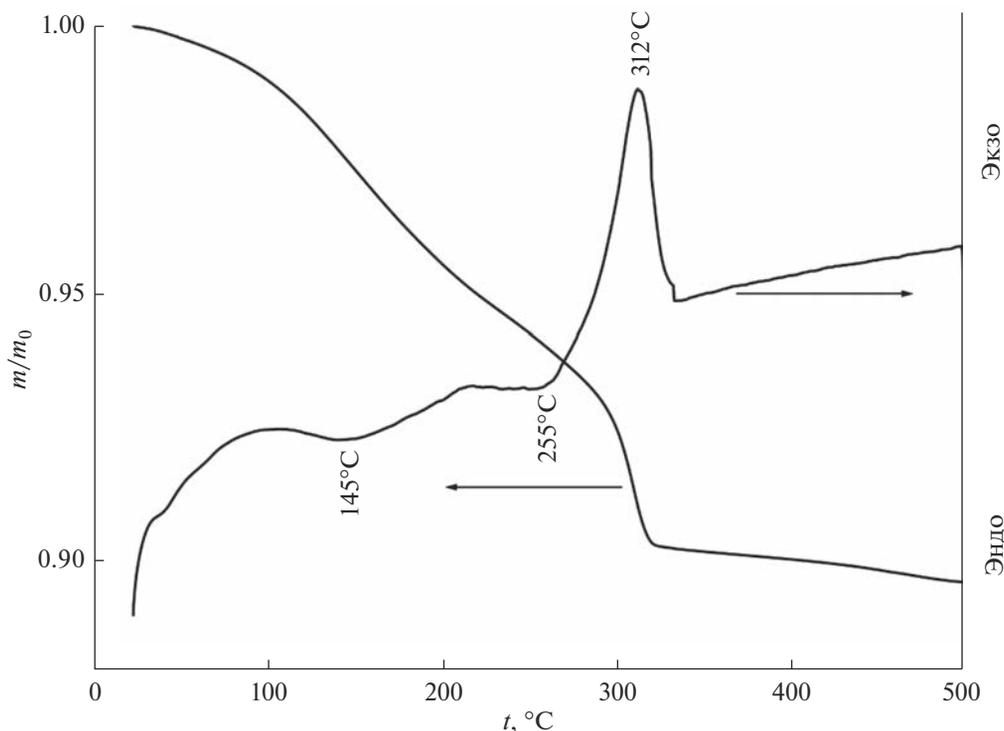


Рис. 4. Данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при температуре 100°C в течение 1 сут.

$P\bar{3}c1$, $a = 7.1319(5)$, $c = 7.2893(6)$ Å) и $Ce_3F_{10} \cdot xH_2O$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5745(9)$ Å), но относительное содержание в нем трифторида церия значительно выше, чем в исходном продукте гидротермальной обработки (рис. 2). Увеличение содержания кристаллического трифторида церия в результате термического отжига может быть связано с восстановлением четырехвалентного церия водой при повышенных температурах.

РФА показал, что в результате нагрева фазы предполагаемого состава $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$ от комнатной температуры до 300°C происходит уменьшение параметра элементарной ячейки от ~11.66 до ~11.57 Å. Данный эффект может быть связан с удалением кристаллизационной воды при сохранении структурного каркаса соединения. Аналогичное сжатие элементарной ячейки с сохранением кристаллической структуры в ходе дегидратации наблюдалось ранее для $CeF_4 \cdot H_2O$ [28] и $\gamma-ThEr_2F_{10} \cdot xH_2O$ [32].

Гидротермальная обработка исходного гидрата тетрафторида церия при 130°C приводит к образованию твердофазного продукта, дифрактограмма которого приведена на рис. 6. Анализ полученных данных показывает, что в его составе присутствуют три кристаллические фазы. Первая соответствует соединению предполагаемого состава $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.6841(7)$ Å).

Вторая кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4174(3)$ Å) и представляет собой либо диоксид церия, либо изоструктурный ему CeOF. Параметр элементарной ячейки CeO_2 составляет 5.41 Å [43, 44], а CeOF — 5.69–5.70 Å [45–47], поэтому наиболее вероятно, что вторая кристаллическая фаза представляет собой диоксид церия. Рефлексы третьей фазы соответствуют трифториду церия (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a = 7.132(2)$, $c = 7.277(2)$ Å).

Таким образом, при гидротермальной обработке гидратированного тетрафторида церия при 130°C одновременно протекают процессы восстановления Ce^{+4} до Ce^{+3} (реакция (1)) и гидролиза с образованием кристаллического диоксида церия. Отметим, что даже CeF_3 при повышенных температурах в присутствии воды и кислорода подвергается окислительному гидролизу до CeO_2 [48].

Можно ожидать, что при повышении температуры гидротермальной обработки гидролитические процессы будут протекать с более высокой скоростью, что приводит к полному разрушению $Ce_3F_{10} \cdot 3H_2O$. Действительно, рентгенофазовый анализ твердофазного продукта, полученного гидротермальной обработкой исходного гидратированного тетрафторида церия при 220°C, показал присутствие в нем только двух кристалличе-

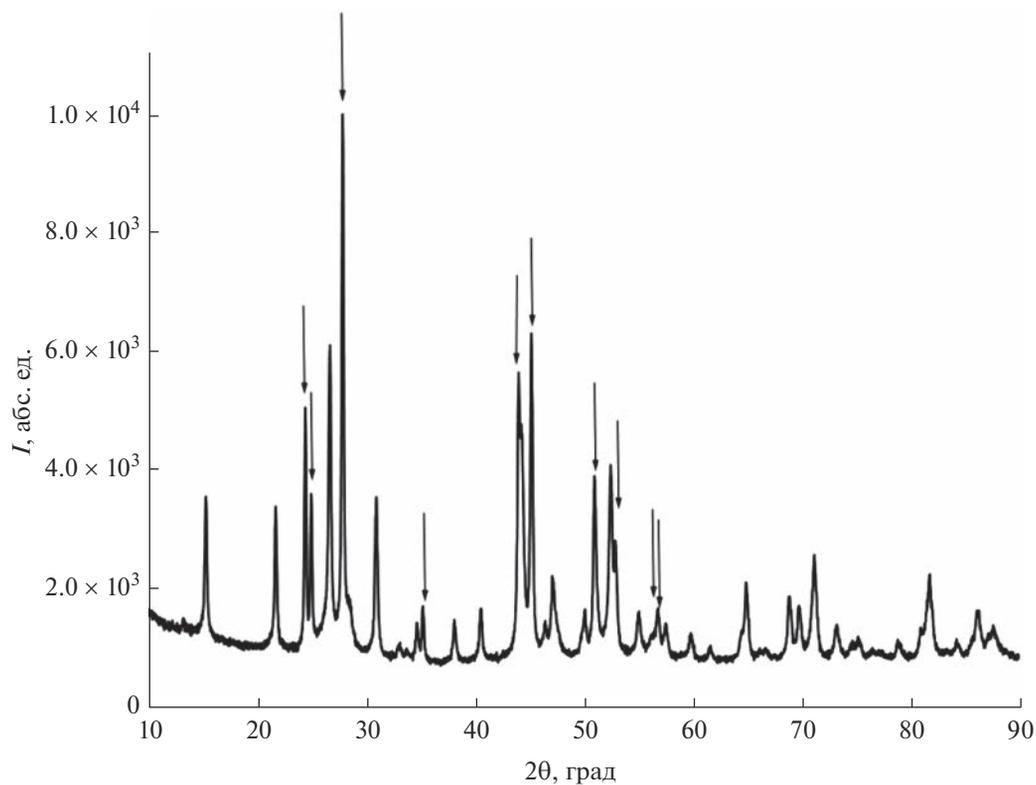


Рис. 5. Дифрактограмма образца, полученного отжигом в инертной атмосфере фазы предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300°C в течение 1 ч. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия.

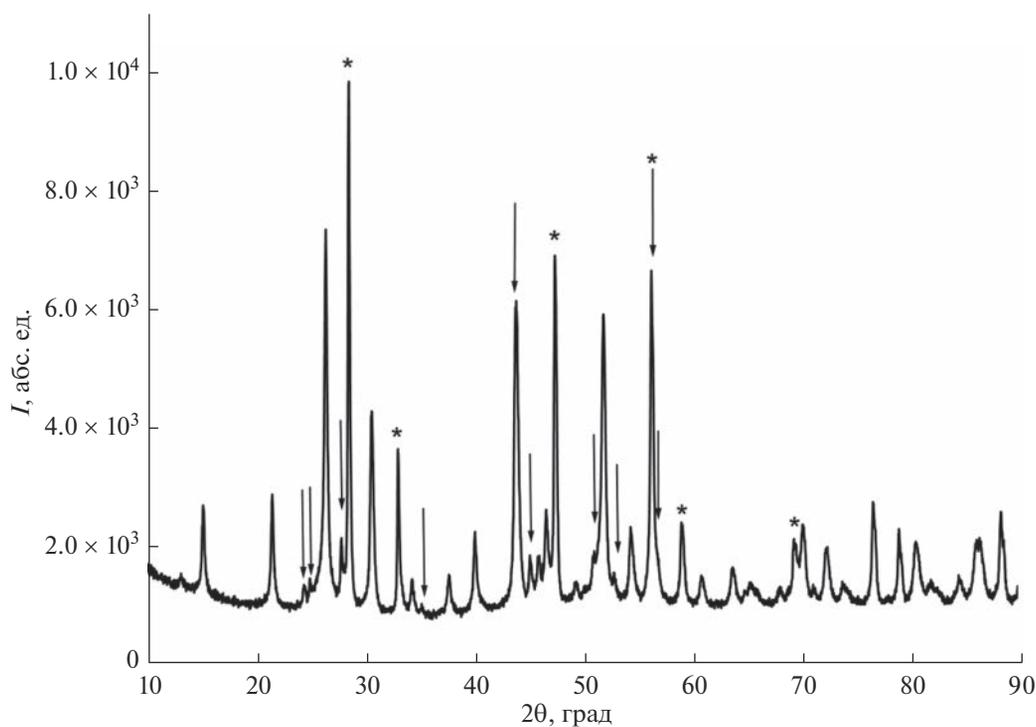


Рис. 6. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 130°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия; символами * — диоксиду церия.

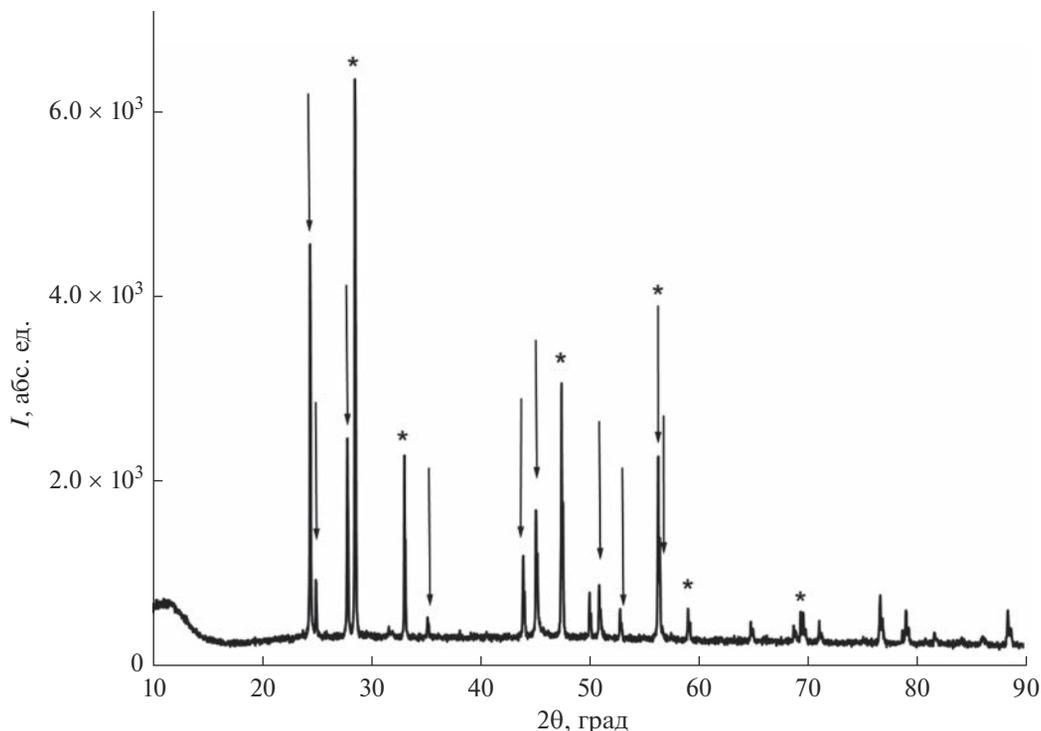


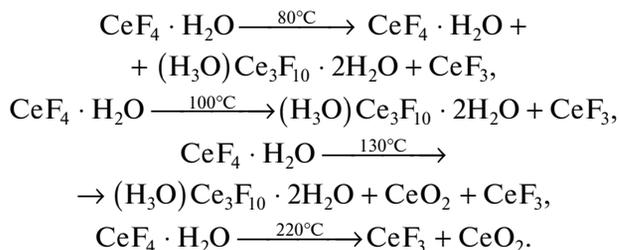
Рис. 7. Дифрактограмма образца, полученного гидротермальной обработкой исходного гидрата тетрафторида церия при 220°C в течение 1 сут. Стрелками отмечено положение основных рефлексов, отвечающих трифториду церия; символами * – диоксиду церия.

ских фаз (рис. 7): CeO_2 ($a = 5.41381(4) \text{ \AA}$) и CeF_3 ($a = 7.13112(6)$, $c = 7.2868(2) \text{ \AA}$).

Таким образом, увеличение температуры гидротермальной обработки до 130 и 220°C приводит к восстановлению фторидов четырехвалентного церия с образованием CeF_3 и их гидролизу с формированием CeO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поведения гидрата тетрафторида церия в гидротермальных условиях показал, что при температурах 80–100°C происходит частичное восстановление четырехвалентного церия водой с образованием ранее неопisanного соединения, которому может быть приписан состав $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или, как наиболее вероятный, $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При более высоких температурах гидротермальной обработки (130–220°C) также происходит гидролиз фторидных соединений церия с образованием кристаллического CeO_2 . Гидротермальная обработка при 220°C приводит к полному восстановлению церия(IV) в составе фторидных соединений и образованию наряду с CeO_2 кристаллического CeF_3 . Предполагаемые схемы химических процессов, протекающих в гидротермальных условиях, представлены ниже:



Фаза предполагаемого состава $\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (или $(\text{H}_3\text{O})\text{Ce}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть первым гидратом фторида церия, изоструктурным описанным ранее гидратам двойных фторидов редкоземельных элементов и актиноидов $\text{AnLn}_2\text{F}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Th}^{4+}$; $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}$, Dy^{3+} или Yb^{3+}). Данная фаза кристаллизуется в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки 11.66 Å. Ее нагрев до температуры 300°C в инертной атмосфере приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.57 \text{ \AA}$) и частичному разложению с образованием CeF_3 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке РФН (грант № 19-13-00416).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lin H.-J., Li H.-W., Murakami H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.239>
- Liu G.K., Jursich G., Huang J. et al. // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 213–214. P. 207. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90905-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90905-9)
- Sun Y., Yang X., Mei H. et al. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 17. P. 11348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00332>
- Haase M., Schäfer H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 5808. <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>
- Shan G.-B., Demopoulos G.P. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 4373. <https://doi.org/10.1002/adma.201001816>
- van der Ende B.M., Aarts L., Meijerink A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11(47). P. 11081. <https://doi.org/10.1039/b913877c>
- Wang F., Liu X. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38(4). P. 976. <https://doi.org/10.1039/b809132n>
- Wang F., Banerjee D., Liu Y. et al. // *Analyst.* 2010. V. 135. P. 1839. <https://doi.org/10.1039/c0an00144a>
- Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119(31). P. 8452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04105>
- Binnemans K. // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 2006. V. 36. P. 281. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(06\)36003-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(06)36003-5)
- Furuya T., Kamlet A.S., Ritter T. // *Nature.* 2011. V. 473. P. 470. <https://doi.org/10.1038/nature10108>
- Grzechnik A., Underwood C.C., Kolis J.W. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2013. V. 156. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.002>
- Lopez C., Deschanel X., Bart J.M. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 312. P. 76. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01549-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01549-0)
- Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al. // *Dalton. Trans.* 2017. V. 46. P. 13553. <https://doi.org/10.1039/C7DT02251D>
- Schmidt R., Müller B.G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. V. 625. P. 605. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199904\)62-5:4<605::AID-ZAAC605>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199904)62-5:4<605::AID-ZAAC605>3.0.CO;2-6)
- Zachariasen W.H. // *Acta Crystallogr.* 1949. V. 2. P. 388. <https://doi.org/10.1107/S0365110X49001016>
- Brown D. // *Halides of the Lanthanides and Actinides.* New York: Wiley, 1968. 288 p.
- Gabela F., Kojić-Prodić B., Šljukić M. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1977. V. 33(12). P. 3733. <https://doi.org/10.1107/S0567740877011960>
- Waters T.N. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1960. V. 15. P. 320. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(60\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(60)80061-9)
- Hall D., Rickard C.E.F., Waters T.N. // *Nature.* 1965. V. 207. P. 405. <https://doi.org/10.1038/207405b0>
- Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Tkachev V.V. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online.* 2006. V. 62(2). P. M196. <https://doi.org/10.1107/S1600536805042479>
- Du Y., Yu J., Chen Y. et al. // *Dalton. Trans.* 2009. V. 2009. P. 6736. <https://doi.org/10.1039/b902998b>
- Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Короева Л.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2001. Т. 46. № 11. С. 1833.
- Рахматуллаев К., Талипов Ш.Т., Юсупова Р. // *Докл. АН УзССР.* 1962. № 4. P. 46.
- Опаловский А.А. // *Изв. СО АН СССР.* 1964. Т. 67. С. 46.
- Киселев Ю.М., Мартыненко Л.И., Спицын В.И. // *Журн. неорганической химии.* 1975. Т. 20. С. 576.
- Asker W., Wylie A. // *Aust. J. Chem.* 1965. V. 18. № 7. P. 959. <https://doi.org/10.1071/CH9650959>
- Il'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2020. V. 236. P. 109576. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109576>
- Dawson J.K., D'Eye R.W.M., Truswell A.E. // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 3922. <https://doi.org/10.1039/jr9540003922>
- Champion M.J.D., Levason W., Reid G. // *J. Fluor. Chem.* 2014. V. 157. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.10.014>
- Il'in E.G., Parshakov A.S., Yarzhevsky V.G. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2021. V. 251. P. 109897. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109897>
- Le Berre F., Boucher E., Allain M. et al. // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 2578. <https://doi.org/10.1039/b002520h>
- Cheetham A.K., Fender B.E.F., Fuess H. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1976. V. 32. P. 94. <https://doi.org/10.1107/S0567740876002380>
- Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Tkatchenko E.A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. P. 1065. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
- Caron C., Boudreau D., Ritcey A.M. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 9955. <https://doi.org/10.1039/C5TC02527C>
- Andrrev O.V., Razumkova I.A., Boiko A.N. // *J. Fluor. Chem.* 2018. V. 207. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.12.001>
- Stephens N.F., Lightfoot P. // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 260. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.032>
- Podberezskaya N.V., Potapova O.G., Borisov S.V. et al. // *J. Struct. Chem.* 1977. V. 17. P. 815. <https://doi.org/10.1007/BF00746034>

39. *Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V.* // Progress in Fluorine Science Series. Elsevier, 2016. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
40. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2017. V. 8(4). P. 462.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-462-470>
41. *Dzhabiev T.S., Tkachenko V.Y., Dzhabieva Z.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94(7). P. 1330.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060096>
42. *Kärkäs M.D., Verho O., Johnston E.V. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863.
<https://doi.org/10.1021/cr400572f>
43. *Prieur D., Bonani W., Popa K. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 5760.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00506>
44. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Butorin S.M. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 18142.
<https://doi.org/10.1039/c9nr06032d>
45. *Finkelburg W., Stein A.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1296.
<https://doi.org/10.1063/1.1747929>
46. *Udayakantha M., Schofield P., Waetzig G.R. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.017>
47. *Baenziger N.C., Holden J.R., Knudson G.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 4734.
<https://doi.org/10.1021/ja01647a073>
48. *Zakiryanova I.D., Mushnikov P.N., Nikolaeva E.V. et al.* // Processes. 2023. V. 11. P. 988.
<https://doi.org/10.3390/pr11040988>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$
($n = 6, 9$) К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО
АНИОНА $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7$)

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

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

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

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 31.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Изучена реакция ряда нитрилиевых производных клозо-декаборатного аниона с гексаметилен- и нонаметилендиамином. Показано, что процесс протекает с функционализацией обеих аминогрупп нуклеофила с образованием амидинов типа $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7; n = 6, 9$). Целевые соединения охарактеризованы методами мультителлерной ЯМР- и ESI-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, амидины, полифункциональные нуклеофилы

DOI: 10.31857/S0044457X23600883, EDN: LNEGCS

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вырос интерес к соединениям на основе кластерных анионов бора в связи с возможностью их использования в катализе [1–4], создании оптических [5–7] и voltaических устройств [8–12], противомикробных и противовирусных препаратов [13–17]. Одним из важнейших направлений для использования клозо-боратных анионов и их замещенных производных остается БНЗТ ряда онкологических заболеваний [18–23], для этого необходима разработка новых методов направленной модификации кластерных систем с целью введения транспортных, диагностических и других функциональных групп.

Клозо-декаборатный анион способен вступать в реакции экзо-полиэдрического замещения как атомов водорода [24–28], так и различных функциональных групп [29–32]. Известен ряд окислительных процессов, в которых кластерный анион подвергается димеризации [33, 34] или раскрытию ароматической системы с образованием нидо-боранов [35, 36].

Одним из способов функционализации клозо-декаборатного аниона является модификация экзополиэдрических заместителей. К подобным реакциям относятся процессы с раскрытием циклических оксониевых заместителей [37–39], присоединение к кратным связям карбок-

сильных [40–44] и нитрилиевых производных [45–49]. Особо стоит отметить, что указанные методы позволяют получать замещенные производные, в которых функциональная группа отделена от кластерного фрагмента спейсерной группой, длину и природу которой можно варьировать в широких пределах.

В настоящей работе изучена реакция присоединения алифатических диаминных производных клозо-декаборатного аниона. Показано, что нуклеофильное присоединение протекает сразу по двум аминогруппам, что приводит к образованию замещенных амидинов общего вида $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7; n = 6, 9$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с безводным бромидом калия.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по

дейтерию. Образцы готовили в виде растворов в CD_3CN . Соединения $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ использовали в качестве внешних стандартов.

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

Коммерческие растворители, гексаметилендиамин, нонаметилендиамин и органические нитрилы марок “х. ч.” и “о. с. ч.” (Химмед, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Исходные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1**), Et (**2**), ^iPr (**3**), ^tBu (**4**)) синтезировали по методикам [50, 51].

Общая методика синтеза бифункциональных амидинов

Готовили раствор нитрилиевого производного (**1**)–(**4**) (0.5 ммоль) в смеси ацетонитрил/дихлорметан = 1 : 1 (10 мл) и добавляли соответствующий алифатический диамин (0.3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона. После этого реакционный раствор концентрировали на роторном испарителе. Сухой остаток растворяли в дихлорметане (10 мл) и промывали последовательно 0.05н водным раствором лимонной кислоты (2×5 мл) и дистиллированной водой (2×5 мл). Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**5**). Из 0.200 г **1** и 0.035 г $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ получено 0.203 г (88.6%) соединения **5**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3330, 3308, 3267 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2466 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1640 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.4 (с, 1В, В(10)), –6.7 (с, 1В, В(1)), –17.2 (с, 1В, В(6)), –25.3 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.3 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.31 (уш. с, 2Н, В–NH), 6.08 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.31 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.07 (16Н, Bu_4N), 1.98 (с, 3Н, NCCCH_3), 1.72 (м, 4Н, $-\text{CH}_2-$), 1.59 (м, 20Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.36 (16Н, Bu_4N), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 166.0 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 43.8 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.9 ($\text{NHCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 26.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 20.2 (Bu_4N), 18.9 (Bu_4N), 18.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}=\text{NH}$), 13.7 (Bu_4N).

HRMS (ESI), $m/z = 216.2633$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 216.2630$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**6**). Из 0.200 г **1** и 0.047 г $\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2$ получено 0.210 г (87.5%) соединения **6**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3335, 3312, 3262 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2470 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1642 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.2 (с, 1В, В(10)), –6.7 (с, 1В, В(1)), –17.6 (с, 1В, В(2)), –26.2 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –29.4 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.30 (уш. с, 2Н, В–NH), 6.07 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.29 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16Н, Bu_4N), 2.95 (2Н, $-\text{CH}_2-$), 1.97 (с, 3Н, NCCCH_3), 1.72 (м, 4Н, $-\text{CH}_2-$), 1.60 (м, 22Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.36 (22Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.8 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 44.0 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 30.1, 30.0, 29.7, 27.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ – алифатические), (Bu_4N), 20.2 (Bu_4N), 18.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}=\text{NH}$), 13.7 (Bu_4N).

HRMS (ESI), $m/z = 237.2867$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 237.2864$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**7**). Из 0.207 г **2** и 0.035 г $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ получено 0.216 г (91.1%) соединения **7**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3340, 3316, 3272 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2551 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1648 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.0 (с, 1В, В(10)), –6.2 (с, 1В, В(1)), –17.1 (с, 1В, В(6)), –25.7 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.8 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.26 (уш. с, 2Н, В–NH), 5.93 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.34 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16Н, Bu_4N), 2.30 (кв, 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 1.72 (м, 4Н, CH_2), 1.60 (м, 20Н, CH_2 + Bu_4N), 1.35 (16Н, Bu_4N), 1.02 (т, 6Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 164.9 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 43.6 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 30.4 ($\text{NHCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.5 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$), 26.5 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 20.4 (Bu_4N), 18.8 (Bu_4N), 14.2 (Bu_4N), 11.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{NH}$).

HRMS (ESI), $m/z = 230.2789$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 230.2786$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**8**). Из 0.207 г **2** и 0.047 г $\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2$ получено 0.215 г (86.7%) соединения **8**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3338, 3316, 3272 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2548 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1643 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.1 (с, 1В, В(10)), –6.0 (с, 1В, В(1)), –17.3 (с, 1В, В(6)), –25.0 (с, 5В, В(3, 5, 6, 7)), –28.2 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.32 (уш. с, 2Н, В–NH), 5.99 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.25 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.09 (16Н, Bu_4N), 2.30 (кв, 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 1.63–1.32 (м, 46Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.02 (т, 6Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

$J = 8$ Гц) 0.95 (24H, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.5 ($C=NH$), 59.2 (Bu_4N), 43.0 ($NH-CH_2$), 30.1, 30.0, 29.7, 27.2 (CH_2 – алифатические), 28.4 ($CH_3CH_2C=NH$), 26.5 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 20.4 (Bu_4N), 18.5 (Bu_4N), 14.1 (Bu_4N), 11.0 ($CH_3CH_2C=NH$).

HRMS (ESI), $m/z = 251.3025$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_2H_5)_2NH(CH_2)_9NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-} 251.3021$ а.е.м.).

$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9NH=C(^n C_3H_7)NH(CH_2)_6NH(^n C_3H_7)C=NH B_{10}H_9]$ (**9**). Из 0.214 г **3** и 0.035 г $NH_2C_6H_{12}NH_2$ получено 0.215 г (84.3%) соединения **9**.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3345, 3322, 3287 $\nu(N-H)$, 2550 $\nu(B-H)$, 1648 $\nu(C=N)$; $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.3 (с, 1В, В(10)), –5.8 (с, 1В, В(1)), –16.4 (с, 1В, В(6)), –25.3 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.3 (с, 3В, В(4, 8, 9)). 1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.35 (уш. с, 2H, В–NH), 5.55 (уш. с, 2H, C=NH), 3.33 (т, 4H, $-CH_2-$, $J = 6$ Гц), 3.16 (16H, Bu_4N), 2.31 (кв, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 1.80 (м, 4H, $-CH_2-$), 1.63 (м, 20H, $-CH_2- + Bu_4N$), 1.49 (м, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.47 (16H, Bu_4N), 1.01 (м, 30H, $-CH_2-CH_3 + Bu_4N$). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.0 ($C=NH$), 59.1 (Bu_4N), 43.2 ($NH-CH_2$), 35.0 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 30.4 ($NHCH_2-CH_2$), 26.3 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 21.6 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 20.3 (Bu_4N), 18.9 (Bu_4N), 14.2 (Bu_4N), 13.1 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$).

HRMS (ESI), $m/z = 244.2943$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_3H_7)_2NH(CH_2)_6NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-} 244.2942$ а.е.м.).

$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9NH=C(^n C_3H_7)NH(CH_2)_9NH(^n C_3H_7)C=NH B_{10}H_9]$ (**10**). Из 0.214 г **3** и 0.047 г $NH_2C_9H_{18}NH_2$ получено 0.220 г (90.1%) соединения **10**.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3350, 3333, 3292 $\nu(N-H)$, 2552 $\nu(B-H)$, 1640 $\nu(C=N)$; $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.9 (с, 1В, В(10)), –6.2 (с, 1В, В(1)), –17.1 (с, 1В, В(6)), –25.8 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.7 (с, 3В, В(4, 8, 9)). 1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.25 (уш. с, 2H, В–NH), 5.95 (уш. с, 2H, C=NH), 3.30 (т, 4H, $-CH_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16H, Bu_4N), 2.23 (кв, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 1.60–1.36 (м, 50H, $-CH_2- + CH_2-CH_2-CH_3 + Bu_4N$),

0.96 (т, 6H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 0.87 (24H, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 164.8 ($C=NH$), 59.2 (Bu_4N), 42.8 ($NH-CH_2$), 35.7 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 30.4, 30.0, 29.6, 27.3 (CH_2 – алифатические), 26.5 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 21.3 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 20.4 (Bu_4N), 18.4 (Bu_4N), 14.3 (Bu_4N), 13.2 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$).

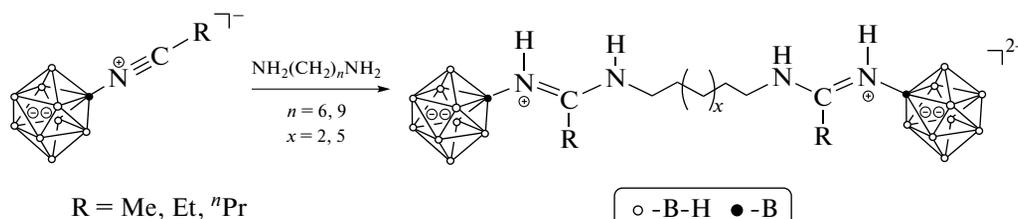
HRMS (ESI), $m/z = 265.3181$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_3H_7)_2NH(CH_2)_9NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-} 265.3177$ а.е.м.).

Аналогично проводили реакцию с $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NC^t C_4H_9]$ (**4**). Образующуюся смесь продуктов не разделяли. Анализировали по данным ESI–MS высокого разрешения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе была изучена реакция алифатических диаминов на примере $NH_2(CH_2)_6NH_2$ и $NH_2(CH_2)_9NH_2$ с рядом нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^nPr, ^tBu$). По аналогии с производными на основе этилендиамина [52] ожидали получения производных со свободной пendantsкой аминогруппой, однако независимо от соотношения реагентов, избытка нуклеофила и очередности добавления компонентов в реакцию для анионов $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^nPr$) происходило образование продуктов исключительно нуклеофильного присоединения по обеим аминогруппам. Вероятно, это связано с высокой скоростью процесса присоединения аминогруппы к тройной связи азот–углерод заместителя, а также с отсутствием стерических затруднений, в отличие от продукта присоединения этилендиамина. Для оптимизации процесса выделения целевых продуктов было выбрано соотношение нитрильное производное : диамин = 2 : 1.

В случае стерически затрудненного нитрильного производного $[2-B_{10}H_9NC^t Bu]^-$ наблюдали образование продуктов функционализации одной и обеих аминогрупп, на что указывают данные масс-спектрометрии с ионизацией электропылением. В целом реакция может быть представлена в виде схемы:



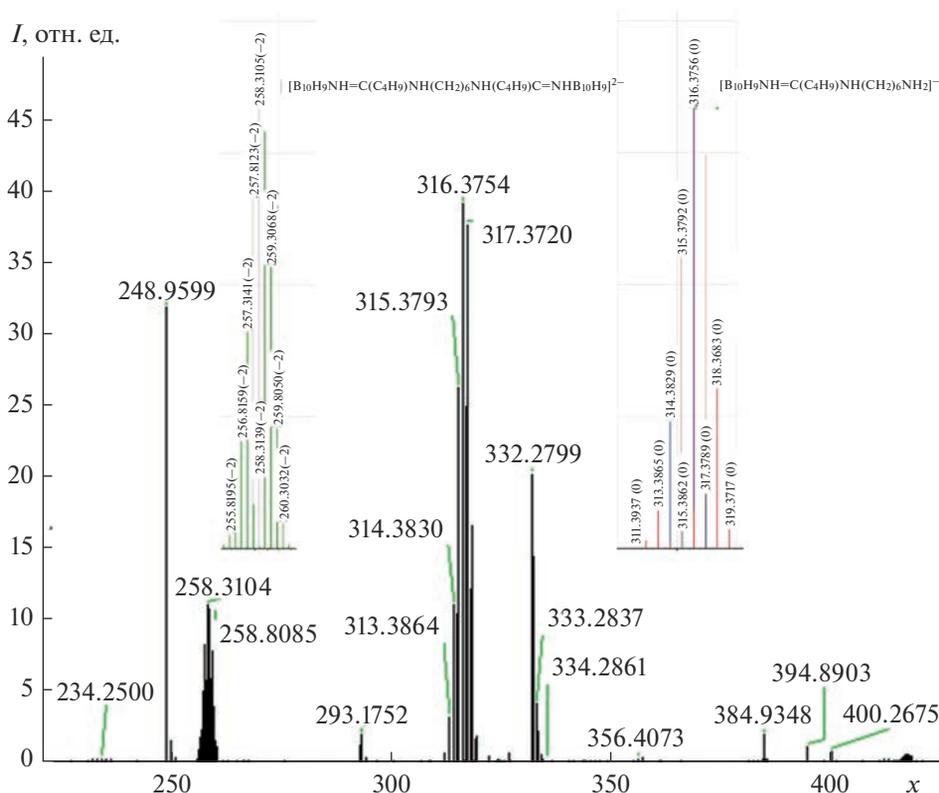


Рис. 1. Отрицательная область ESI–HRMS–спектра продуктов присоединения $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ к нитрилевому производному $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}'\text{C}_4\text{H}_9]$. На вставках изображены расчетные спектры для соответствующих анионов.

Процесс присоединения диаминов к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона контролировали с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В спектрах продуктов наблюдалась картина, типичная для продуктов амидиновой структуры [52], т.е. присутствовали три группы сигналов: от апикальных атомов бора в областях 1.3...0.2 м.д. ($\text{B}(10)$, $I = 1$) и $-5.8...-6.7$ м.д. ($\text{B}(1)$, $I = 1$), от связанного с заместителем атома бора в диапазоне $-16.4...-17.6$ м.д. ($\text{B}(2)$, $I = 1$), от незамещенных экваториальных атомов бора в диапазонах $-25.0...-26.2$ м.д. (4B , $\text{B}(3, 5, 6, 7)$) и $-28.2...-29.4$ м.д. (3B , $\text{B}(4, 8, 9)$). Как было обнаружено ранее для производных амидинового типа на основе первичных аминов, сильнополюсный сдвиг сигнала от атома $\text{B}(1)$ указывает на наличие внутримолекулярной диводородной связи [49].

Строение заместителей в полученных продуктах устанавливали по данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. В ^1H ЯМР-спектрах всех соединений присутствуют характерные сигналы амидинового фрагмента — два уширенных синглета от протонов аминной и иминной групп при 8.32...8.36 и 5.99...6.08 м.д. соответственно и сигналы протонов алкильных заместителей. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов катионов, амидиновых заместителей и полиметиленовых спейсеров указы-

вает на образование замещенных продуктов вида $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]^{2-}$.

Кроме того, важную информацию дают масс-спектры полученных соединений. В отрицательной области масс-спектров наблюдаются интенсивные пики, соответствующие двухзарядным анионам $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]^{2-}$. Например, отрицательная область ESI–HRMS спектра соединения **5** содержит пик 216.2633 а.е.м., что соответствует аниону $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$ (теоретически рассчитано 216.2630 а.е.м.).

Как указано выше, в случае стерически затрудненного нитрилевого производного $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}'\text{C}_4\text{H}_9]$ наблюдается, по данным масс-спектрометрии, образование продуктов нуклеофильного присоединения по одной и двум аминогруппам $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена реакция нуклеофильного присоединения алифатических диаминов к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона и предложен эффективный метод получения замещен-

ных производных амидинового типа, содержащих два кластерных фрагмента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2020. V. 566. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
2. Wang L., Sun W., Duttwyler S. et al. // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 299. P. 122167. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122167>
3. Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 60. P. 30750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
4. Deng X., Yao F., Wang Z. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2023. V. 11. № 2. P. 809. <https://doi.org/10.1039/D2TA07827A>
5. Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
6. Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. et al. // *J. Lumin.* 2021. V. 237. P. 118156. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118156>
7. Jacob L., Rzeszotarska E., Koyioni M. et al. // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 14. P. 6476. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
8. Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al. // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. P. 782. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
9. Toyama N., Kim S., Oguchi H. et al. // *J. Energy Chem.* 2019. V. 38. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.009>
10. Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // *J. Power Sources.* 2018. V. 404. № August. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
11. Moury R., Gigante A., Hagemann H. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 35. P. 22417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.044>
12. Deysher G., Chen Y.-T., Sayahpour B. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. № 42. P. 47706. <https://doi.org/10.1021/acscami.2c12759>
13. Evamarie Hey-Hawkins C.V.T. // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine.* John Wiley & Sons Ltd, 2018.
14. Lin F., Shen Y., Zhang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 3. P. 551. <https://doi.org/10.1002/chem.201703802>
15. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // *ACS Cent Sci.* 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
16. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
17. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
18. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
19. Barth R.F., Mi P., Yang W. // *Cancer Commun.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
20. Yorov K.E., Zhdanov A.P., Kamilov R.Kh. et al. // *ACS Appl Nano Mater.* 2022. V. 5. № 8. P. 11529. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02550>
21. Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // *Polymers (Basel).* 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>
22. Popova T.V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // *Biomedicines.* 2021. V. 9. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074>
23. Mishiro K., Imai S., Ematsu Y. et al. // *J. Med. Chem.* 2022. V. 65. № 24. P. 16741. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.2c01586>
24. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
25. Olid D., Núñez R., Viñas C. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 8. P. 3318. <https://doi.org/10.1039/C2CS35441A>
26. Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 556. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0>
27. Zhdanov A.P., Zhdanova K.A., Bykov A.Y. et al. // *Polyhedron.* 2018. V. 139. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.050>
28. Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
29. Naoufal D., Assi Z., Abdelhai E. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 383. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.10.033>
30. Kaszyński P., Ringstrand B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
31. Rzeszotarska E., Novozhilova I., Kaszyński P. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 22. P. 14351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
32. Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al. // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 6. P. 851. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
33. Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // *Chem. Commun (Camb).* 2002. № 6. P. 547. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12120120>

34. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819. <https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
35. *Naoufal D., Kodeih M., Cornu D. et al.* // J. Organomet Chem. 2005. V. 690. № 11. P. 2787. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.01.041>
36. *Bondarev O., Sevryugina Y.V., Jalisatgi S.S. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 9935.
37. *Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
38. *Matveev E.Yu., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1549. <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
39. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
40. *Abi-Ghaida F., Laila Z., Ibrahim G. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 34. P. 13087. <https://doi.org/10.1039/C4DT00772G>
41. *Abi-Ghaida F., Clément S., Safa A. et al.* // J. Nanomater. 2015. V. 2015. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/608432>
42. *Wilbur D.S., Thakar M.S., Hamlin D.K. et al.* // Bioconjugate Chem. 2009. V. 20. № 10. P. 1983. <https://doi.org/10.1021/bc9000799>
43. *Li Y., Hamlin D.K., Chyan M.-K. et al.* // PLoS One. 2018. V. 13. № 10. P. E0205135. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0205135>
44. *Klyukin I.N., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100113>
45. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
46. *Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 372. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054>
47. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. <https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
48. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
49. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
50. *Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
51. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
52. *Nelyubin A.V., Sokolov M.S., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1751. <https://doi.org/10.1134/S003602362260109X>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+536.462

СТРУКТУРА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ И СВЕРХТОНКИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР ^{57}Fe в AMnO_3 ($\text{A} = \text{Sc, In}$)

© 2023 г. А. В. Соболев^а, С. Шандалова^а, М. Н. Смирнова^б,
А. А. Белик^с, Я. С. Глазкова^{а, *}, И. А. Пресняков^{а, d}

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

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

^сResearch Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),
Namiki, 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044 Japan

^dShenzhen MSU-BIT University, International University Park Road, 1, Shenzhen, 518115 China

*e-mail: janglaz@bk.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования сверхтонких взаимодействий зондовых ядер ^{57}Fe в изоструктурных гексагональных манганитах $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$. Результаты измерений мессбауэровских спектров при $T > T_N$, а также расчеты параметров тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe продемонстрировали разное поведение зондовых ионов железа в этих изоструктурных системах, отражающее различие процессов дефектообразования в их кристаллических решетках. Напротив, измерения при $T < T_N$ не выявили каких-либо отличий в локальной магнитной структуре зондовых атомов ^{57}Fe в этих оксидах.

Ключевые слова: гексагональные манганиты, мессбауэровская спектроскопия, зондовые атомы ^{57}Fe , антиструктурные дефекты

DOI: 10.31857/S0044457X23600779, **EDN:** EWUTKV

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные манганиты $h\text{-RMnO}_3$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) представляют собой особое семейство оксидных систем, проявляющих при низких температурах необычные магнитные свойства [1, 2] и сегнетоэлектрическое упорядочение [3]. В отличие от своих перовскитоподобных аналогов RMnO_3 ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), в которых ян–теллеровские катионы Mn^{3+} занимают позиции в искаженном октаэдрическом окружении кислорода, в гексагональных манганитах $h\text{-RMnO}_3$ катионы Mn^{3+} находятся в тригонально-бипирамидальных кислородных полиэдрах, образующих двумерную сеть из треугольников марганца (рис. 1). В сочетании с особенностями электронного строения катионов Mn^{3+} , вибранные взаимодействия между которыми вызывают орбитальное упорядочение, двумерная гексагональная структура этих соединений способствует образованию геометрически фрустрированных магнитных обменных взаимодействий [1, 4]. Рассматриваемые соединения обладают высоким потенциалом практического применения, поскольку имеют уникальные физические характеристики, например, мультиферроидные свойства, необыч-

ные типы магнитного упорядочения, высокую диэлектрическую проницаемость и многие другие [2, 3, 5, 6].

При атмосферном давлении можно синтезировать лишь фазы $h\text{-RMnO}_3$ с небольшими по размеру катионами R^{3+} ($\text{R} = \text{Y, Ho–Lu}$) [7–9], в то время как для более “крупных” катионов R (La–Dy) образуется орторомбически искаженная структура типа перовскита [10, 11]. Недавно применение высокого давления позволило получить стехиометрический по кислороду гексагональный манганит $h\text{-InMnO}_3$ [12], в котором небольшие по размеру катионы In^{3+} занимают позиции в кислородных полиэдрах $(\text{InO}_n)^{m-}$ с высокими координационными числами ($n = 7–11$) [13]. Локализация катионов In^{3+} в нехарактерных для них “просторных” полиэдрах $(\text{AO}_n)^{m-}$ приводит к иному, чем в изоструктурных оксидах $h\text{-RMnO}_3$, характеру искажения гексагональной структуры этого манганита [14]. Однако не только стерические эффекты определяют его необычные физико-химические свойства. В случае катионов In^{3+} , имеющих полностью заполненные $4d$ -орбитали, энергия валентных формально незаполненных

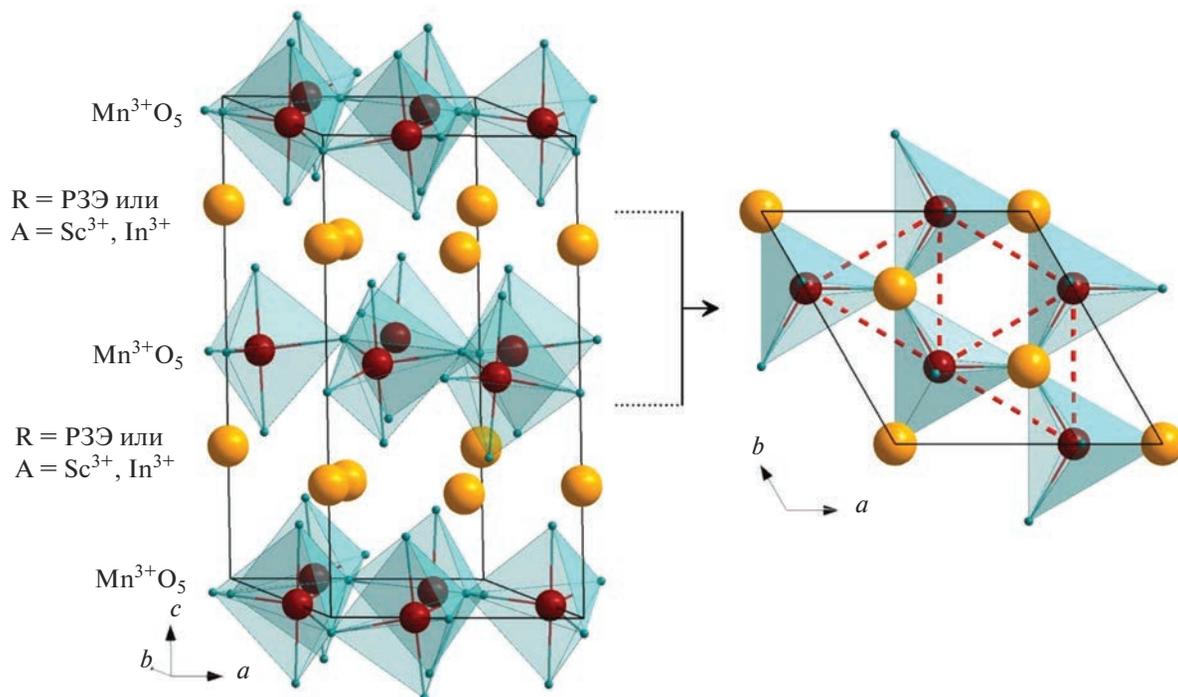
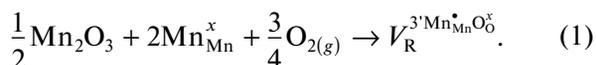


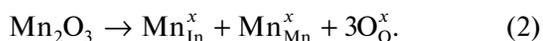
Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры манганитов $h\text{-AmnO}_3$ (пр. гр. $P6_3cm$) в разных проекциях.

$5s$ - и $5p$ -орбиталей будет лежать существенно ниже, чем соответствующая величина для катионов РЗЭ. Это должно привести к значительному повышению степени ковалентности связей $\text{In}^{3+}\text{-O}^{2-}$, что, в свою очередь, способно повлиять на физико-химические характеристики этого оксида, включая процессы дефектообразования в его кристаллической решетке.

Известно, что для некоторых манганитов RMnO_3 в условиях окислительного отжига возможно образование вакансий в подрешетке катионов редкоземельных элементов:

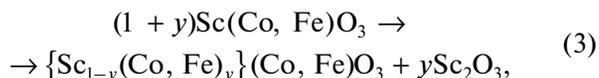


При этом зарядовая компенсация образующихся вакансий $V_{\text{R}}^{3'}$ в подрешетке катионов R^{3+} осуществляется за счет образования высокозарядных катионов Mn^{4+} ($\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$). В случае изоструктурного манганита InMnO_3 из-за сопоставимости ионных радиусов In^{3+} и Mn^{3+} окислительный отжиг может приводить к образованию антиструктурных дефектов в подрешетке In^{3+} :



Подтверждением возможности такого механизма являются результаты исследования нового перовскита ScCoO_3 , полученного при высоких давлениях и температуре [15, 16]. В структуре этого

кобальтита катионы Sc^{3+} и Co^{3+} имеют близкие ионные радиусы. Было показано, что состав кобальтита ScCoO_3 , а также железосодержащих твердых растворов на его основе $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.05\text{--}0.8$) отклоняется от стехиометрического:



где $y \sim 0.05\text{--}0.11$, т.е. в позициях Sc^{3+} стабилизируется часть переходных металлов (Co, Fe). Таким образом, образцы $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, состав которых изначально определяется стехиометрическим отношением $[\text{Sc}]/[\text{Fe}, \text{Co}] = 1$, всегда содержат некоторое количество примесной фазы Sc_2O_3 и характеризуются высокой степенью нестехиометрии в подрешетке Sc^{3+} . Аналогичное поведение можно предположить и для манганитов ScMnO_3 и InMnO_3 . Однако из-за трудностей синтеза этих необычных соединений [12] в литературе мало информации об их структурных и электрофизических свойствах.

Как было показано нами ранее при исследовании $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [15, 16] и других сложных оксидов [17, 18], одним из эффективных методов диагностики процессов дефектообразования в подобных железосодержащих системах является мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . Параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских нуклидов ^{57}Fe несут в себе информацию не только

о валентном состоянии самих атомов железа, но и о структуре их локального кристаллического окружения. В некоторых случаях мессбауэровские ядра ^{57}Fe могут эффективно применяться в качестве “сторонних наблюдателей” — зондов, введение которых в структуру исследуемого соединения позволяет получить ценную информацию, в ряде случаев недоступную для других методов, о процессах его фазообразования.

В настоящей работе зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe применен для исследования локальной структуры легированных микроколичествами атомов железа манганитов $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$. Проведенные измерения при высоких и низких температурах продемонстрировали существенное различие в поведении зондовых атомов ^{57}Fe в этих изоструктурных системах, отражающее разный характер процессов дефектообразования в их кристаллических решетках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез манганита скандия $h\text{-ScMnO}_3$, допированного ^{57}Fe , проводили в два этапа. На первом этапе был получен и исследован легированный оксид $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$. Для этого упаривали смесь растворов солей нитратов $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (приготовлен растворением $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного ^{57}Fe) в разбавленной азотной кислоте) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%), взятых в стехиометрическом соотношении, а затем проводили отжиг сухого остатка при температуре 600°C в течение 15 ч.

Образец поликристаллического гексагонального $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ синтезировали по методике, описанной ранее в работе [19]. Стехиометрические количества $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ и Sc_2O_3 (99.99%) смешивали в агатовой ступке и отжигали с несколькими промежуточными перетираниями образующихся продуктов.

Образец манганита индия $h\text{-InMnO}_3$ получали при высоком давлении. В случае более тяжелого индия концентрацию зондовых атомов железа увеличивали до 1 ат. %. Стехиометрическую смесь In_2O_3 (99.9%), Mn_2O_3 и $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного ^{57}Fe) помещали в золотую капсулу и отжигали в течение 90 мин при температуре 1100°C и давлении 5 ГПа в аппарате белт-типа. Затем проводили закалку образца до комнатной температуры при медленном снижении давления.

Рентгеновские измерения прекурсора $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ осуществляли на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДР-01 Радиан ($\lambda(\text{CuK}\alpha)$) с шагом 0.05° в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° , профиль полученных диффрактограмм

был описан методом Ле Бейла с помощью программного пакета Jana 2006 [20]. Рентгеновскую съемку конечных составов манганитов AMnO_3 : ^{57}Fe ($A = \text{Sc, In}$) проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° в диапазоне 2θ от 10° до 80° . Диффрактограммы обоих составов манганитов были охарактеризованы в рамках пр. гр. $P6_3cm$.

Полуэмпирические расчеты градиента электрического поля ($\Gamma\text{ЭП}$) на ядрах ^{57}Fe проводили в программе Gradient-NCMS, разработанной авторами, с использованием структурных данных из работ [4, 21, 22]. Более подробное описание процедуры расчетов можно найти в наших предыдущих публикациях [16, 23].

Измерения мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили на спектрометре МС1104Ет (ЗАО “Кордон”, Ростов-на-Дону) электродинамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. Для измерения спектров при низких температурах использовали гелиевый криостат SHI-850-1 (JANIS Research). В качестве мессбауэровского источника использовали ^{57}Co в матрице родия. Величины изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обработку мессбауэровских спектров проводили с использованием программы SpectrRelax [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА (рис. 2а), выбранные нами условия синтеза позволили получить однофазный прекурсор — оксид марганца $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe этого оксида представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2) (рис. 2б), параметры которых приведены в табл. 1. Значения изомерных сдвигов (δ) обоих дублетов соответствуют катионам Fe^{3+} [25], а высокие квадрупольные расщепления (Δ) указывают на значительное искажение локального кристаллического окружения зондовых атомов железа. Наличие в спектре двух парциальных спектров Fe(*i*) согласуется с особенностями структуры Mn_2O_3 [21], в которой катионы Mn^{3+} занимают две разные кристаллографические позиции с меньшей (Mn(1)) и большей (Mn(2)) степенью искажения полиэдров (MnO_6). Для кристаллохимической идентификации наблюдаемых парциальных спектров Fe(*i*) нами были выполнены расчеты параметров тензора градиента электрического поля в позициях Mn(1) и Mn(2) решетки незамещенного оксида Mn_2O_3 . С учетом того, что зондовые катионы Fe^{3+} могут вносить дополнительные искажения в структуру данного оксида, полученные теоретические значения расщеплений $\Delta_{\text{теор}}$ (табл. 1) удовлетвори-

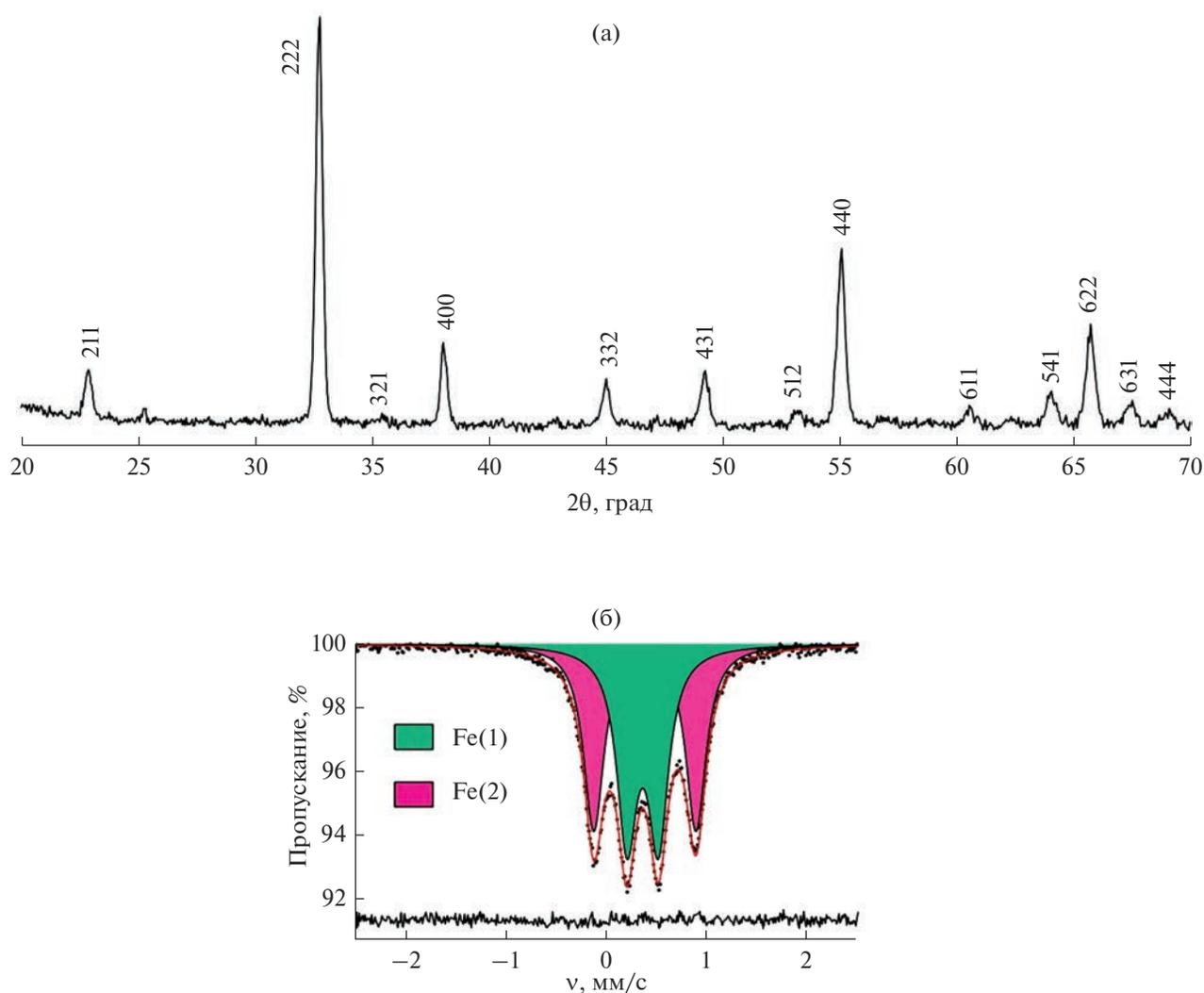


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и мессбауэровский спектр (б) ядер ^{57}Fe прекурсора $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ ($T = 298 \text{ K}$).

тельно согласуются с соответствующими экспериментальными величинами.

Таким образом, на основании проведенных расчетов можно соотнести дублет Fe(1) с меньшим расщеплением Δ_1 с катионами Fe^{3+} , замещающими марганец в позициях Mn(1) (8a), в то время как дублет Fe(2) с большим квадрупольным расщеплением соответствует кристаллографическим позициям Mn(2) (24b). Следует отметить, что экспе-

риментальное отношение площадей $I_1 : I_2 \sim 1.03$ парциальных спектров Fe(*i*) (табл. 1) не согласуется с ожидаемым для оксида Mn_2O_3 соотношением заселенностей $\text{Mn}(1) : \text{Mn}(2) = 1 : 3$. Полученный результат указывает на предпочтение высокоспиновых ионов Fe^{3+} , имеющих изотропную конфигурацию $3d^5$, стабилизироваться в менее искаженных полиэдрах Mn(1) O_6 . Подобную особенность в поведении примесных катионов Fe^{3+}

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра оксида марганца $\text{Mn}_{1.992}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$ при $T = 298 \text{ K}$

| Парциальный спектр | δ , мм/с | Δ , мм/с | $\Delta_{\text{теор}}$, мм/с | Γ , мм/с | I , % |
|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------|
| Fe(1) | 0.35(1) | 0.31(1) | 0.271 | 0.24(1) | 50.7(2) |
| Fe(2) | 0.37(1) | 1.02(1) | 1.376 | 0.24(1) | 49.3(2) |

Примечание. δ – изомерный химический сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Γ – ширина резонансной линии на полувысоте, I – парциальный вклад.

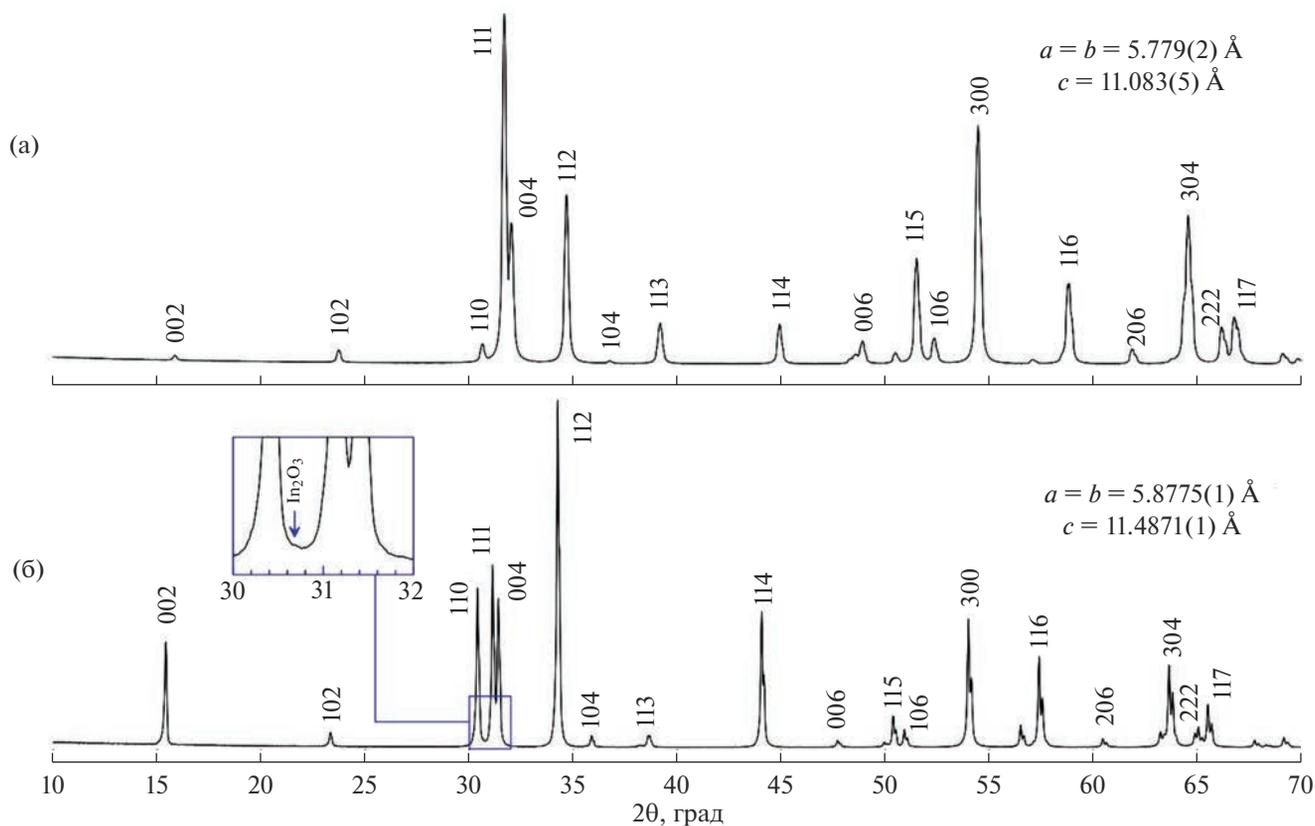


Рис. 3. Рентгенограммы манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б). Указанные индексы рефлексов hkl соответствуют пр. гр. $R\bar{3}c$. На вставке к панели (б) изображен фрагмент рентгенограммы с рефлексом 222 примесной фазы In_2O_3 .

неоднократно отмечали в ряде работ, посвященных мессбауэровскому исследованию манганитов $\text{AMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [26, 27] и перовскитоподобных никелатов $\text{RNi}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($R = \text{PЗЭ}$) [28, 29].

Дифрактограммы образцов манганитов $h\text{-AMnO}_3 : ^{57}\text{Fe}$ ($A = \text{Sc}, \text{In}$) представлены на рис. 3. Полученные для этих соединений структурные параметры (рис. 3) практически не отличаются от литературных данных [4, 12]. Следует отметить, что конечный образец $\text{InMnO}_3 : ^{57}\text{Fe}$ содержал примесь In_2O_3 (~3 мас. %), поэтому его состав был скорректирован в сторону дефицита индия, что отвечает формуле $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$.

Мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, измеренный в парамагнитной области температур $T > T_N \sim 129 \text{ K}$ [4], представлен на рис. 4а. В отличие от исходного прекурсора $\text{Mn}_{1.992}^{57}\text{Fe}_{0.008}\text{O}_3$, спектры полученного манганита представляют собой единственный квадрупольный дублет с неуширенными

компонентами (рис. 4а). Сам факт трансформации компонент $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$ в спектре прекурсора в единственную сверхтонкую структуру манганита, а также значения сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe в этой структуре (табл. 2) свидетельствуют о том, что в структуре $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ катионы Fe^{3+} занимают единственный тип позиций в подрешетке марганца. Данный вывод полностью подтверждается измерениями спектров при низких температурах ($T \ll T_N$), при которых рассматриваемый манганит переходит в магнитоупорядоченное состояние. Спектр содержит единственную зеемановскую структуру с узкими компонентами (рис. 5а, табл. 3), это свидетельствует о том, что все зондовые атомы занимают эквивалентные кристаллографические и магнитные позиции в манганите.

Мессбауэровские спектры зондовых ядер ^{57}Fe в манганите $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T > T_N \sim 118 \text{ K}$ [12] имеют асимметричную “дублетную” структуру с уширенными компонентами (рис. 4б). Тестирование разных моделей обработки показало, что данный спектр можно представить в виде супер-

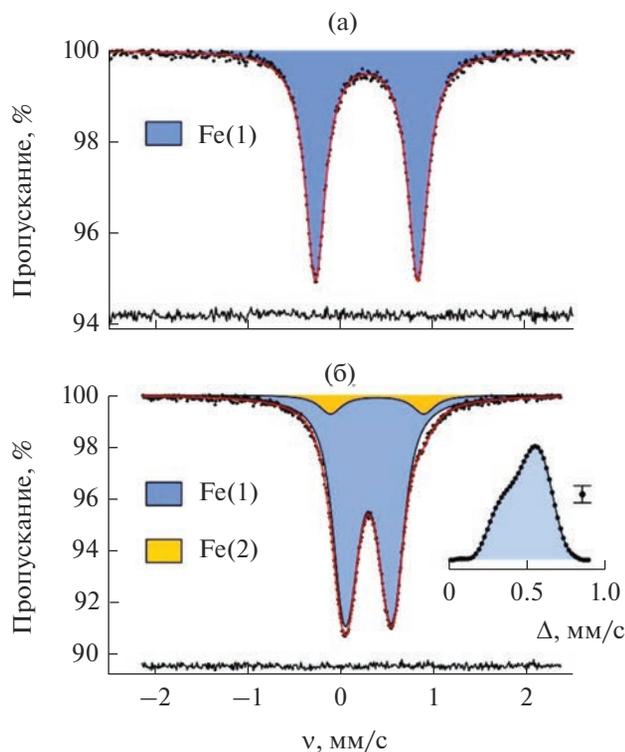


Рис. 4. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б), измеренные при $T = 298 \text{ K}$ ($T > T_N$). На вставке к панели (б) приведено распределение $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений Δ .

позиции как минимум двух парциальных составляющих: малоинтенсивного квадрупольного дублета и распределения квадрупольных расщеплений $p(\Delta)$, предполагающего линейную корреляцию между значениями Δ_i и δ_i [24]. Полученные в результате обработки значения параметров сверхтонких взаимодействий приведены в табл. 2. Следует обратить внимание на существенное расхождение значений изомерных сдвигов $\Delta\delta = 0.09(1) \text{ мм/с}$ для двух составляющих

спектра, свидетельствующее о том, что зондовые ионы железа стабилизируются в позициях с разным анионным окружением. Можно предположить, что эти позиции соответствуют катионам Mn^{3+} с октаэдрической кислородной координацией и катионам In^{3+} в окружении кислорода с КЧ = 7–11. Принимая во внимание, что увеличение средних расстояний $\langle \text{Fe}-\text{O} \rangle$, как правило, приводит к росту величины δ [25], малоинтенсивный дублет с большим изомерным сдвигом $\delta \approx 0.39 \text{ мм/с}$ можно отнести к катионам Fe^{3+} , занимающим позиции индия. Наблюдаемое при этом высокое значение квадрупольного расщепления $\Delta = 1.01(1) \text{ мм/с}$ указывает на низкую симметрию окружения катионов Fe^{3+} в позициях индия. Для катионов $3d$ -металлов малых размеров, например, Mn^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} , известны случаи замещения ими более крупных катионов с большими координационными числами [15, 16, 30].

Для независимой проверки правильности предложенной нами кристаллохимической идентификации парциальных спектров Fe(1) и Fe(2) были рассчитаны решеточные вклады (\tilde{V}_{lat}) в тензор ГЭП на ядрах ^{57}Fe в обеих подрешетках. Результаты расчетов с использованием кристаллографических данных для незамещенного манганита InMnO_3 [22] показали, что для достижения наилучшего согласия с экспериментальными значениями ($\Delta_{\text{Fe}i}$) помимо монополярного вклада (\tilde{V}_{mon}), зависящего от параметров кристаллической решетки, необходимо учитывать дипольные вклады (\tilde{V}_{dip}), которые параметрически зависят от дипольных моментов анионов (p). Предполагалось, что проекция дипольного момента (p_{ik}) пропорциональна напряженности действующего на него электрического поля (E), создаваемого окружающими ионами:

$$p_{ik} = \sum_j \alpha_{ij}^k E_j^k, \quad (4)$$

где α_{ij}^k – компоненты тензора поляризуемости k -го иона. В наших расчетах допускалось, что отличную от нуля поляризуемость имеют анионы

Таблица 2. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T = 298 \text{ K}$ ($T > T_N$)

| R | Парциальный спектр | δ , мм/с | Δ , мм/с | $\Delta_{\text{теор}}$, мм/с | Γ , мм/с | I , % |
|----|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------|
| Sc | Fe(1) | 0.28(1) | 1.10(1) | 1.114 | 0.26(1) | 100 |
| In | Fe(1) | 0.30(1)* | 0.49(1)* | 0.449 | 0.23** | 91.9(4) |
| | Fe(2) | 0.39(1) | 1.01(1) | 1.171 | 0.29(1) | 8.1(4) |

Примечание. δ – изомерный химический сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Γ – ширина резонансной линии на полувысоте, I – парциальный вклад.

* Приведены средние значения $\langle \delta_{\text{Fe}(1)} \rangle$ и $\langle \Delta_{\text{Fe}(1)} \rangle$, полученные из функций распределения $p(\delta)$ и $p(\Delta)$.

** Данный параметр был зафиксирован.

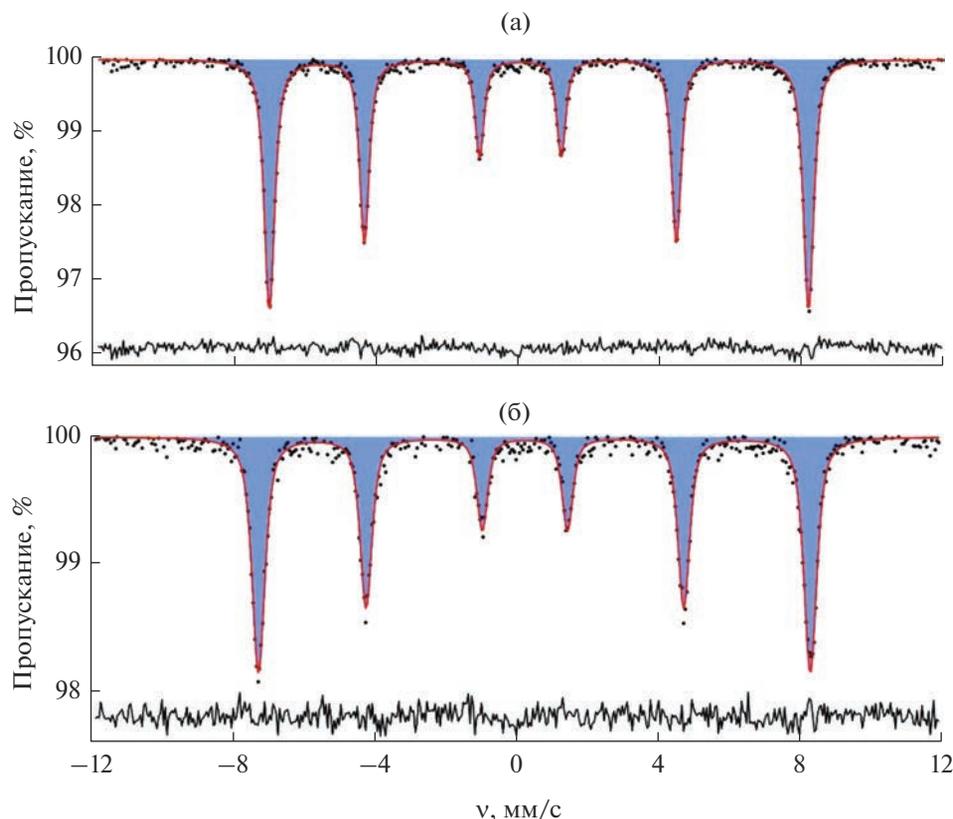


Рис. 5. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ (а) и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ (б), измеренные при $T \approx 16 \text{ K}$ ($T < T_N$).

O^{2-} , а само значение поляризуемости α_{O} является скалярной (изотропной) величиной, выступающей в качестве варьируемого параметра. Показано, что наилучшего согласия с экспериментом для обеих позиций Fe^{3+} удается достичь при значении поляризуемости $\alpha_{\text{O}} \approx 0.2 \text{ \AA}^3$ (для формальных зарядов $Z_{\text{O}} = -2$, $Z_{\text{In}} = +3$ и $Z_{\text{Mn}} = +3$) (табл. 2). Полученные значения α_{O} согласуются с литературными данными для других оксидов [31, 32]. Некоторое расхождение экспериментальных и теоретических значений квадрупольных расщеплений, по-видимому, связано с локальными искажениями решетки InMnO_3 , происходящими при внедрении в нее микроколичеств зондовых

атомов ^{57}Fe . Тем не менее даже с учетом этих расхождений проведенные расчеты убедительно демонстрируют, что наблюдаемые парциальные спектры соответствуют позициям железа в подрешетках А и В структуры $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$.

Как уже отмечалось, основная компонента спектра представляет собой уширенный асимметричный дублет, который может быть описан только как распределение $p(\Delta)$ (рис. 4б). Подобный профиль спектра связан с антиструктурными дефектами в подрешетке In^{3+} , образование которых можно выразить квазихимическим уравнением (2). В этом случае из-за частичной заселенности структурных позиций In^{3+} катионами Mn^{3+} в бли-

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров манганитов $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ и $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ при $T \approx 16 \text{ K}$ ($T < T_N$)

| R | Парциальный спектр | δ , мм/с | ε , мм/с | B_{hf} , Т | Γ , мм/с | I , % |
|----|--------------------|-----------------|----------------------|---------------------|-----------------|---------|
| Sc | Fe(1) | 0.42(1) | 0.13(1) | 47.9(1) | 0.44(1) | 100 |
| In | Fe(1) | 0.38(1) | 0.26(1) | 46.7(1) | 0.36(1) | 100 |

Примечание. δ – изомерный химический сдвиг, ε – квадрупольное смещение, B_{hf} – сверхтонкое магнитное поле, Γ – ширина резонансной линии на полувысоте, I – парциальный вклад.

жайшем окружении зондовых катионов Fe^{3+} следует ожидать разные локальные конфигурации $\text{Fe}(\text{O}_5\text{In}_{6-n}\text{Mn}(\text{Fe})_n)$. В предположении случайного распределения катионов марганца и железа в подрешетке индия, подчиняющихся биномиальному распределению, нами было показано, что лишь 83% всех атомов железа в позициях марганца будут иметь только атомы индия в своем ближайшем окружении, а все остальные — один и более атомов переходного металла. Именно подобные локальные конфигурации в ближайшем окружении зондовых атомов ^{57}Fe будут создавать на их ядрах разные по величине параметры тензора ГЭП, проявляющиеся в виде распределения $\rho(\Delta)$ (рис. 4б). Интересно отметить, что подобное распределение не сказывается на профиле единственной зеемановской структуры спектра, измеренного при $T < T_N$, которая, как и в случае ScMnO_3 , представляет собой секстет с малоуширенными компонентами (рис. 5б, табл. 3).

В заключение отметим, что стабилизация больших катионов Fe^{3+} в позициях А гексагональной структуры ABO_3 , особенно их предпочтение занимать эти позиции при малых концентрациях железа, — довольно редкое явление. В качестве примера таких немногочисленных систем можно привести лишь перовскитоподобные соединения $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.05-0.8$) [15, 16], A_2MnNiO_6 ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}$) [33, 34] и, пожалуй, исследуемый в настоящей работе манганит $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$. В ряде работ, посвященных мессбауэровскому исследованию легированных ^{57}Fe двойных перовскитов $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, упоминается факт обнаружения части примесных катионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в позициях А', например, в $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [35] и $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [26]. Однако в этих системах зондовые катионы Fe^{3+} замещают другие катионы переходных металлов (Cu^{2+} и Mn^{3+}) в квадратной кислородной координации ($\text{A}'\text{O}_4$), что существенно отличается от полиэдров $\text{AO}_8-\text{AO}_{12}$ в перовскитах $\text{ScCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и A_2MnNiO_6 , $\text{AO}_7-\text{AO}_{11}$ в $h\text{-AMnO}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ свидетельствуют о локализации катионов Fe^{3+} в единственных позициях подрешетки Mn^{3+} с пирамидальным кислородным окружением, что согласуется с ранее полученными результатами для изоструктурных манганитов $h\text{-RMnO}_3$ редкоземельных элементов (R). Напротив, в случае манганита $\text{In}_{0.97}(\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01})_{1.03}\text{O}_3$ параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe показывают, что наряду с ранее установленным частичным замещением катионами Mn^{3+} более крупных ка-

тионов In^{3+} происходит стабилизация части катионов Fe^{3+} в подрешетке индия. Распределение катионов Fe^{3+} между двумя подрешетками значительно отклоняется от статистического (большая часть катионов ^{57}Fe стабилизируется в подрешетке марганца). Анализ спектров ^{57}Fe обоих манганитов (при $T \ll T_N$) показал, что все зондовые катионы железа демонстрируют магнитную сверхтонкую структуру ядерных уровней, т.е. указывают на формирование магнитоупорядоченного состояния; при этом не выявлено каких-либо отличий в локальном магнитном окружении в исследуемых оксидах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-10034-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koehler W.C., Yakel H.L., Wollan E.O. et al. // Phys. Lett. 1964. V. 9. P. 93. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)90089-7)
2. Wood V.E., Austin A.E., Collings E.W. et al. // Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 859. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80088-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80088-5)
3. Fiebig M., Frohlich D., Lottermoser T. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 224421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.224421>
4. Munoz A., Alonso J.A., Matinez-Lope M.J. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 9498. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.9498>
5. Lorenz B. // ISRN. Condens. Matter Phys. 2013. V. 2013. P. 497073. <https://doi.org/10.1155/2013/497073>
6. Uusi-Esko K. Synthesis and Characterization of Ternary Manganese Oxides. Diss. for the degree of Doctor of Science in Technology. Aalto University Press, Helsinki, 2011.
7. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. // M. Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 1029. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.009>
8. Yakel H.L., Koehler W.C., Bertaut E.F. et al. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 957. <https://doi.org/10.1107/S0365110X63002589>
9. Fedorova O.M., Balakirev V.F., Golikov Y.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 173. <https://doi.org/10.1134/S0036023611020070>
10. Gilleo. M.A. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 161. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000535>
11. Yakel. H.L. // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 394. <https://doi.org/10.1107/S0365110X55001291>
12. Belik A.A., Kamba S., Savinov M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 054411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.054411>

13. *Greedan J.E., Bieringer M., Britten J.F. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 116. P. 118.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1192>
14. *Fabrèges X., Mirebeau I., Petit S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 054455.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054455>
15. *Yi W., Presniakov I.A., Sobolev A.V. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. P. 024801.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/024801>
16. *Glazkova I.S., Sobolev A.V., Yi W. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 126. P. 514.
<https://doi.org/10.1134/S1063776118030135>
17. *Glazkova I.S., Smirnova M.N., Kondrat'eva O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600387>
18. *Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
19. *Chen H., Yu T., Gao P.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 9692.
<https://doi.org/10.1021/ic4016838>
20. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Crystallogr. 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
21. *Cockayne E., Levin I., Wu H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 184413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184413>
22. *Bekheet M.F., Svoboda I., Liu N. et al.* // J. Solid State Chem. 2016. V. 241. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.031>
23. *Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 19767.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05516>
24. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
25. *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0)
26. *Presniakov I.A., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 214407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.214407>
27. *Glazkova Y.S., Terada N., Matsushita Y. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 9081.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01472>
28. *Kim S.J., Demazeau G., Presnyakov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. P. 1394.
29. *Presnyakov I.A., Rusakov V.S., Sobolev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. P. 1957.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609120195>
30. *Belik A.A., Matsushita Y., Tanaka M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 7723.
<https://doi.org/10.1002/anie.201003080>
31. *Shannon R.D., Fischer R.X.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 235111.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235111>
32. *Sobolev A.V., Kozlyakova E.S., Glazkova I.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 19746.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05122>
33. *Azuma M., Takata K., Saito T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8889.
<https://doi.org/10.1021/ja0512576>
34. *Yi W., Princep A.J., Guo Y. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8012.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01195>
35. *Yamada I., Murakami M., Hayashi N. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 1715.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02623>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ/ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ
БОРИЛИРОВАННЫХ ИМИНОЛОВ $[B_nH_{n-1}NHC(OH)R]^-$ ($n = 10, 12$)

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

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

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

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

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Исследовано поведение борилированных иминов на основе *клозо*-дека- и *клозо*-додекаборатного аниона в системе дихлорметан–вода в зависимости от pH водной фазы. Определены значения коэффициентов распределения соединений в системе *n*-октанол–вода: для $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}NHC(OH)CH_3]$ $\lg K_{ow} = -0.46$, для $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NHC(OH)CH_3]$ $\lg K_{ow} = -0.51$. Данные соединения проявляют гидрофильные свойства, схожие со свойствами муравьиной и уксусной кислот. Показано, что этот метод может быть использован для очистки целевых соединений от продуктов гидролиза при получении различных производных в результате нуклеофильного присоединения к нитрилевым производным *клозо*-боратных анионов.

Ключевые слова: *клозо*-додекаборатный анион, *клозо*-декаборатный анион, нитрилевыe производные, иминолы, ВЭЖХ

DOI: 10.31857/S0044457X23600895, EDN: EXAKMI

ВВЕДЕНИЕ

Современная химия кластерных анионов бора базируется на получении производных с различными экзополитрическими заместителями, которые во многом обуславливают их свойства [1–5]. Одним из наиболее удобных методов получения замещенных *клозо*-боратов является модификация предварительно введенных нитрилевыми производных [6–8], применение которых в качестве лекарственных препаратов требует высокой степени их очистки [9–12]. Для достижения необходимой чистоты целевых соединений условия их получения выбирают таким образом, чтобы минимизировать количество образующихся побочных продуктов и облегчить их хроматографическую очистку [13–15], например, путем предварительной модификации реагентов защитными группами [16–18]. Тем не менее одними из основных побочных продуктов являются продукты нуклеофильного присоединения воды вида $[B_nH_{n-1}NHC(OH)R]^-$ ($n = 10, 12$) [19–23].

Процессы хроматографического разделения модифицированных *клозо*-боратов отличаются трудоемкостью и малой эффективностью, особенно в случае продуктов, содержащих биологически ак-

тивные заместители. Решением данной проблемы может быть переход к методам очистки, основанным на селективной экстракции. Как было показано в работе [24], борилированные иминолы находятся в кислотно-основном равновесии с соответствующими борилированными амидами. Изменение заряда аниона при протонировании–депротонировании, как и в случае карбоновых кислот, может влиять на растворимость данных соединений в водных средах [25, 26]. Однако для продуктов подобного строения не изучены свойства, позволяющие разработать эффективные методы их удаления [27].

Цель настоящей работы – изучение процессов экстракции борилированных иминов *клозо*-дека- и *клозо*-додекаборатного аниона в системе дихлорметан–вода в зависимости от pH водной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ОФ-ВЭЖХ) проводили на изократической ВЭЖХ-системе Knauer, которая включает детектор PDA Smartline 2800, насос Smartline 1000, колонку Диасфер-110-C18 250 × 4.6 мм.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения в системе *n*-октанол–вода

| Соединение | Среда | <i>C</i> , мМ | <i>K</i> _{ow} | lg <i>P</i> |
|----------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------|
| Bu ₄ N(1) | Вода | 0.0300 | 0.35 | –0.46 |
| | <i>n</i> -Октанол | 0.0105 | | |
| Bu ₄ N(2) | Вода | 0.0307 | 0.31 | –0.51 |
| | <i>n</i> -Октанол | 0.0094 | | |

Ввод образца проводили вручную, петля имела объем 20 мкл. Элюент А – водный раствор трифторуксусной кислоты (0.1%), элюент В – ацетонитрил.

Условия разделения для (Bu₄N)[B₁₂H₁₁NHC(OH)CH₃] ((Bu₄N)(1)): подвижная фаза А/В = 35/65, скорость потока 1.00 мл/мин, температура разделения 25°C, детектирование на длине волны поглощения 213 нм.

Условия разделения для (Bu₄N)[2-V₁₀H₉NHC(OH)CH₃] ((Bu₄N)(2)): подвижная фаза А/В = 45/55, скорость потока 1.00 мл/мин, температура разделения 25°C, детектирование на длине волны поглощения 207 нм.

Реагенты и растворители. Борилированные иминолы (Bu₄N)(1) и (Bu₄N)(2) синтезировали по известной методике [24, 28]. Для проведения анализа они были дополнительно очищены перекристаллизацией из этанола.

Ацетонитрил для ВЭЖХ, фосфорную кислоту, тетраборат натрия, гидроксид натрия, *n*-октанол, дихлорметан (Sigma Aldrich, Acros) использовали без дополнительной очистки. Для анализа применяли бидистиллированную воду.

Фосфатные буферные растворы (рН 1, 3, 5, 7) готовили нейтрализацией 20 мМ раствора фосфорной кислоты водным раствором 10 М гидроксида натрия до соответствующего значения рН.

Боратные буферные растворы (рН 11, 9) готовили смешиванием 20 мМ раствора тетрабората натрия с водным раствором 10 М гидроксида натрия до соответствующего значения рН.

Определение коэффициента распределения *K*_{ow} и lg*P*. Навеску соответствующего иминола помещали в круглодонную колбу, приливали равные объемы воды и *n*-октанола. Количество используемых растворителей определяли таким образом, чтобы концентрация исследуемого соединения при полном переходе в один из слоев составляла 2 мМ. Полученные двухфазные смеси перемешивали в инертной атмосфере при температуре 25°C в течение 12 ч, разбавляли подвижной фазой в 50 раз и определяли концентрацию исследуемых веществ [29]. Полученные значения приведены в табл. 1.

Определение коэффициента распределения в системе вода–дихлорметан. Готовили растворы со-

ответствующего иминола в дихлорметане с концентрацией 0.2 мМ. Полученный раствор (4 мл) помещали в круглодонную колбу, добавляли равный объем буферного раствора и перемешивали в инертной атмосфере при 25°C в течение 1 ч со скоростью 600 об/мин. После достижения равновесия водный слой отделяли и определяли концентрацию исследуемых иминолов. Полученные значения приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения возможности экстракционной очистки целевых соединений от продуктов гидролиза нитрильных производных *клозо*-боратных анионов первым этапом работы был выбор объектов исследования. Растворимость борилированных иминолов в основном зависит от сочетания природы растворителя и используемого противоиона. Обзор литературы показал, что одним из наиболее часто используемых сочетаний растворитель–противоион в химии кластерных анионов бора является дихлорметан и *n*-тетрабутиламмониевый катион.

Как показано в работе [30], кластерные анионы бора занимают промежуточное место между органическими и неорганическими соединениями и проявляют свойства сильных кислот. Авторы [30] указывают, что данные соединения относятся к классу сольвофобных, что ограничивает возможности их разделения хроматографическими методами. В результате подбора условий в [31] установлено, что для количественного определения концентрации исследуемых соединений наилучшие результаты достигаются при использовании метода ОФ-ВЭЖХ.

Для обоих исследованных соединений были подобраны условия хроматографии, обеспечивающие наилучшее разделение пиков целевых веществ, компонентов буферных смесей, остаточных растворителей. Для изученных соединений были определены максимумы поглощения и построены калибровочные прямые.

Одной из первых задач работы являлось установление времени, необходимого для достижения равновесного распределения исследуемых компонентов. Для этого изучена зависимость ко-

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения в системе вода–дихлорметан

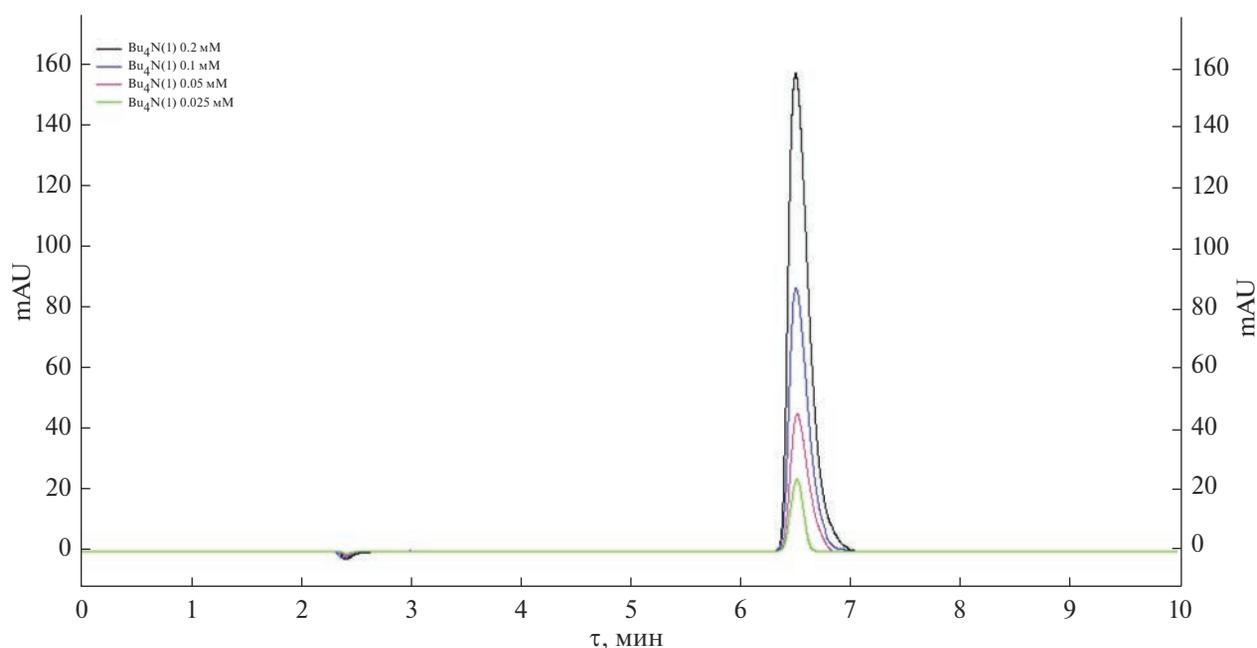
| Соединение | Условия | C, мМ | Коэффициент, % |
|------------------------|---------|--------|----------------|
| (Bu ₄ N)(1) | 0.1 мин | 0.0418 | 20.8 ± 0.41 |
| | 5 мин | 0.0772 | 38.60 ± 0.21 |
| | 10 мин | 0.0929 | 45.7 ± 1.8 |
| | 20 мин | 0.0929 | 46.8 ± 0.91 |
| | 40 мин | 0.0956 | 47.7 ± 0.95 |
| | pH 1 | 0.0148 | 7.56 ± 0.76 |
| | pH 3 | 0.0181 | 9.57 ± 1.13 |
| | pH 5 | 0.0845 | 42.1 ± 0.33 |
| | pH 7 | 0.0956 | 47.7 ± 0.95 |
| | pH 9 | 0.0932 | 45.9 ± 2.3 |
| | pH 11 | 0.0846 | 42.6 ± 0.81 |
| (Bu ₄ N)(2) | pH 1 | 0.0317 | 15.86 ± 1.06 |
| | pH 3 | 0.0334 | 16.68 ± 0.26 |
| | pH 5 | 0.1329 | 66.45 ± 1.05 |
| | pH 7 | 0.1384 | 69.2 ± 3.74 |
| | pH 9 | 0.1314 | 65.68 ± 2.21 |
| | pH 11 | 0.1335 | 66.74 ± 2.79 |

эффицента разделения соединения (Bu₄N)(1) от времени при нейтральном значении pH буферного раствора (рис. 1).

Как видно из приведенного графика, время экстракции влияет на количество исследованного иминола, перешедшего в водную фазу (рис. 2). Равновесие в исследуемой системе устанавлива-

ется в течение ~10 мин, в дальнейшем его изменение мало и сравнимо с ошибкой (рис. 3). Исходя из полученного результата были выбраны условия проведения дальнейшего эксперимента.

Растворы исходных иминолов экстрагировали водными буферными растворами. Концентрация буферных растворов, использованных в экспери-

**Рис. 1.** Калибровочная хроматограмма для соединения (Bu₄N)(1).

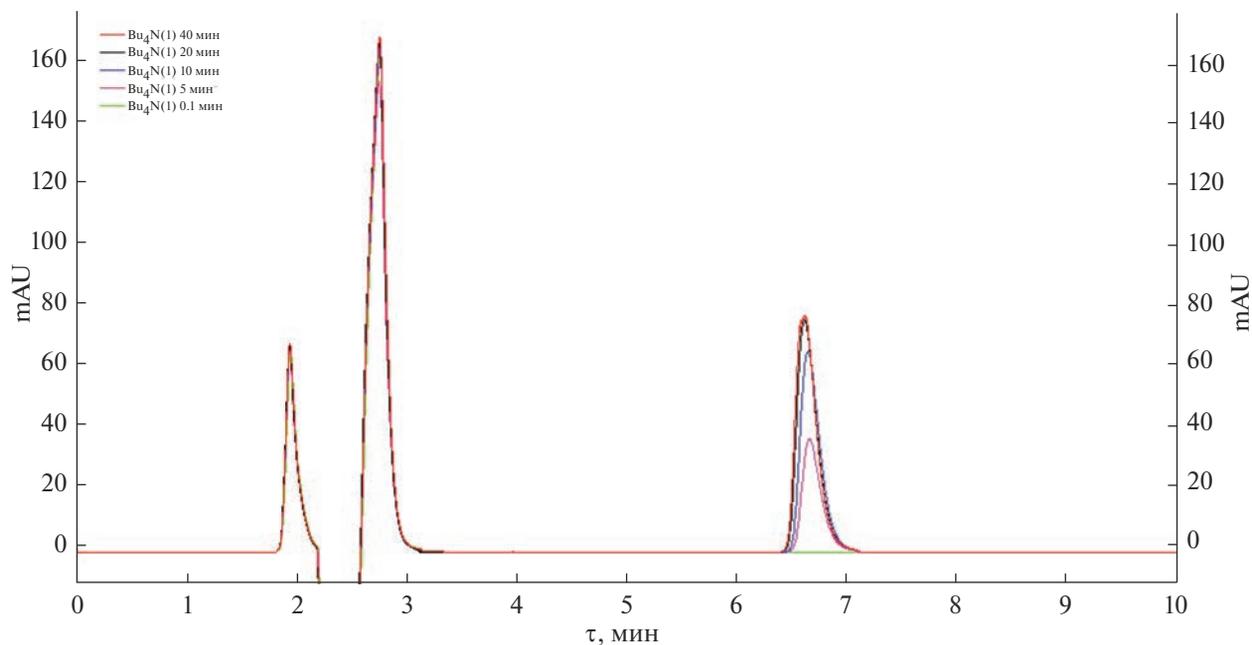


Рис. 2. Хроматограммы смеси иминол/амид для разного времени экстракции.

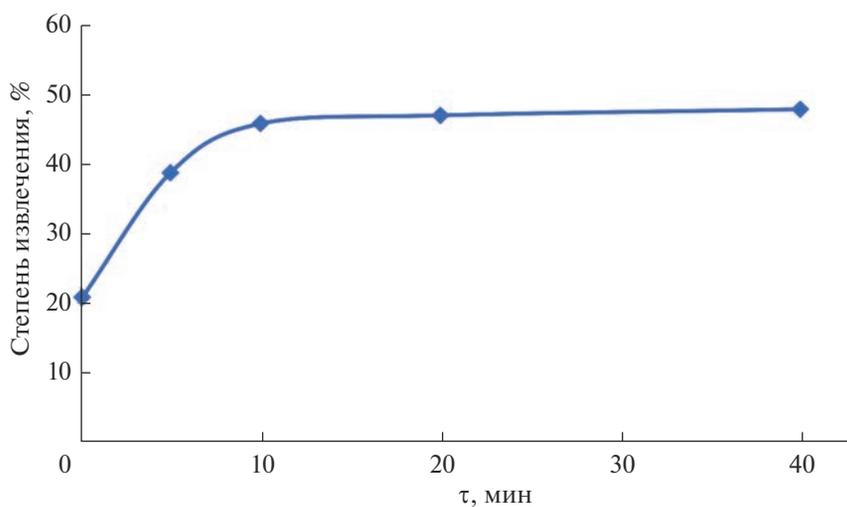
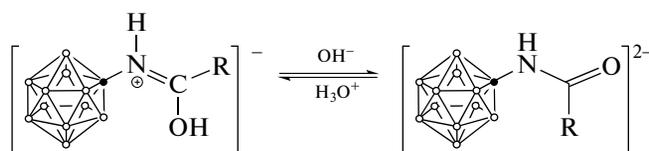


Рис. 3. Зависимость степени извлечения соединения $(\text{Bu}_4\text{N})(1)$ от времени.

менте, составляла 20 мМ для поддержания заданного значения рН в условиях кислотно-основного взаимодействия.

На рис. 4 представлены зависимости степени извлечения иминолов от рН водной фазы. Про-

филь зависимости для обоих исследованных соединений показывает, что при увеличении значения рН повышается растворимость исследуемых веществ в воде. Это связано с переходом иминолов в форму соответствующих амидов:



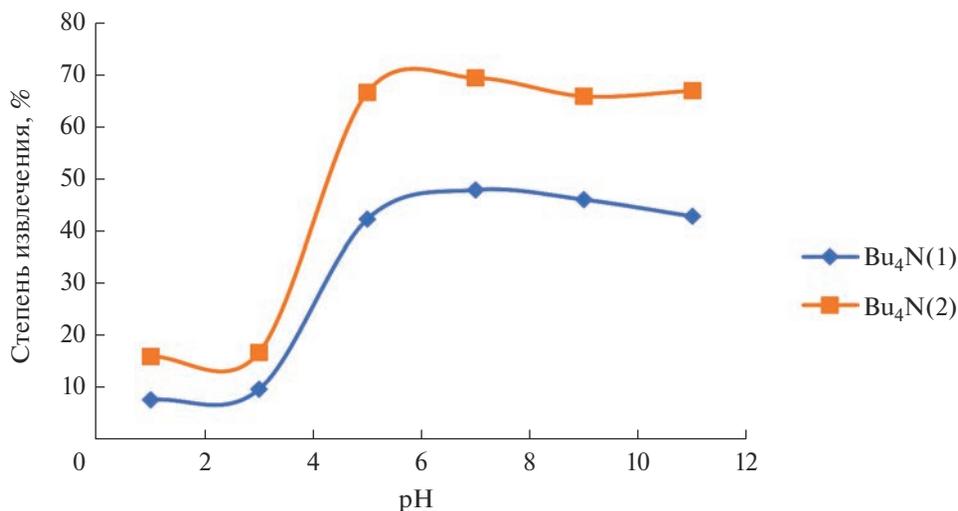


Рис. 4. Зависимость степени извлечения иминолов от pH водной фазы.

Данный переход аналогичен переходу между свободной и ионизированной формами органических кислот. Заряд кластерного аниона в исходном иминоле компенсирован катионом тетрабутиламмония, и подобная система может быть рассмотрена как аналог углеводородного радикала в карбоновой кислоте. Переход от иминопольной формы к амидной сопровождается понижением отрицательного заряда аниона и образованием смешанно-катионных солей с катионами натрия буферного раствора. Данная система аналогична ионизированной форме карбоновой кислоты, которая за счет своей ионной природы предпочтительно перераспределяется в полярные протонные растворители.

Для обоих исследованных веществ также был определен коэффициент распределения в системе *n*-октанол–вода (табл. 1). Следует отметить, что природа борного остова влияет на коэффициент распределения. Иминол на основе *клозо*-додекаборатного аниона является более гидрофобным, что коррелирует с полученными значениями для системы дихлорметан–вода и выражается в меньшей растворимости в водных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы впервые были изучены стандартные коэффициенты распределения в системе *n*-октанол–вода для борилированных иминолов на основе *клозо*-боратов (для иминола (Bu₄N)[B₁₂H₁₁NHC(OH)CH₃] lgK_{ow} = –0.46, для (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NHC(OH)CH₃] lgK_{ow} = 0.51). Показано, что данные соединения проявляют гидрофильные свойства, схожие со свойствами муравьиной и уксусной кислот (lgK_{ow} = –0.54 и –0.28 соответственно). На основе полученных данных было

исследовано распределение соединений в системе вода–дихлорметан в зависимости от pH водной фазы, и предложен новый метод очистки производных на основе нитрильных соединений *клозо*-боратов от побочных продуктов гидролиза.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 31. P. 5158. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501009>
- Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6952. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568>
- Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 42. P. 13783. <https://doi.org/10.1002/chem.201403625>
- Grüner B., Bonnetot B., Mongeot H. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1997. V. 62. № 8. P. 1185. <https://doi.org/10.1135/cccc19971185>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>

6. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 11. P. 196.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
7. *Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Suponitsky K.Yu. et al.* // *Molecules*. 2021. V. 26. № 21. P. 6544.
<https://doi.org/10.3390/molecules26216544>
8. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
9. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al.* // *Int. J. Molecular Sci.* 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
10. *Losytskiy M.Yu., Kovalska V.B., Varzatskii O.A. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 169. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.042>
11. *Kimura S., Masunaga S., Harada T. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2011. V. 19. № 5. P. 1721.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.01.020>
12. *Fedotova M.K., Usachev M.N., Bogdanova E.V. et al.* // *Bioengineering*. 2021. V. 9. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.3390/bioengineering9010005>
13. *Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al.* // *Molecules*. 2018. V. 23. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/molecules23123137>
14. *Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al.* // *ACS Central Sci.* 2022. V. 8. № 3. P. 322.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
15. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
16. *Nelyubin A.V., Sokolov M.S., Selivanov N.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1751.
<https://doi.org/10.1134/S003602362260109X>
17. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1776.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
18. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // *Mendeleeev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
19. *Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al.* // *Polyhedron*. 2017. V. 123. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
20. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
21. *Šícha V., Plešek J., Kvíčalová M. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. № 5. P. 851.
<https://doi.org/10.1039/B814941K>
22. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
23. *Guangxian X., Jimei X., Technolgy S.* // *New Frontiers in Rare Earth Science and Applications*. 1985.
<https://doi.org/10.1016/c2013-0-11730-8>
24. *Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Селиванов Н.А. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 6. С. 768.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602310>
25. *Yang S.T., White S.A., Hsu S.T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. № 6. P. 1335.
<https://doi.org/10.1021/ie00054a040>
26. *Dupont-Leclercq L., Giroux S., Henry B. et al.* // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 21. P. 10463.
<https://doi.org/10.1021/la7017488>
27. *Fu H., Sun Y., Teng H. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 139. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.001>
28. *Zhdanov A.P., Bykov A.Y., Kubasov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 4. P. 468.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617040210>
29. *Dearden J.C., Bresnen G.M.* // *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 1988. V. 7. № 3. P. 133.
<https://doi.org/10.1002/qsar.19880070304>
30. *Grüner B., Plzák Z.* // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 789. № 1–2. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00497-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00497-4)
31. *Horáček O., Papajová-Janetková M., Grüner B. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 222. P. 121652.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121652>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386+66.0+543.429.23+546.171.7+547.874

ГИДРОХЛОРИДЫ И ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТЫ
АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНА В ТЕХНОЛОГИИ
ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

© 2023 г. В. И. Салдин^а, *, Л. Н. Игнатъева^а, В. А. Машенко^а, В. В. Суховой^а, Ю. В. Марченко^а

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

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

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

Изучена возможность использования солей 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина, 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина и 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина для выделения додекагидро-клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ из водных растворов. Обменной реакцией умеренно растворимого гидрохлорида $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H]Cl \cdot H_2O$ с додекагидро-клозо-додекаборатами натрия и калия синтезировано соединение $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H_2][B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ (растворимость 0.06 г в 100 г воды при 17°C), перспективное для осаждения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Разработана методика разложения $[2,4-(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3H_2][B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$ гидроксидом аммония с получением растворимых солей аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Ключевые слова: 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин (меламин), 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазин, 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазин, гидрохлориды, додекагидро-клозо-додекабораты, растворимость в воде, осаждение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

DOI: 10.31857/S0044457X2360041X, EDN: NKDFHW

ВВЕДЕНИЕ

Развитие фундаментальной и прикладной химии додекагидро-клозо-додекаборатного аниона и его экзозамещенных производных [1–4] невозможно без усовершенствования способов получения исходного $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. На сегодняшний день разработано достаточно большое количество способов получения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [1–5], в том числе без использования токсичных борводородов [6–8]. Последнее делает его соединения более доступными для использования в медицине [9–14], энергетике [15–17], для экстракции радионуклидов из ядерных отходов [18], создания синтетических [19] и высокоэнергетических материалов [20–22], комплексных соединений [23–27], в фотохимии и катализе [28, 29] и др. Важной стадией в технологии получения соединений с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом является процесс его выделения из реакционных систем. Как правило, на конечном этапе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ переводят в водный раствор, из которого его и выделяют. Наиболее часто в качестве осадительной формы используют малорастворимые додекагидро-клозо-додекабораты цезия [30], алкиламинов [31], хитозана [32] и др. При этом каждый способ имеет свои преимущества и недостатки.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования солей 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина (меламин) 2,4,6- $(NH_2)_3-1,3,5-N_3C_3$, 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина 2,4- $(NH_2)_2-6-Me-1,3,5-N_3C_3$ и 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина 2,4- $(NH_2)_2-6-Ph-1,3,5-N_3C_3$ [33, 34] для осаждения $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: $NaBH_4$ (98.0%, ТУ 1-92-162-90 изм. 1-2); KBF_4 (99.0%, ТУ 6-09-5304-8); 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин (99.0%), 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазин (98%), 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазин (99%, abcr GmbH & Co. KG, Alfa Aestar); HCl (40%); HF (40%); $AgNO_3$, (99.9%).

Додекагидро-клозо-додекаборат калия получали пиролизом смесей $NaBH_4-KBF_4$ [7, 35]. Выделение клозо-додекаборатного аниона из реакционной системы и его очистку проводили с использованием хитозана [32]. Соли клозо-додекаборатного аниона с катионами щелочных металлов и аммония получали обработкой хитозановой соли додекагидро-клозо-додекабората $[(C_6O_4H_9NH_3)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ соответствующими щелочами или гидроксидом

аммония. Для получения кислоты $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ пропускали 3%-ные растворы додекагидро-*клозо*-додекаборатов натрия или калия через катионообменную колонку [3].

Определение содержания углерода, азота и водорода проводили методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе EuroVector-ЕА3000 (Италия) с использованием в качестве стандарта цистеина. Содержание хлорид-иона в гидрохлоридах аминокислотных производных 1,3,5-триазина количественно определяли осаждением AgCl из водных растворов азотнокислым серебром, содержание аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в полученных додекагидро-*клозо*-додекаборатах — осаждением его азотнокислым серебром в виде $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ [35, 36].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 Advance по методу Брегга—Брентано (λCuK_α).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70v (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке Bruker Platinum A225 ATR-Einheit (Германия) с алмазным оптическим элементом в диапазоне $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ OPUS, входящих в программное обеспечение прибора. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с КВг.

Калориметрические исследования соединений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-204-F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в интервале температур $18\text{--}450^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Мелкодисперсные образцы помещали в контейнер из алюминиевой фольги, масса образцов составляла $10\text{--}15\text{ мг}$. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К .

Определение содержания воды и изучение весовых изменений при нагревании соединений проводили с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в интервале температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ в режиме нагревания со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в платиновый или корундовый тигель. Масса образцов составляла $20\text{--}30\text{ мг}$.

Для определения растворимости полученных соединений в воде отбирали навески насыщенных растворов веществ при различных температурах и сушили при 105°C до постоянного веса. Использовали термостат U 8 (ГДР), погрешность 1°C .

Синтез гидрохлоридов аминокислотных производных — 1,3,5-триазиния. Синтез гидрохлоридов $[2,4,6\text{-}(\text{NH}_2)_3\text{-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [37], $[2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [38] и $[2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}$

$1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39] проводили по стандартной методике взаимодействием небольшого избытка соляной кислоты с соответствующими аминокислотными производными 1,3,5-триазина при pH 2 с последующим концентрированием и отделением образовавшихся кристаллических осадков.

Синтез $[2,4,6\text{-}(\text{NH}_2)_3\text{-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [40]. Навеску 5.6133 г (44.05 ммоль) меламины вносили в стакан со 100 мл раствора, содержащего 4.4022 г (24.47 ммоль) $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует их мольному соотношению $2 : 1.11$. Смесь интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 70°C в течение 6 ч . Образовавшийся раствор охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок. Для удаления небольшого избытка кислоты осадок промывали 20 мл ледяной воды и сушили при 105°C до постоянного веса. Выход 8.5763 г (96.1%).

| | C | N | $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ | H_2O |
|--------------|--------|--------|-------------------------------------|----------------------|
| Найдено, % | 18.21; | 42.03; | 34.95; | 2.67. |
| Вычислено, % | 17.79; | 41.58; | 35.01; | 2.22. |

Синтез $[2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навеску 2.5917 г (20.55 ммоль) $2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Me-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3$ добавляли к 20 мл раствора, содержащего 1.9519 г (10.85 ммоль) $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует мольному соотношению $2 : 1.06$, нагревали до 60°C при перемешивании в течение 6 ч , затем охлаждали на ледяной бане, отфильтровывали образовавшийся осадок, промывали его водой и этанолом. Выход 4.0643 г (91.3%).

| | C | N | $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ | H_2O |
|--------------|--------|--------|-------------------------------------|----------------------|
| Найдено, % | 22.61; | 35.06; | 34.78; | 4.53. |
| Вычислено, % | 23.31; | 33.99; | 34.41; | 4.37. |

Синтез $[2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навеску 2.2600 г (9.35 ммоль) $[2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{-}6\text{-Ph-}1,3,5\text{-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавляли к 50 мл раствора, содержащего 0.9792 г (4.45 ммоль) $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует мольному соотношению этих реагентов $2.1 : 1$, нагревали до 60°C при перемешивании в течение 1 ч . Образовавшийся молочно-белый раствор охлаждали до 18°C , отфильтровывали осадок, промывали его охлажденной дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах калия и сушили при 50°C до постоянного веса. Выход 2.3653 г (99.1%).

| | C | N | $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ | H_2O |
|--------------|--------|--------|-------------------------------------|----------------------|
| Найдено, % | 39.36; | 27.03; | 26.23; | 4.11. |
| Вычислено, % | 40.31; | 26.12; | 26.45; | 3.36. |

Таблица 1. Растворимость некоторых аминопроизводных 1,3,5-триазина и их солей в воде

| Соединение | Растворимость, г/100 г воды (<i>t</i> , °С) |
|--|--|
| Аминопроизводные 1,3,5-триазина | |
| 2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃ | 0.4 (20) [31], 5.0 (90) [31] |
| 2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃ | 1.31 (18), 4.25 (43), 7.03 (60) |
| 2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃ | 0.01 (20), 0.07 (40), 0.12 (54) |
| Гидрохлориды аминопроизводных 1,3,5-триазиния | |
| [2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · 0.5H ₂ O | 0.90 (20), 2.92 (40), 6.47 (54) |
| [2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · 2H ₂ O | 4.5 (20), 6.84 (40), 25.6 (54) |
| [2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃ H]Cl · H ₂ O | 2.46 (20), 3.78 (40), 14.9 (54) |
| Додекагидро-клозо-додекабораты аминопроизводных 1,3,5-триазиния | |
| [2,4,6-(NH ₂) ₃ -1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · 0.5H ₂ O | 0.60 (17), 0.79 (40), 1.02 (54) |
| [2,4-(NH ₂) ₂ -6-Me-1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O | 1.48 (16), 2.11 (40), 3.73 (54) |
| [2,4-(NH ₂) ₂ -6-Ph-1,3,5-N ₃ C ₃ H] ₂ [B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O | 0.06 (17), 0.12 (40), 0.30 (54) |

Синтез (NH₄)₂[B₁₂H₁₂]. К 1.9255 г (3.59 ммоль) [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O приливали 50 мл воды и добавляли в образовавшуюся дисперсию 0.2770 г (7.90 ммоль) NH₄OH (мольное соотношение 1 : 2.2). Раствор перемешивали при 40–50 °С в течение 2 ч, затем охлаждали на ледяной бане до 0 °С и отфильтровывали. Осадок 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ промывали 10 мл ледяной воды. Фильтрат и промывную воду объединяли и выпаривали досуха при 105 °С до постоянного веса. Выход 0.6335 г (99.2%).

| | |
|--------------|--|
| | [B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ |
| Найдено, % | 79.3. |
| Вычислено, % | 79.7. |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение солей меламина и других производных триазина, которые представляют собой основания различной силы [33, 34, 41], проводят, как правило, прямым протонированием триазинов соответствующими кислотами [37–39]. Из-за плохой растворимости триазинов и их солей взаимодействие проводят при повышенной температуре в избытке кислоты. При таком подходе быстрое и количественное осаждение додекагидро-клозо-додекаборатного аниона может быть достигнуто при двух условиях. Во-первых, триазины должны быть достаточно хорошо растворимы, чтобы их взаимодействие с кислотой (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] не

осложнялось диффузионными затруднениями. Во-вторых, для достижения высокой степени извлечения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ образующиеся додекагидро-клозо-додекабораты этих аминопроизводных 1,3,5-триазина должны иметь низкую растворимость. По этому показателю (табл. 1) предпочтение имеет додекагидро-клозо-додекаборат 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазиния [(2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H)₂[B₁₂H₁₂] · H₂O]. Однако его образование традиционным прямым протонированием триазина будет осложняться сильными диффузионными затруднениями из-за его низкой растворимости, как и исходного 2,4-диамин-6-фенил-1,3,5-триазина (табл. 1). Для ускорения процесса протонирования кислотой (H₃O)₂[B₁₂H₁₂] необходимо повышать температуру и увеличивать время, что может привести к гидролизу додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с образованием гидроксид-замещенных производных [1–4, 42]. Сам триазин в таких условиях тоже может гидролизироваться [43].

Другая методика синтеза солей аминопроизводных 1,3,5-триазина состоит в проведении обменных реакций. Например, получили пенициллиновую соль меламина [33], которая выпадает в осадок при взаимодействии гидрохлорида меламина с натриевой солью пенициллина. Для применения этой методики нужно, чтобы растворимость получаемой соли триазина была существенно меньше растворимости исходных реагентов и побочных продуктов реакции.

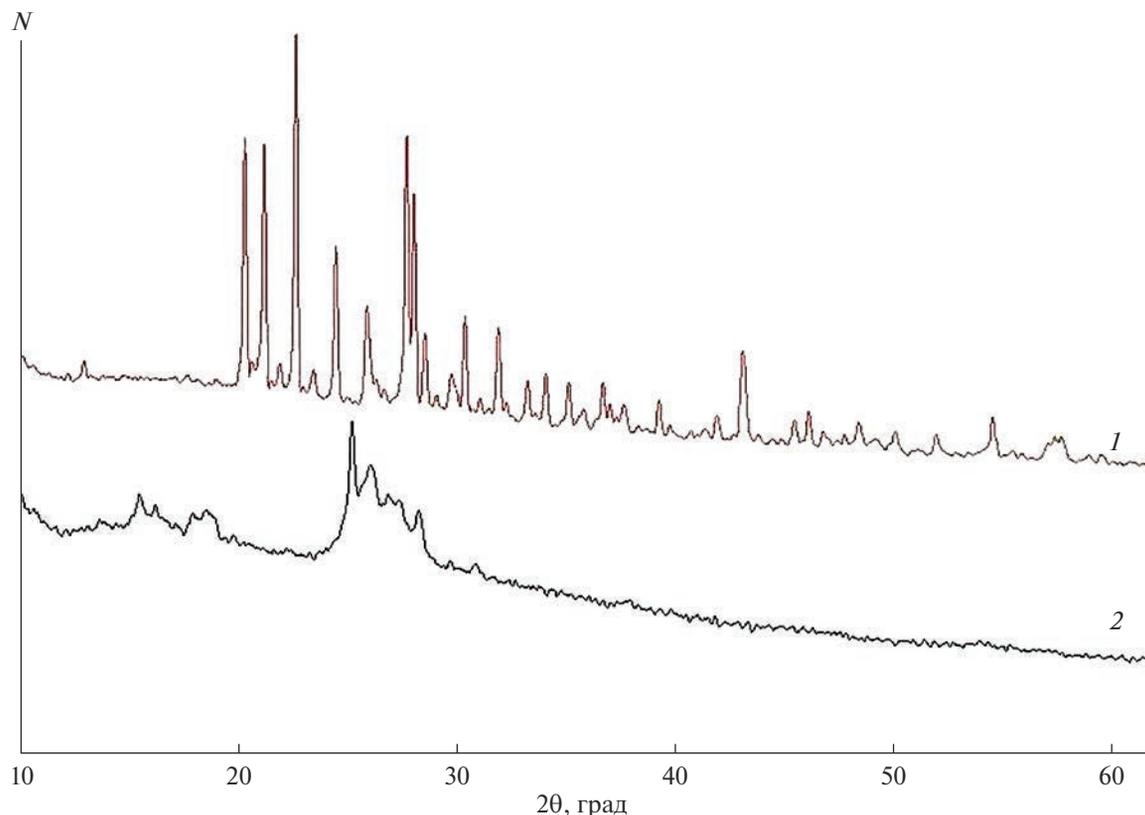


Рис. 1. Рентгенограммы $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), высушенного при 20°C .

По аналогии с [33] в качестве исходных реагентов для осаждения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ прежде всего были исследованы гидрохлориды этих аминокпроизводных 1,3,5-триазина. Соли были легко получены протонированием триазинов избытком соляной кислоты при pH 2 [37–39]. Как следует из анализа данных, приведенных в табл. 1, все гидрохлориды достаточно хорошо растворимы в воде не только при нагревании, но и при комнатной температуре. При этом растворимость увеличивается в ряду гидрохлоридов $[2,4,6-(\text{NH}_2)_3\text{-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Me-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Благодаря умеренной растворимости гидрохлоридов их синтез проходит без диффузионных затруднений. Как исходные триазины, так и образующиеся гидрохлориды легко уходят в раствор, не создавая плотного защитного слоя на разделе фаз.

Как отмечалось, самая высокая степень извлечения аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ будет достигнута при его осаждении в виде $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При сливании растворов $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и небольшого избытка умеренно растворимого $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

происходит мгновенное образование молочно-белого раствора, из которого постепенно идет осаждение тонкодисперсного осадка. Хотя полного осветления раствора долго не наблюдается, осадок хорошо и быстро фильтруется, без проскока и “мертвого” забивания стеклянного фильтра пористости (ISO, класс 2, 0,04–0,1 мм). После промывки водой до отсутствия в промывных водах катионов калия его сушили на воздухе при комнатной температуре. Конечный продукт в виде твердой таблетки разламывали скальпелем на кусочки, которые растирали в порошок. При этом порошок сильно электризуется и плохо счищается с пестика, ступки и скальпеля. Сильная электризуемость характерна и для других додекагидро-клозо-додекаборатов аминокпроизводных 1,3,5-триазиния.

Сравнение рентгенограмм $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и исходного $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) подтверждает индивидуальность полученного додекагидро-клозо-додекабората триазиния.

На образование нового соединения указывает сравнение ИК-спектров одного аминоктриазина $2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3$ (рис. 2, кривая 1) и $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 2). В ИК-спектре $[2,4-(\text{NH}_2)_2\text{-6-Ph-1,3,5-}$

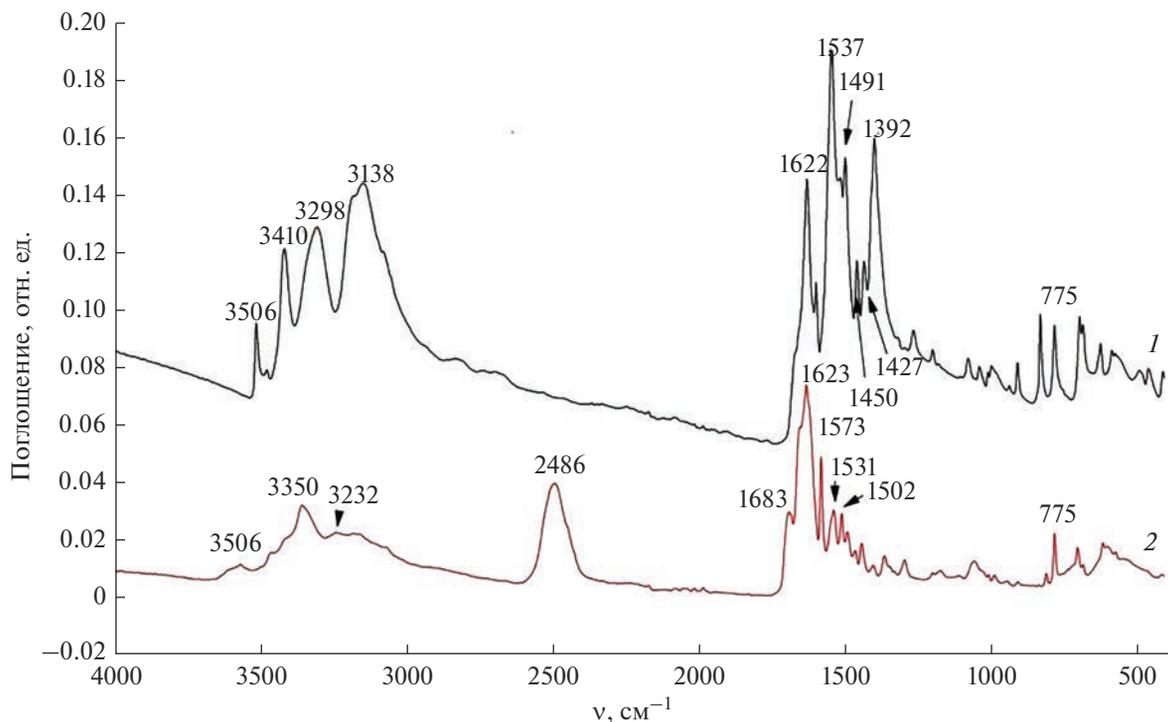


Рис. 2. ИК-спектры 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ (1) и [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O (2).

N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O появляется интенсивная полоса при 2486 см⁻¹ (рис. 2, кривая 2), согласно [1–3], характеризующая валентные колебания связи В–Н аниона B₁₂H₁₂²⁻. Эта полоса отсутствует в ИК-спектре 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃ (рис. 2, кривая 1, [47]). Наличие в структуре [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O кристаллогидратной воды подтверждается присутствием в ИК-спектре полосы при 3560 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям О–Н в молекуле воды. В ИК-спектре 2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃, как и ожидалось, эта полоса отсутствует. Заметные изменения ИК-спектра в области 3450–3100 см⁻¹, характеризующей валентные колебания N–H [47], могут быть связаны с протонированием триазина. В частности, появление новой полосы при 1683 см⁻¹, согласно данным [44–46], говорит о протонировании триазина по кольцевому атому азота.

Термические исследования показали, что обезвоживание [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O заканчивается при 150°C (рис. 3). Сравнение рентгенограмм исходного и высушенного при 150°C в течение 2 ч образца (рис. 4) показывает, что они заметно различаются. Следовательно, происходит удаление не просто адсорбированной, но и связанной воды. По внешнему виду полученный образец ничем не отличается от исходного белого электретного порошка. При 150–220°C наблюдается экзотермический эффект с макси-

мумом при 172°C, который сопровождается незначительной потерей массы. Возможно, это монотропное необратимое превращение обезвоженного продукта, так как на ДСК-кривой при охлаждении образца, отожженного при 220°C, ничего не фиксируется. Более быстрая потеря массы начинается выше 252°C с максимумом экзотермического эффекта при 265°C. Остатки разложения представляют собой рентгеноаморфные пемзообразные продукты, меняющие цвет от желтого через коричневый до черного по мере повышения температуры до 600°C. Такое изменение цвета характерно для графитоподобного нитрида бора [48] и В–С–N–H-содержащих продуктов, образующихся, например, при разложении алкиламмонийных солей полиэдрических боргидридных анионов [49].

По данным РФА, при нагревании продукта на воздухе до 600°C на фоне рентгеноаморфной фазы просматриваются отражения борной кислоты, что связано с окислением бора. Под действием открытого огня [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O плавится с образованием пористого объемного продукта, который тут же вспыхивает ярко-белым пламенем с выбросом легчайшего пепла в виде сетчатых черных чешуек.

Если сравнивать [2,4-(NH₂)₂-6-Ph-1,3,5-N₃C₃H]₂[B₁₂H₁₂] · H₂O с известными соединениями, применяемыми для выделения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ из сложных реакционных систем, то по

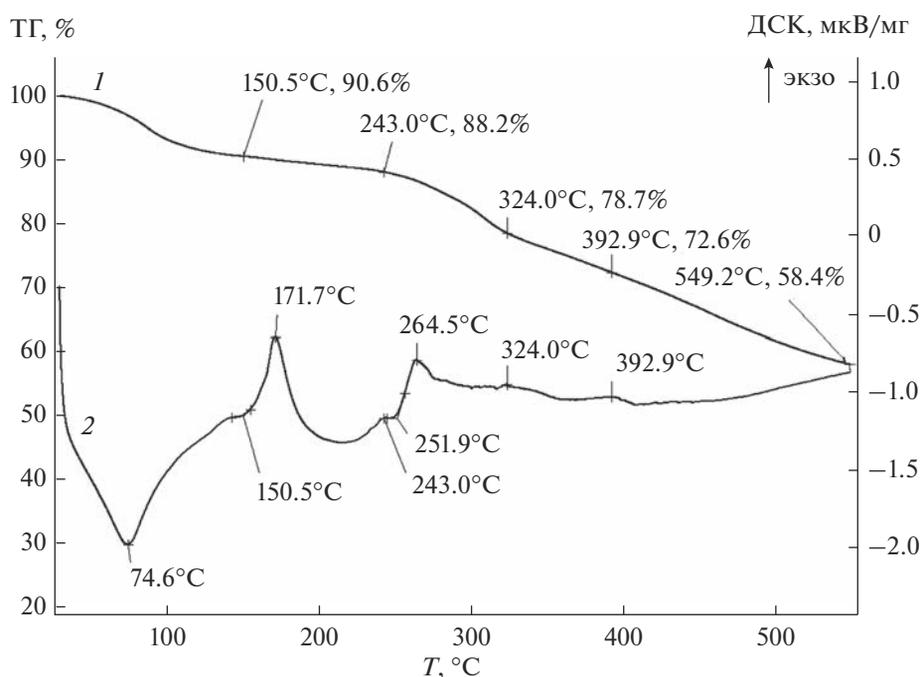


Рис. 3. ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}_2]_2[\text{V}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, высушенного при 20°C.

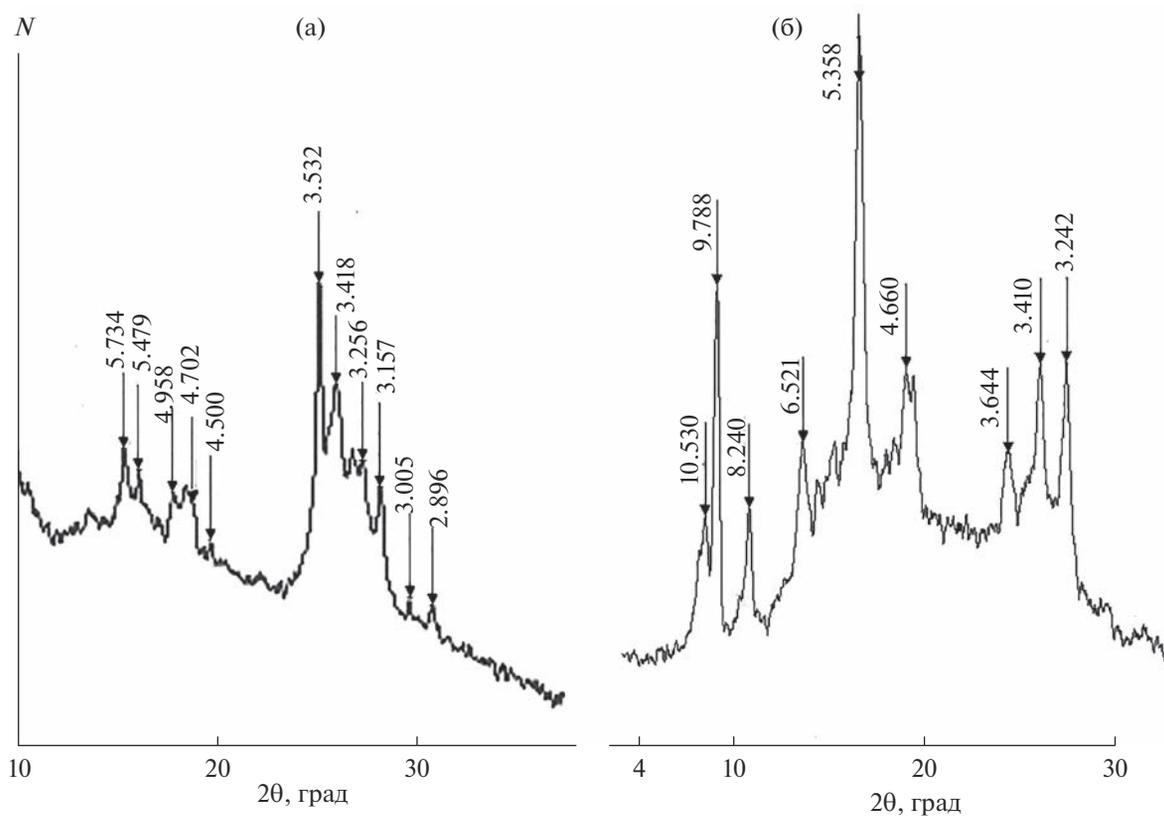


Рис. 4. Рентгенограммы высушенного при 18 (а) и отожженного при 133°C в течение 2 ч (б) образца $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6\text{-Ph-1,3,5-N}_3\text{C}_3\text{H}_2]_2[\text{V}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

своей низкой растворимости (0.06 в 100 г воды при 17°C, табл. 1) это соединение заметно предпочтительнее $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (2.7 в 100 г воды при 25°C) [30].

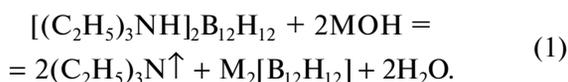
Что касается алкиламмонийных солей аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [31], то по растворимости $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ сравним с ними.

По степени извлечения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ уступает только додекагидро-клого-додекаборату хитозана [32], который имеет практически нулевую растворимость. Однако высокая стоимость хитозана и его солей, а также малая доступность ограничивают их применение для этой цели.

Важным свойством соединений, используемых для выделения $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, помимо их низкой растворимости, обеспечивающей полноту извлечения аниона, является простота их перевода в другие додекагидро-клого-додекабораты.

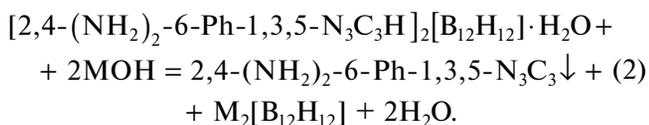
В случае $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ существенным недостатком является использование длительного и трудозатратного катионообменного процесса получения из него кислоты и ее солей [1–3].

К недостаткам алкиламмониевых солей можно отнести сложность получения из них других солей аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, которое достигается длительным кипячением, например триэтиламмонийной соли [31], в водном растворе соответствующего гидроксида металла до полного удаления триэтиламина:



Однако в таких жестких условиях (щелочная среда и высокая температура) может идти разрушение аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [1–3]. Другим отрицательным фактором является токсичность алкиламинов и их взрывоопасность.

Аналогично хитозановой соли [32] эффективным приемом получения растворимых додекагидро-клого-додекаборатов из $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является его разложение под действием щелочей (LiOH, NaOH, KOH) при небольшом нагревании:



Образующийся в качестве побочного продукта реакции малорастворимый $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ (0.01 г в 100 г воды при 20°C) практически не загрязняет целевой додекагидро-клого-додекаборат. В качестве щелочного реагента удобно использовать гидроксид аммония. Его избыток легко удаляется в ходе упаривания фильтрата додекагидро-клого-додекабората и его окончательной

сушки. При получении щелочных солей (лития, натрия, калия) щелочь рациональнее брать в недостатке, хотя выход растворимого додекагидро-клого-додекабората при этом немного уменьшается из-за остатка избыточного не-разложившегося $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что удобной осадительной формой аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ из водных растворов является $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Прямое протонирование малорастворимого триазина $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ избытком $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с образованием его малорастворимого додекагидро-клого-додекабората проходит медленно и требует использования повышенной температуры, что может приводить к кислотному гидролизу аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с образованием его гидроксо-замещенных производных. Оптимальным вариантом является осаждение $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -аниона в результате обменной реакции между умеренно растворимым гидрохлоридом $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и водным раствором додекагидро-клого-додекабората с образованием $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Додекагидро-клого-додекабораты $[2,4,6-(\text{NH}_2)_3-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Me}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ заметно растворимы в воде, что понижает степень извлечения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Преимуществом $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с известными осадительными формами $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ является не только высокая степень извлечения аниона, но и простота его перевода в раствор в результате щелочного разложения соединения. По этим показателям $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ уступает только додекагидро-клого-додекаборату хитозана. В отличие от известных реагентов, особенно хитозана, $2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3$ является более дешевым и доступным. Он нетоксичен, химически и термически стабилен, безопасен по сравнению с алкиламинами. Представляет научный и практический интерес более глубокое исследование термических свойств $[2,4-(\text{NH}_2)_2-6-\text{Ph}-1,3,5-\text{N}_3\text{C}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, сочетающего богатый азотом триазиновый и додекагидро-клого-додекаборатный компоненты, с целью получения композитов, содержащих графитоподобные нитриды углерода и бора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Института химии ДВО РАН (тема FWFN (205)-2022-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.
2. Muetterties E.L. Boron Hydride Chemistry. N.Y.: Academic Press, 1975. 532 p.
3. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
4. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 486 с.
5. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 9. С. 1297.
6. Быков А.Ю., Мальцева Н.Н., Генералова Н.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1474. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13110032>
7. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатьева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 13. С. 615. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-615-619>
8. Geis V., Guttsche K., Knapp C. et al. // Dalton Trans. 2009. P. 2687. <https://doi.org/10.1039/b821030f>
9. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 7. P. 950. <https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
10. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1362.
11. Barth R.F., Mi P., Yang W. // Cancer Commun. 2018. V. 38. P. 35. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
12. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
13. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Vykov A.Y. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
14. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010020>
15. Johnson J.W., Broady J.F. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 10. P. 2213.
16. He L., Li H.-W., Nakajima H. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 16. P. 5483.
17. Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
18. Bernard R., Cornu D., Gruener B. et al. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 657. № 1–2. P. 83. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01540-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01540-1)
19. Yisgedu T.B., Chen X., Schricker S. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 9. P. 2190. <https://doi.org/10.1002/chem.200801430>
20. Сиваев И.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
21. Zhang Z., Zhang Y., Li Z. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 8. P. 981. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
22. Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. № 1. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
23. Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1255. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2109004X>
24. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. V. 66. № 9. С. 1192. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21090154>
25. Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 184. P. 114566. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566>
26. Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 12. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
27. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.jccr.2022.214636>
28. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. Boca Raton: CRC Press, 2012. 878 p. <https://doi.org/10.1201/b11199>
29. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 1. С. 453. <https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
30. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Куликова Л.Н. // Коорд. химия. 1976. Т. 2. № 11. С. 1574.
31. Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17010214>
32. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатьева Л.Н. и др. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 193.
33. Vann B., Miller S.A. // Chem. Rev. 1958. V. 58. № 1. P. 131. <https://doi.org/10.1021/cr50019a004>
34. Химическая энциклопедия. Меди-Полимерные / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. М.: Большая Российская энцикл., 1992. Т. 3. С. 21.
35. Салдин В.И., Слободюк А.Б., Суховой В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 953. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070212>
36. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1312.
37. Athikomrattanakul U., Promptmas C., Katterle M. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2007. V. 63. P. o2154. <https://doi.org/10.1107/S1600536807014791>
38. Салдин В.И., Игнатьева Л.Н., Мащенко В.А. и др. // Вестник ДВО РАН. 2022. № 6. С. 77. https://doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_7

39. *Sheshmani Sh., Ghadermazi M., Aghabozorg H. et al.* // Acta Crystallogr., Sect E. 2006. V. 62. P. o4681. <https://doi.org/10.1107/S1600536806038475>
40. *Салдин В.И., Суховой В.В.* Пат. № 2617778 РФ // Б.И. 2017. № 12.
41. *Tashiro T.* // J. Heterocycl. Chem. 2002 V. 39. P. 615. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570390402>
42. *Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 6. P. 1163.
43. *Seifer G.B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 301.
44. *Jones. J., Orwill Thomas W. J.* // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 203.
45. *Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1207.
46. *Салдин В.И., Слободюк А.Б., Савченко Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 22. № 11. С. 1738. <https://doi.org/10.1134/S0044453718110353>
47. *Marchewka M.K.* // Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 95. P. 214.
48. *Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 24. P. 15613. <https://doi.org/10.1039/C7CP0211G>
49. *Иванов С.В., Малинина Е.А., Солнцев К.А. и др.* // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 4. С. 394.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ НАТРИЯ-ХРОМА

© 2023 г. Е. А. Пятериков^а, *, В. И. Петьков^а, Д. Г. Фукина^а, Е. Ю. Боровикова^б

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бКольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: piaterikovegor@gmail.com

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Методом совместного осаждения синтезированы арсенат-фосфаты $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($1.75 \leq x \leq 3.0$). Зависимость параметра элементарной ячейки от состава описывается линейной зависимостью: a (Å) = 0.0967 x + 11.873. Методом Ритвелда уточнена кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$, рассчитаны координаты базисных атомов и длины связей. Кристаллизация твердого раствора структурного типа граната происходит при 600–650°C, переход в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру – при 994–1044°C. Исследовано тепловое расширение низкотемпературной модификации со структурой граната в диапазоне от –130 до 200°C. Образцы твердого раствора расширяются изотропно и обладают малым тепловым расширением.

Ключевые слова: гранат, арсенат-фосфаты, твердый раствор, тепловое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X23600482, **EDN:** TRMMFF

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность использования смешанных арсенат-фосфатов каркасной структуры связана с улучшенными по сравнению с моноанионными соединениями технически ценными характеристиками для строительной и абразивной промышленности [1, 2], электроники [3–8], оптики [9–12], атомной энергетики и отрасли обращения с радиоактивными отходами [13, 14].

Соединения $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют каркасный структурный тип граната и НАСИКОН соответственно. Для гранатов характерны низкие температуры синтеза, малые коэффициенты теплового расширения и широкий диапазон катионных замещений. Группа структурного типа граната включает ряд изоструктурных минералов с общей формулой $\text{A}_3^{\text{VIII}}\text{B}_2^{\text{VI}}\text{X}_3\text{O}_{12}$, где VIII, VI, IV – координационные числа. Позицию А могут занимать катионы в степенях окисления от +1 до +4 с ионными радиусами 0.9–1.1 Å, например, Li, Na, K, Rb, Cs, позиция В – более мелкие катионы (0.5–0.8 Å) в степенях окисления +2, +3 и +4, например, Co, Cd, Fe, Cr, Cu. Позиция Х подходит для размещения катионов в степенях окисления от +3 до +5 с ионными радиусами 0.3–0.5 Å, таких как Si, As, V, Al. Каркас гранатов формируют VO_6 -октаэдры и

XO_4 -тетраэдры. Ионы А, занимающие внекаркасные позиции, располагаются в параллельных каналах.

В природе гранаты представлены в основном силикатами [15]. В литературе описано много синтетических гранатов [16, 17], это алюминаты [18, 19], ванадаты [20, 21], германаты [22, 23], галлаты [24–26], реже арсенаты [27]. Ионный радиус катиона As^{5+} (0.33 Å) – ближайшего по радиусу к катиону Si^{4+} (0.26 Å) – на 25% больше, чем у катиона кремния.

Следующими за силикатами по распространенности в земной коре идут фосфаты. Фосфаты каркасного строения обладают уникальным сочетанием свойств: прекрасной ионной проводимостью, высокой химической и термической стойкостью, устойчивостью к термическим ударам и малым тепловым расширениям, регулируемые каталитическими кислотно-основными свойствами [28–31].

Вызывает интерес сама возможность синтеза смешанных арсенат-фосфатов структурного типа граната. В литературе отсутствуют данные о существовании смешанных фосфатов со структурным типом граната, хотя такие данные могут дополнить представление об устойчивости смешанных фосфатов и о тенденции тетраэдрических анионов к изоморфизму и стабильности подобных изоморфных структур [32, 33].

Малый размер иона P^{5+} (0.17 Å) не дает фосфатам кристаллизоваться в структурном типе граната. Однако тетраэдры, составленные из более крупных ионов, например As^{5+} , позволяют арсенатам кристаллизоваться в структурном типе граната. Формальный радиус тетраэдрического аниона, состоящего из As^{5+} и P^{5+} , равен радиусу силикат-иона, вследствие чего можно надеяться на получение смешанных арсенат-фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе граната. В связи с этим целью настоящей работы является синтез смешанных арсенат-фосфатов состава $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ и изучение их структуры и термических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ использовали $NaCl$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NH_4H_2PO_4$, As , HNO_3 , HCl (чистота всех реагентов не менее 99.5%, ООО «АО РЕАХИМ»). Раствор мышьяковой кислоты (1 М) готовили из элементарного мышьяка путем его растворения при нагревании в растворе азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1 : 1 (по объему).

Образцы составов $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($x = 0, 1.0, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5$ и 3.0) синтезировали твердофазным методом из прекурсоров, полученных испарением растворителя и кристаллизацией солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт. Стехиометрические количества $NaCl$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NH_4H_2PO_4$ растворяли в дистиллированной воде, затем приливали мышьяковую кислоту. Образцы высушивали при $90-130^\circ C$, диспергировали и подвергали поэтапной термообработке при $400-900^\circ C$ до полного завершения синтеза.

Идентификацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ-60^\circ$). Параметры элементарной ячейки были рассчитаны путем индирования дифрактограмм и уточнения методом наименьших квадратов. Уточнение структуры $Na_3Cr_2(AsO_4)_2PO_4$ проводили методом Ритвельда с использованием программы Rietan-97 [34, 35]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV). Структура визуализирована с помощью программы Diamond 4 (Crystal Impact GbR).

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-840 с приставкой ATR в диапазоне волновых чисел $400-1250 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы прессовали в диски с использованием KBr в качестве матрицы.

Контроль химического состава и однородности образцов осуществляли при помощи сканирующего

электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с термополевой пушкой (катод Шоттки), оснащенного энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max^N 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором с безазотным охлаждением при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

Синхронный анализ ТГ–ДСК выполняли в атмосфере воздуха на термоанализаторе Shimadzu DTG-60H в диапазоне температур $25-1100^\circ C$ со скоростью нагрева и охлаждения 10 град/мин . Навески образцов составляли $0.035-0.039 \text{ г}$.

Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar TTK 450. Образцы охлаждали контролируемым потоком жидкого азота. Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции 2θ составлял $10^\circ-60^\circ$ с шагом 0.02° и выдержкой 4 с в каждой точке. В качестве внутреннего стандарта использовали высокочистый кремний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Результаты РФА (рис. 1) свидетельствуют об образовании в $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ при $600-650^\circ C$ фаз структурного типа граната. Дифрактограммы образцов сравнивали с дифрактограммами $Na_3Cr_2(AsO_4)_3$ (ICDD # 28-1074) и $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ (ICDD # 84-1203). Увеличение температуры обжига до $900^\circ C$ приводило к сужению дифракционных пиков и увеличению их интенсивности, наличию только четких дифракционных максимумов и отсутствию асимметрии профилей дифракционных линий на дифрактограмме, что свидетельствует о повышении кристалличности. Однофазные образцы были получены в случае $x = 1.75, 2.0, 2.5, 3.0$. Синтезированный $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ ($x = 0$), согласно данным РФА и ДТА, относится к структурному типу НАСИКОН и с ростом температуры претерпевает структурные фазовые переходы при 75 и $135^\circ C$ из моноклинных α - и α' -модификаций, обусловленных упорядочением катионов Na^+ в элементарной ячейке [36], в ромбоэдрические β - и при $165^\circ C$ γ -модификации. Образцы с $x = 0.5, 1.0, 1.5$ представляют собой смеси фаз.

На дифрактограммах образцов $Na_3Cr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ с $x = 1.75, 2.0, 2.5$ и 3.0 наблюдается плавное смещение дифракционных максимумов при постепенном изменении их интенсивности с ростом x . Зависимость параметра элементарной ячейки от состава описывается линейной зависимостью: $a \text{ (\AA)} = 0.0967x + 11.873$

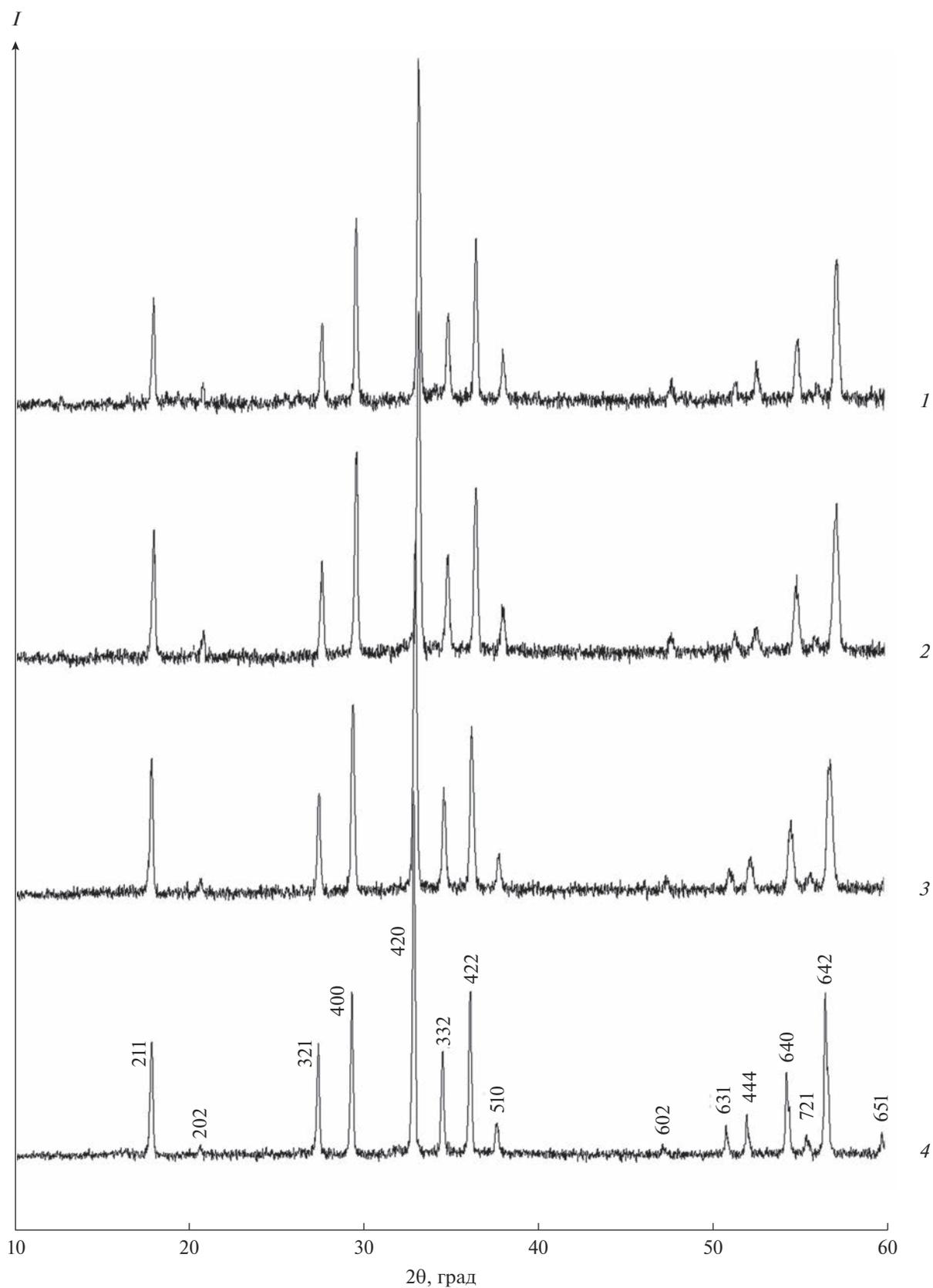


Рис. 1. Дифрактограммы арсенат-фосфатов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, где $x = 1.75$ (1), 2.0 (2), 2.5 (3), 3.0 (4).

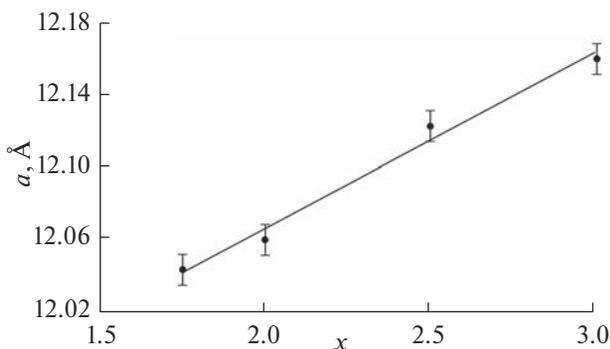


Рис. 2. Зависимость параметра a элементарной ячейки от состава (x) твердого раствора $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

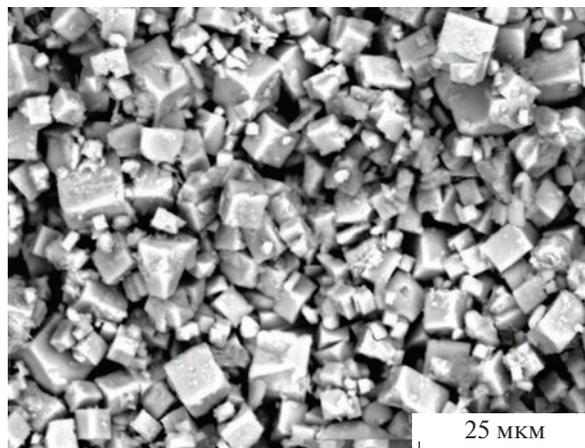


Рис. 3. СЭМ-изображение $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$.

(рис. 2), что свидетельствует об образовании в данной системе, согласно правилу Вегарда, твердого раствора. Параметр элементарной ячейки a увеличивается с уменьшением в составе твердого раствора ионов P^{5+} (0.17 \AA), обладающих меньшим размером по сравнению с ионами As^{5+} (0.33 \AA).

Сканирующая электронная микроскопия. На СЭМ-изображении $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ (рис. 3) видно, что полученный образец представляет собой поликристаллы с мелкозернистой структурой. Размер зерен колеблется от 2.5 до 10 мкм. СЭМ-изображения образцов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ с $x = 1.75, 2.5, 3.0$ показали, что поликристаллы идентичны по своей структуре. Все элементы в образцах (согласно картам распределения элементов) распределены равномерно. Результаты микрозондового анализа свидетельствуют о соответствии состава образцов теоретическому в пределах погрешности метода (табл. 1). Например, химический состав $\text{Na}_{3.02(2)}\text{Cr}_{2.02(1)}\text{As}_{1.99(1)}\text{P}_{1.02(2)}\text{O}_{12}$ отвечает формуле $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ ($x = 2$).

ИК-спектроскопия. ИК-спектр арсената $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ ($x = 3$) соответствует спектрам соединений структурного типа граната (рис. 4). Фактор групповой анализ разрешает для ИК-спектров соединений данной точечной группы (O_h) только F_{1u} -моды. Внутренним колебаниям арсенатных ионов отвечают три полосы валентных асимметричных ν_{as} -колебаний: при 824, 796 и 768 cm^{-1} . В низкочастотной области спектра наблюдаются

полосы при 491 и 436 cm^{-1} , которые можно отнести к деформационным асимметричным δ_{as} -колебаниям тетраэдров AsO_4 .

Интенсивность полос валентных и деформационных колебаний арсенатных тетраэдров уменьшается при вхождении ионов фосфора в тетраэдрическую позицию. Одновременно для PO_4^{3-} -аниона начинает проявляться триплет полос валентных колебаний в области 1160–970 cm^{-1} и две полосы деформационных колебаний при ~622 и 575 cm^{-1} (табл. 2). При увеличении содержания фосфора полоса валентных колебаний PO_4^{3-} -аниона при 1018 cm^{-1} смещается в сторону больших частот: 1020 \rightarrow 1089 cm^{-1} .

В области деформационных колебаний фосфатного тетраэдра начинает проявляться третья разрешенная полоса при 537 cm^{-1} , а полоса при 575 cm^{-1} испытывает небольшой сдвиг в сторону больших волновых чисел. Полосы основного дублета валентных колебаний AsO_4^{3-} -ионов практически не испытывают сдвига при замещении мышьяка фосфором. Плавное смещение полос валентных и деформационных колебаний анионов PO_4^{3-} к большим частотам свидетельствует об образовании твердого раствора замещения в $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

Таблица 1. Данные микрозондового анализа образцов твердого раствора $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

| Образец | Фактический состав |
|---|--|
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$ | $\text{Na}_{2.99(1)}\text{Cr}_{2.00(2)}\text{As}_{1.77(2)}\text{P}_{1.24(1)}\text{O}_{12}$ |
| $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ | $\text{Na}_{3.02(2)}\text{Cr}_{2.02(1)}\text{As}_{1.99(1)}\text{P}_{1.02(2)}\text{O}_{12}$ |
| $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$ | $\text{Na}_{3.00(3)}\text{Cr}_{1.98(2)}\text{As}_{2.54(4)}\text{P}_{0.49(1)}\text{O}_{12}$ |
| $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ | $\text{Na}_{2.97(3)}\text{Cr}_{2.01(1)}\text{As}_{3.02(1)}\text{O}_{12}$ |

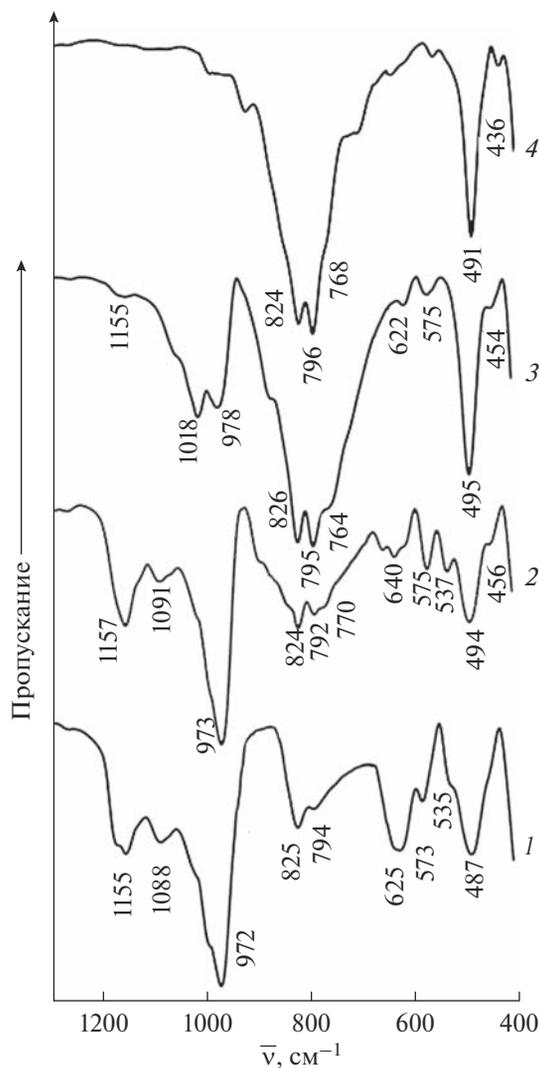


Рис. 4. ИК-спектры арсенат-фосфатов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, где $x = 1.75$ (1), 2.0 (2), 2.5 (3), 3.0 (4).

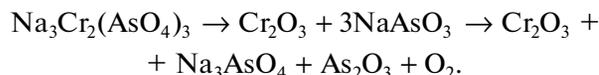
Уточнение структуры. Для подтверждения строения арсенат-фосфатов натрия-хрома проведено уточнение структуры $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ ($x = 2$) методом Ритвельда. Условия съемки, параметры элементарной ячейки и основные данные по уточнению структуры представлены в табл. 3, координаты и изотропные тепловые параметры (B) атомов – в табл. 4. На рис. 5 хорошо видна согласованность экспериментальной и вычисленной дифрактограмм арсенат-фосфата.

Структура арсенат-фосфата $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$, как и крайнего члена ряда – $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$, относится к структурному типу граната (рис. 6). Атомы Na, Cr, As (P), O занимают 24c, 16a, 24d, 96h позиции Вайкоффа пр. гр. $Ia3d$. Рассчитанные длины связей приведены в табл. 5.

Структура $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ построена из CrO_6 -октаэдров и статистически заселенных атомами

мышьяка и фосфора (2 : 1) тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 6). Атомы натрия находятся в параллельных каналах и окружены восемью атомами кислорода.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия. Методом синхронного ТГ–ДСК-анализа исследованы образцы состава $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ (рис. 7). На кривых ДСК фиксируется несколько эндотермических эффектов (красным отмечено начало эффекта). Первый эффект отвечает за полиморфный переход из структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру, последующие эффекты – за термическое разложение (рис. 7в):



Из полученных данных видно, что с увеличением содержания фосфора в составе твердого

Таблица 2. Полосы валентных и деформационных колебаний тетраэдров PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} арсенат-фосфатов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

| Колебание | $x = 3.0$ | $x = 2.5$ | $x = 2.0$ | $x = 1.75$ |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|
| $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$ | | 1155 | 1157 | 1155 |
| | | 1018 | 1091 | 1088 |
| | | 978 | 973 | 972 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{AsO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$ | 824 | 826 | 824 | 825 |
| | 796 | 795 | 792 | 794 |
| | 768 | 764 | 770 | — |
| $\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$ | | 622 | 640 | 625 |
| | | 575 | 575 | 573 |
| | | | 537 | 535 |
| $\delta_{\text{as}}(\text{AsO}_4^{3-}), \text{cm}^{-1}$ | 491 | 495 | 494 | 487 |
| | 436 | 454 | 456 | |

Таблица 3. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$

| Формула | $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ |
|----------------------------------|---|
| Структурный аналог | $\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ |
| Сингония | Кубическая |
| Пр. гр. | $Ia\bar{3}d$ (№ 230) |
| Число формульных единиц, Z | 8 |
| Параметры элементарной ячейки | |
| $a, \text{Å}$ | 12.0626(2) |
| $V, \text{Å}^3$ | 1755.19(5) |
| $d_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$ | 4.10(1) |
| Интервал углов 2θ , град | 10.00–110.00 |
| Число отражений | 77 |
| Число уточняемых параметров | 29 |
| Факторы достоверности | |
| $R_{\text{wp}}, \%$ | 2.63 |
| $R_p, \%$ | 1.79 |

Таблица 4. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$

| Атом | Позиция | x | y | z | $B, \text{Å}^2$ |
|-------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Na | $24c$ | 0.125 | 0.000 | 0.250 | 1.02(5) |
| Cr | $16a$ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.74(6) |
| As/P* | $24d$ | 0.375 | 0.000 | 0.250 | 2.76(3) |
| O | $96h$ | 0.0386(2) | 0.0514(2) | 0.6507(3) | 1.50(3) |

* Заселенность позиции $g(\text{As}) = 2/3, g(\text{P}) = 1/3$.

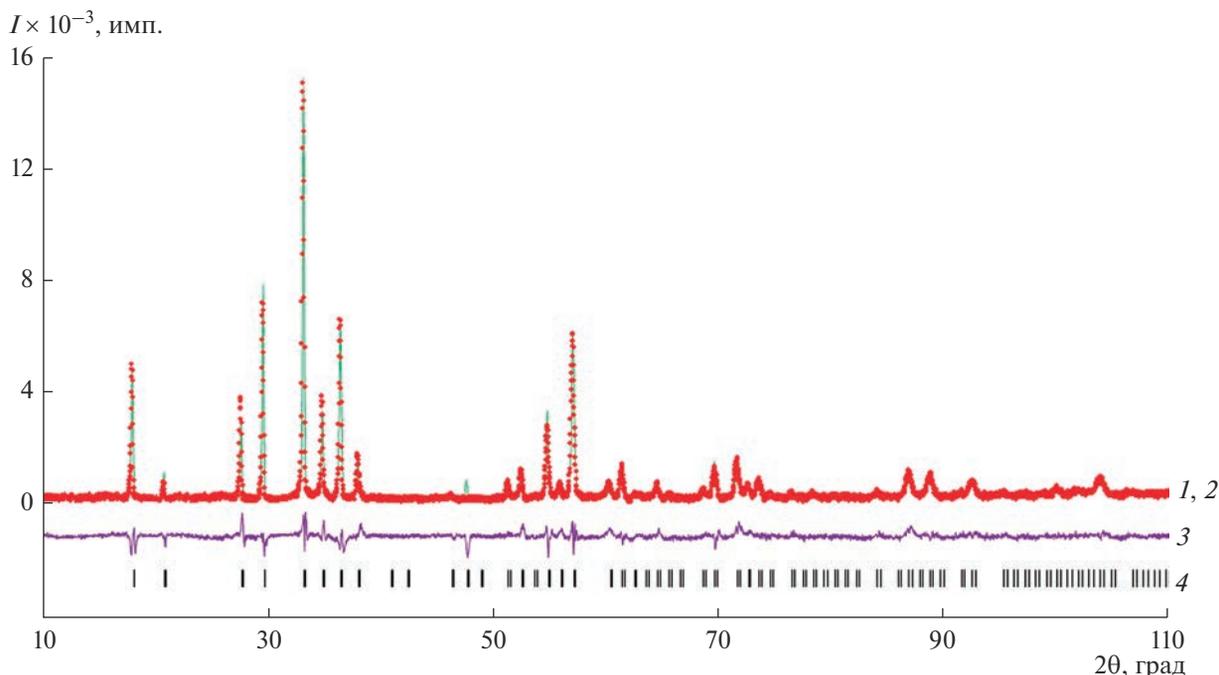


Рис. 5. Экспериментальный (1, зеленая линия) и рассчитанный (2, красные точки) рентгенодифракционные спектры $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$. Кривая 3 в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров, вертикальные штрихи 4 – местоположение рефлексов теоретической дифрактограммы $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$.

раствора температура полиморфного перехода и разложения образцов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$ и $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ падает.

На кривой ДСК образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$ (рис. 8) присутствуют два эндотермических эффекта при нагревании и два экзотермических эффекта при охлаждении. Из этих данных следует, что полиморфный переход из структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру является обратимым.

Уменьшение термической стабильности образцов при снижении концентрации мышьяка в твердом растворе связано с тем, что при замещении более крупного мышьяка меньшим по размеру фосфором кристаллическая решетка начинает деформироваться и, как следствие, уменьшается ее прочность при термических нагрузках.

Терморентгенография. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения арсенат-фосфатов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 1.75, 2.0, 2.5, 3.0$) определены методом терморентгенографии в диапазоне температур от -130 до 200°C . Повышение температуры приводит к увеличению параметров a кубической ячейки образцов (табл. 6). Имея кубическую симметрию, арсенат-фосфаты структурного типа граната расширяются изотропно при изменении температуры и имеют по-

ложительные коэффициенты теплового линейного расширения (рис. 9).

Небольшие по величине коэффициенты теплового расширения дают предпосылки для использования синтезированных арсенат-фосфатов в материалах, применение которых предполагает многократные термические циклы. Малое тепловое расширение существенно снижает воз-

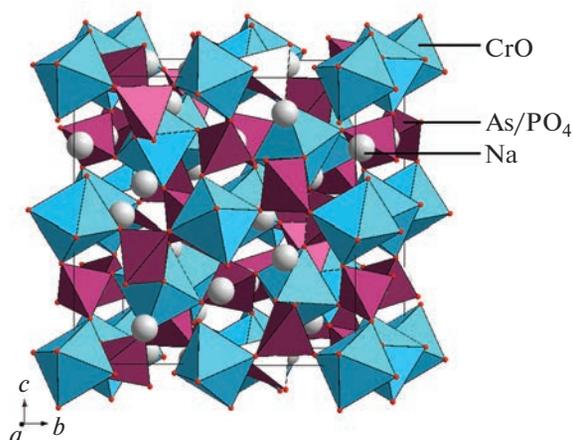


Рис. 6. Фрагмент структуры арсенат-фосфата $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$.

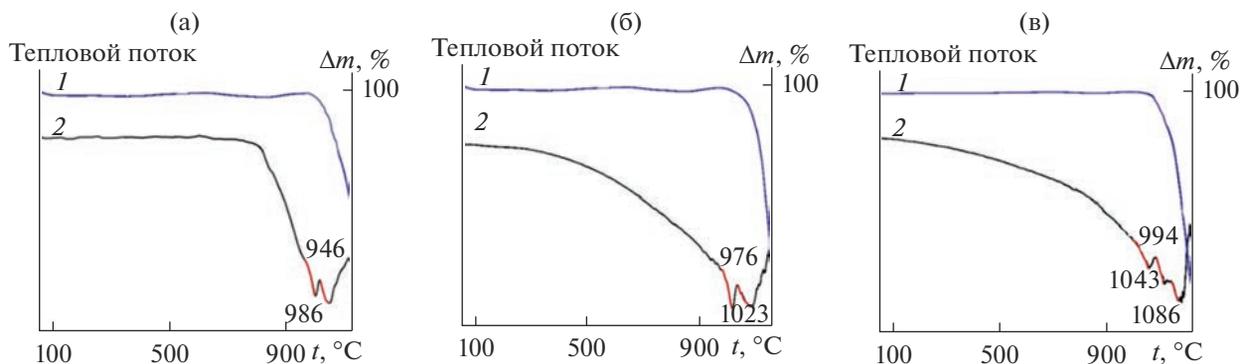


Рис. 7. Кривые ТГ (1)—ДСК (2) образцов $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (а), $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$ (б) и $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ (в).

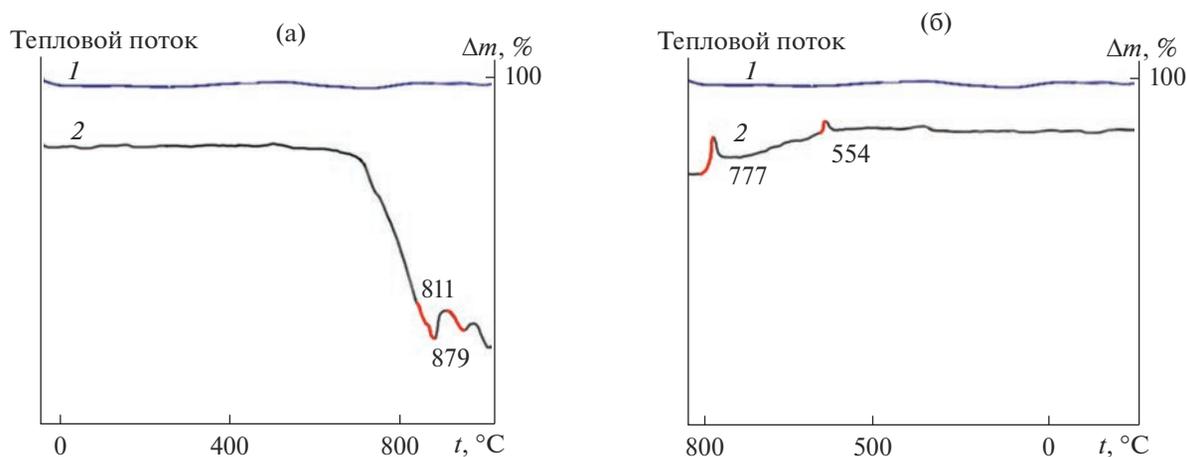


Рис. 8. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$ при нагревании (а) и охлаждении (б).

Таблица 5. Межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)\text{PO}_4$

| Связь | $d, \text{Å}$ |
|-------------|---------------|
| Na—O (×4) | 2.390(3) |
| Na—O' (×4) | 2.460(3) |
| Cr—O (×6) | 1.976(3) |
| As/P—O (×4) | 1.705(3) |

Таблица 6. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки a арсенат-фосфатов ($-130 \leq t, \text{°C} \leq 200$)

| Состав | $a, \text{Å}$ |
|---|----------------------------------|
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{1.75}(\text{PO}_4)_{1.25}$ | $a = 4 \times 10^{-5}T + 12.044$ |
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ | $a = 4 \times 10^{-5}T + 12.060$ |
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$ | $a = 3 \times 10^{-5}T + 12.122$ |
| $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ | $a = 2 \times 10^{-5}T + 12.159$ |

возможность появления микротрещин, иных дефектов и деформаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование кристаллохимических данных позволило спрогнозировать и впервые синтезировать арсенат-фосфаты, кристаллизующиеся в структурном типе граната, состава $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($1.75 \leq x \leq 3.0$). Уточнена кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$, определены поля концентрационно-температурной устойчивости гранатов, температуры полиморфных переходов, параметры теплового расширения. Установлено, что параметр элементарной ячейки ограниченного твердого раствора замещения находится в линейной зависимости от его состава; полиморфный переход из низкотемпературного структурного типа граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру является обратимым. Синтезированные образцы структурного типа граната имеют малые коэффициенты линейного теплового расширения, в пе-

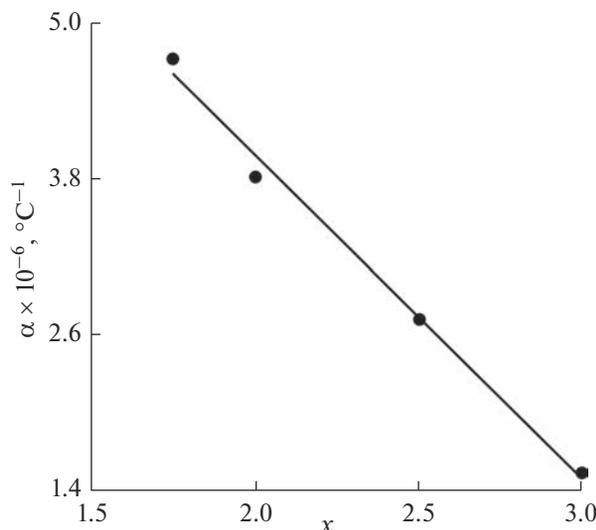


Рис. 9. Зависимость параметра линейного теплового расширения α от состава (x) твердого раствора $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

ременных температурных условиях равномерно расширяются по всем направлениям, что не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность растрескивания материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00044), <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600482>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jamaludin N.F.A., Muthusamy K., Isa N.N. et al. // Mater. Today Proc. 2022. V. 48. P. 728. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.210>
2. Muttashar H.L., Ali. N.B., Mohd Ariffin M.A. et al. // Case Stud. Constr. Mater. 2018. V. 8. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.12.001>
3. Liu H., Zhao M., Bai. X. et al. // eTransportation. 2023. V. 16. P. 100234. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2023.100234>
4. Luo Y., Zhang Q., Shen A. et al. // Solid State Ionics. 2022. V. 374. P. 115812. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115812>
5. Guo Z., Li X., Wang Z. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2022. V. 32. № 10. P. 3362. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66025-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66025-4)
6. Ramkumar B., So-young K., Chan-woo N. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 359. P. 136955. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136955>
7. Yang Y., Liu T., Bi L. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 860. P. 158235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158235>
8. Cui J., Yao S., Guerfi A. et al. // Energy Storage Mater. 2022. V. 53. P. 899. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.002>
9. Huang D., Liang S., Chen D. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 426. P. 131332. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131332>
10. Mishra N.K., Kumar A., Kumar K. // J. Alloys Compd. 2023. V. 947. P. 169440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169440>
11. Pang Z., Li T., Liu Q. et al. // Optik. 2023. V. 274. P. 170496. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170496>
12. Tapia M., Fernández-Osorio A., Casanova R. et al. // Ceram. Int. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.087>
13. Kunchariyakun K., Sukmak P. // Constr. Build. Mater. 2020. V. 262. P. 120122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120122>
14. Naga S.M., El-Mehalawy N., Awaad M. et al. // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105033. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105033>
15. Abdala F., Adriani A., Ajamani H. et al. Encyclopedia of Geology. Elsevier, 2021.
16. Li Z., Li S., Xin S. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 944. P. 169253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169253>
17. Hamao N., Yamaguchi Y., Hamamoto K. // J. Alloys Compd. 2021. V. 865. P. 158223. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158223>
18. Chen F., Liu M., Piao R. et al. // Opt. Mater. 2023. V. 136. P. 113439. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113439>
19. Lohe P.P., Nandanwar D.V., Belsare P.D. et al. // Opt. Mater. 2022. V. 129. P. 112469. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112469>
20. Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Nikonov A.V. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 305. P. 130811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130811>
21. Tong Y., Zhang W., Wei R. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 2600. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.106>
22. Krasnikov A., Suchocki A., Tsiunra V. et al. // J. Lumin. 2021. V. 235. P. 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118065>
23. Mei H., Zhang L., Rao Z. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 926. P. 166960. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166960>
24. Inkrataite G., Pakalniskis A., Vistorskaja D. et al. // Mater. Lett. 2022. V. 316. P. 131990. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131990>

25. *Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K. et al.* // *J. Lumin.* 2019. V. 216. P. 116724.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116724>
26. *Gheorghe C., Hau S., Stanciu G. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 922. P. 166178.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166178>
27. *d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E.* // *Solid State Ionics.* 1986. V. 18–19. P. 502.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90167-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90167-0)
28. *Петьков В.И., Асабина Е.А., Щёлоков И.А.* // Неорг. матер. материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 528.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13050114>
29. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 122.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.016>
30. *Li H., Xu H.Z., Wang Y.Y. et al.* // *Solid State Phenom.* 2018. V. 281. P. 450.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.281.450>
31. *Pet'kov V.I., Asabina A.A., Lukuttsov A.A. et al.* // *Radiochemistry.* 2015. V. 57. № 6. P. 632.
<https://doi.org/10.1134/S1066362215060119>
32. *Ryumin M.A., Pukhkaya V.V., Komissarova L.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 7. P. 1010.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610070041>
33. *Sukhanov M.V., Pet'kov V.I., Kurazhkovskaya V.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 5. P. 706.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606050032>
34. *Rietveld H.M.* // *Acta Crystallogr.* 1967. № 22. P. 151.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
35. *Yong-Il K., Izumi F.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. № 102. P. 401.
<https://doi.org/10.2109/JCERSJ.102.401>
36. *Генкина Е.А., Калинин В.Б., Максимов Б.А. и др.* // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1126.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 546.(711+669+41+42):544.03:538.93:548.4

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В МАНГАНИТАХ $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ**

© 2023 г. И. А. Леонидов^а, *, Е. И. Константинова^а, В. А. Литвинов^а, А. Д. Коряков^а^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: leonidov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Манганиты $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) с перовскитоподобной структурой синтезированы на воздухе с использованием цитратно-нитратного метода получения прекурсоров. Показано, что при комнатной температуре составы с $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 имеют ромбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*), при $x = 0.2$ формируется тетрагональная структура (пр. гр. *I4/mcm*). Увеличение объема элементарной ячейки с ростом содержания лютеция объясняется увеличением концентрации ионов Mn^{3+} , образование которых обеспечивает электропроводность (σ) *n*-типа. Температурно-активированный характер электропроводности согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека (*S*) с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} . На основе температурных зависимостей *S*(*T*) и σ (*T*) в условиях, когда величина $\delta \sim 0$, рассчитаны константы равновесия реакции диспропорционирования, концентрации и подвижности носителей заряда.

Ключевые слова: манганиты, перовскит, электропроводность, коэффициент Зеебека

DOI: 10.31857/S0044457X23600536, EDN: LSXZZL

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные манганиты $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; Ln = лантаноиды) используют как материалы с *n*-типом проводимости в термоэлектрических генераторах [1–4]. Наличие в составе этих сложных оксидов ионов A^{2+} и $\text{Ln}^{3+/4+}$ приводит к одновременному сосуществованию ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , что обеспечивает электронный перенос в манганитах. В дополнение к высокой электропроводности (σ) для эффективного преобразования тепла в электричество термоэлектрические материалы должны иметь высокий коэффициент Зеебека (*S*).

Вместе с тем часто невозможно достичь сочетания максимальных значений функциональных характеристик в одном материале. Например, увеличение концентрации носителей заряда приводит к росту σ и падению абсолютных значений *S* [5]. Поскольку манганиты $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ содержат активные ян-теллеровские (ЯТ) ионы Mn^{3+} , локальные или кооперативные ЯТ-искажения кристаллической решетки оказывают влияние на структурные параметры и электронный транспорт в этих оксидах [6–9]. При описании электрофизических свойств манганитов необходимо также учитывать, что концентрация электронных

носителей заряда определяется не только содержанием ионов Ln^{3+} , но и диспропорционированием ионов Mn^{3+} и кислородной нестехиометрией при повышенных температурах [10–12].

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию электронных проводников $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. Основное внимание уделяется транспортным свойствам, важным для применения термоэлектриков, включая электропроводность и коэффициент Зеебека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) получали по методу Печини. Исходные реагенты SrCO_3 ($\geq 99.0\%$), CaCO_3 (99.6%), Mn_2O_3 ($\geq 99.9\%$), Lu_2O_3 ($\geq 99.9\%$), взятые в необходимых количествах, при небольшом нагревании растворяли в азотной кислоте. В полученный раствор добавляли лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), количество

которой соответствовало количеству ионов NO_3^- , затраченных на образование нитратов Ca(II) , Sr(II) , Lu(III) и Mn(III) , и этиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) до образования однородного вязкого геля. Соотношение $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ составляло 1 : 1. По-

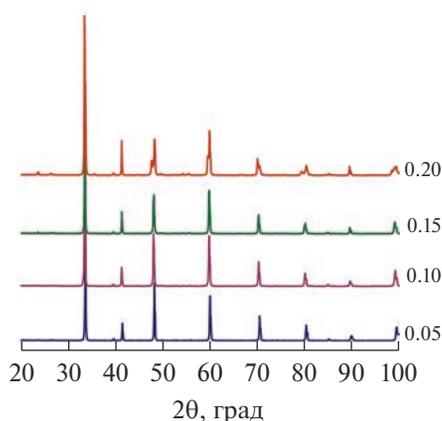


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 при комнатной температуре.

степенный нагрев приводил к высыханию геля с последующим его воспламенением и горением. Полученные продукты горения измельчали и обжигали на воздухе при температуре 1223 К в течение 5 ч.

Полученный черный мелкодисперсный порошок прессовали под одноосной нагрузкой 2 кбар в таблетки толщиной 3–4 мм и диаметром 25 мм, которые спекали на воздухе при 1693 К в течение 30 ч. Подготовленные керамические образцы разрезали на прямоугольные бруски $2 \times 2 \times 13$ мм для дальнейших измерений электропроводности и коэффициента Зеебека.

Фазовый анализ конечных продуктов проводили при комнатной температуре методом порошковой рентгеновской дифракции (РД) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Рентгенограммы снимали в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° с шагом 0.02° . Параметры решетки на основе данных РД определяли с использованием пакета PowderCell 2.4 [13].

Изменение массы образцов при варьировании температуры определяли с помощью термоанализатора Setaram TG-92 на воздухе. После выдержки при 1223 К в течение 10 ч образцы охлаждали со скоростью 1 град/мин. Для анализа использовали набор данных, собранных при охлаждении образцов.

Образец для измерения коэффициента Зеебека располагали вдоль естественного градиента температуры в печи. К торцам образца после пластины из Pt-фольги крепили две термопары S-типа; Pt-выводы термопар служили также датчиками термо-ЭДС. Результаты измерений были скорректированы с учетом термо-ЭДС платины [14]. Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Второй образец помещали в поперечном направлении рядом с серединой образца для измерения коэффициента Зеебека. Элек-

трические параметры измеряли с помощью вольтметра Solartron 7081.

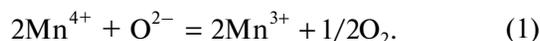
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства и кислородная нестехиометрия

Рентгенограммы образцов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 1. Анализ рентгенограмм составов с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ показал формирование ромбической перовскитоподобной структуры (пр. гр. $Pbnm$), как у манганита $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [15]. Расщепление рефлексов на рентгенограмме образца с $x = 0.2$ связано с формированием тетрагональной структуры (пр. гр. $I4/mcm$).

Хотя размер ионов Lu^{3+} меньше, чем у ионов Ca^{2+} , объем (V) элементарной ячейки $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ увеличивается с ростом содержания лутеция (рис. 2). Такое изменение V связано с образованием ионов Mn^{3+} ($\text{КЧ} = 6, R = 0.645 \text{ \AA}$ [16]), радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} ($\text{КЧ} = 6, R = 0.53 \text{ \AA}$). Резкое увеличение параметра c у состава с $x = 0.2$ вызвано кооперативным эффектом Яна–Теллера, в результате которого происходит растяжение октаэдров MnO_6 вдоль оси c и их сжатие в плоскости ab (рис. 2). Так как при $x > 0.05$ объем элементарной ячейки $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ меньше, чем у $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [17], морфотропный переход из $Pbnm$ в $I4/mcm$ у манганитов с лутецием происходит при $x = 0.2$, т.е. при большей концентрации ЯТ-ионов Mn^{3+} , чем в манганитах с лантаном, у которых такой переход осуществляется при $x \sim 0.12$.

Зависимости содержания кислорода в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе приведены на рис. 3. Удаление кислорода из состава с $x = 0.05$ начинается при ~ 900 К. Увеличение содержания лутеция приводит к уменьшению количества кислорода, переходящего в газовую фазу:



Электрофизические свойства

Температурные зависимости σ и S для $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Зависимости $\log(\sigma T)$ от обратной температуры (рис. 4) указывают на активационный характер электропроводности и описываются выражением [18]:

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где E_σ – энергия активации электропроводности, k_B – константа Больцмана, $\sigma^0 = e^2 r^2 v_0 N_{av} n N / k_B$ (e – заряд электрона, r – длина прыжка, v_0 – ча-

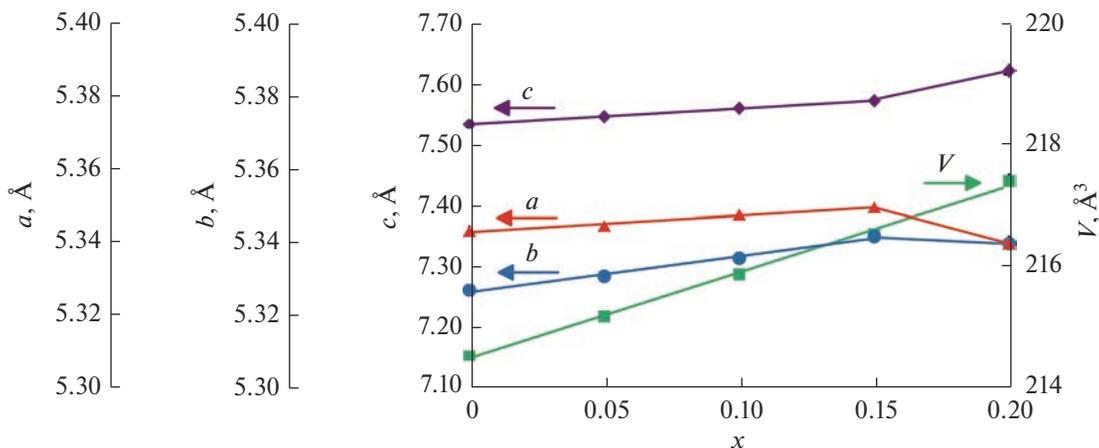


Рис. 2. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от содержания лютеция в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$. Структурные параметры для состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ взяты из работы [15].

стота попыток перескока, N_{av} — число мест, доступных для носителей заряда в одной формульной единице (ф. е.), n — число носителей заряда в 1 ф. е., N — концентрация ф. е. в 1 см^3). Нелинейность зависимостей $\lg(\sigma T)$ от T^{-1} в интервале 300–850 К вызвана разнонаправленным изменением двух множителей в уравнении (2) от температуры. Общий рост σ при повышении температуры связан с увеличением экспоненциального множителя. Замедление роста σ при повышении T обусловлено уменьшением множителя σ^0/T . Тенденцию к повышению значений E_G (табл. 1) можно объяснить увеличением длины прыжков электронов в результате расширения кристаллической решетки при увеличении концентрации ионов Mn^{3+} с ростом содержания лютеция. Резкое увеличение значений σ в образце с $x = 0.05$ выше 850 К связано с увеличением концентрации носителей заряда вследствие образования ионов Mn^{3+} при удалении кислорода по реакции (1). Поскольку

величина δ уменьшается с ростом x , образование дополнительного количества ионов Mn^{3+} за счет кислородной нестехиометрии в составах с большим содержанием лютеция незначительно влияет на значения σ при высоких температурах.

Отрицательный знак коэффициента Зеебека (рис. 5) подтверждает n -тип носителей заряда в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. При постоянном содержании кислорода, т.е. при $\delta \sim 0$, согласно выражению (3), уменьшение значений S с ростом T происходит прежде всего за счет уменьшения концентрации носителей заряда:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{N_{av}}{n} \right). \quad (3)$$

Уменьшение n с ростом температуры можно объяснить хорошо известным для манганитов процессом диспропорционирования Mn^{3+} [19–21]:

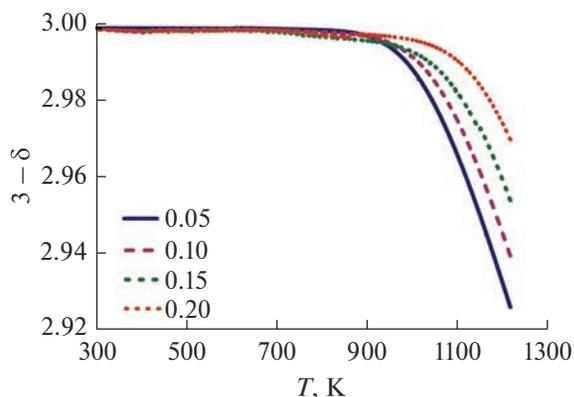


Рис. 3. Температурные зависимости содержания кислорода в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на воздухе.

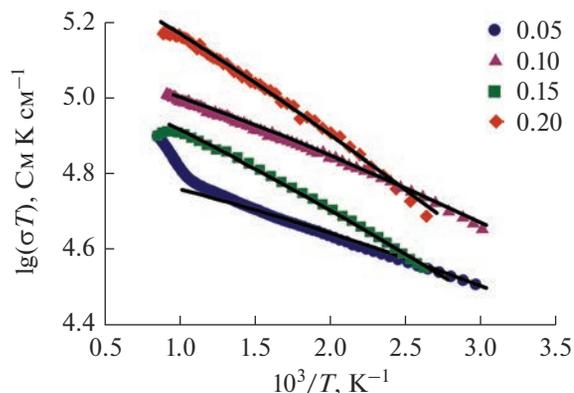


Рис. 4. Зависимости $\lg(\sigma T)$ от обратной температуры на воздухе. Линии — результаты расчетов по уравнению (10).

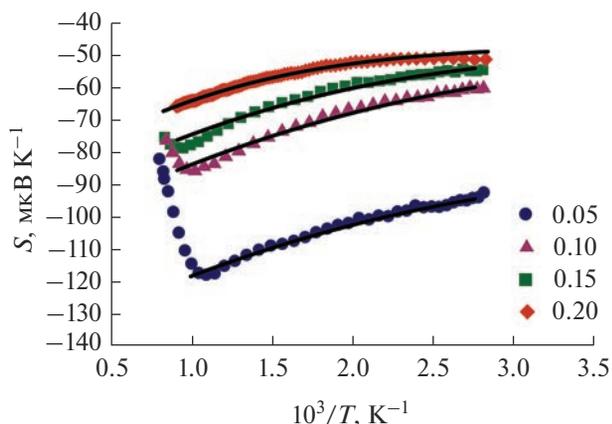


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека от обратной температуры на воздухе. Линии – результаты расчетов по уравнению (9).

Увеличение S выше 1000 К связано с образованием ионов Mn^{3+} с ростом δ в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$ (рис. 5).

С учетом существования ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} формула этих манганитов может быть записана как $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMn_g^{4+}Mn_n^{3+}Mn_m^{2+}O_3$. Аналитический вид зависимостей концентрации g , n и m от содержания лутеция можно получить с использованием условия электронейтральности, уравнения материального баланса в подрешетке марганца и константы (K_D) равновесия реакции (4):

$$g = \frac{x + 8K_D - 4xK_D - 1 - D}{8K_D - 2}, \quad (5)$$

$$n = 2 - x - 2g, \quad (6)$$

$$m = 1 - n - g, \quad (7)$$

где $D = \sqrt{x^2 - 2x + 8xK_D - 4x^2K_D + 1}$

$$K_D = mg/n^2 = K_0 \exp(-\Delta H_D^\circ/RT). \quad (8)$$

Для расчета температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека необходимо также учитывать, что только часть (N_{av}) ионов Mn^{4+} доступна для прыжков электронов, так как в электронном переносе могут участвовать только те ионы Mn^{4+} , у которых спин электронов совпадает со спином электронов соседних ионов Mn^{3+} [22, 23]. Значение N_{av} рассчитывается как разность между общей концентрацией Mn^{4+} (g) и концентрацией ионов Mn^{4+} (g_{na}), недоступных для переноса электронов.

С учетом этого допущения уравнение (3) принимает вид:

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{g - g_{na}}{n} \right), \quad (9)$$

где значения g и n определяются соотношениями (5) и (6) соответственно. Для каждого состава значение g_{na} можно приближенно считать постоянной величиной, не зависящей от температуры. Экспериментальные значения S в диапазоне температур, где содержание кислорода в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$ постоянно (рис. 3), ис-

пользовали для расчетов ΔH_D° , K_0 и g_{na} (табл. 1), величины которых позволили вычислить значения n и N_{av} в широких диапазонах температур (рис. 6, 7 соответственно). С помощью температурных зависимостей n и N_{av} по уравнению (3) рассчитаны зависимости S от T^{-1} . Представленные на рис. 5 сплошными линиями кривые $S(T^{-1})$ достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным. Расчеты показали, что энталь-

пия ΔH_D° монотонно увеличивается с ростом x в $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_{3-\delta}$. Такое изменение ΔH_D° можно объяснить увеличением энергетической щели между z^2 - и x^2-y^2 -компонентами e_g -состояний $3d$ -электронов ЯТ-ионов Mn^{3+} . Значения ΔH_D° для

Таблица 1. Термодинамические и транспортные параметры $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_3$, рассчитанные из температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Зеебека

| x | Температурный интервал, К | ΔH_D° , мэВ | K_0 | g_{na} | E_μ , мэВ | $\sigma_0 \times 10^6$, См К см ⁻¹ | E_σ , мэВ | $\sigma^0 \times 10^4$, См К см ⁻¹ |
|------|---------------------------|--------------------------|-------|----------|---------------|--|------------------|--|
| 0.05 | 330–920 | 72 | 14.0 | 0.82 | 35 | 18.0 | 27 | 8.1 |
| 0.10 | 350–970 | 74 | 6.0 | 0.72 | 41 | 11.8 | 32 | 14.5 |
| 0.15 | 370–990 | 84 | 2.9 | 0.59 | 51 | 4.6 | 44 | 13.9 |
| 0.20 | 370–1000 | 110 | 1.5 | 0.46 | 60 | 4.8 | 52 | 26.0 |

Примечание. ΔH_D° – энтальпия реакции (4); K_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении (8); g_{na} – концентрация ионов Mn^{4+} в одной формуле $Ca_{0.5-x}Sr_{0.5}Lu_xMnO_3$, недоступных для электронного транспорта; E_μ – энергия активации подвижности электронов; σ_0 – коэффициент в уравнении (10); E_σ – энергия активации электропроводности; σ^0 – коэффициент в уравнении (2).

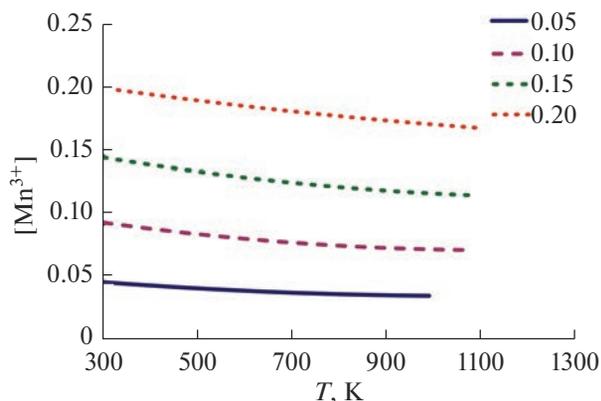


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации ионов Mn^{3+} в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ на воздухе.

$\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ существенно меньше, чем для LaMnO_3 (870 мЭВ [19]), где деформация октаэдров Mn^{3+}O_6 имеет кооперативный характер [21].

Поскольку энтальпия ΔH_D^0 является положительной величиной, константа K_D увеличивается с ростом T . Поэтому концентрация ионов Mn^{4+} (g) увеличивается, а концентрация ионов Mn^{3+} (n) уменьшается (рис. 6) при увеличении температуры, когда в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ величина $(3-\delta) \sim 3$. Из температурных зависимостей количества ионов Mn^{4+} , доступных для прыжков электронов, следует, что вследствие диспропорционирования Mn^{3+} у каждого состава величина N_{av} немного возрастает с температурой (рис. 7). Другой важной особенностью является увеличение числа доступных мест N_{av} с ростом содержания лютеция в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, которое указывает на рост числа ионов Mn^{4+} , имеющих такое же направление спина, как и у ионов Mn^{3+} .

Так как величина электропроводности пропорциональна произведению концентраций носителей заряда и узлов, доступных для их прыжков, температурная зависимость σ может быть описана как:

$$\sigma T = \sigma_0 N_{av} n \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где E_μ — энергия активации подвижности, $N_{av} = g - g_{na}$, $\sigma_0 = e^2 r^2 v_0 N / k_B$. Поскольку структурные параметры манганитов, близких по составу к $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, слабо зависят от температуры [8], значения r , v_0 и N , а значит и σ_0 считали постоянными. Параметры σ_0 и E_μ были рассчитаны из линейных зависимостей $\lg(\sigma T / N_{av} n)$ от T^{-1} и приведены в табл. 1. Результаты расчетов, представленные на рис. 4 сплошными линиями, хорошо соответствуют экспериментальным зна-

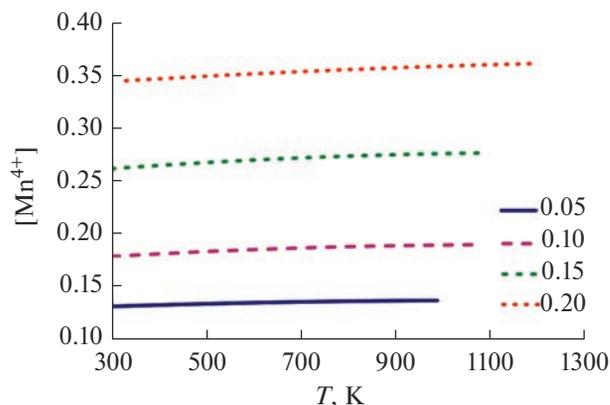


Рис. 7. Температурные зависимости концентрации ионов Mn^{4+} в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$, доступных для электронного транспорта на воздухе.

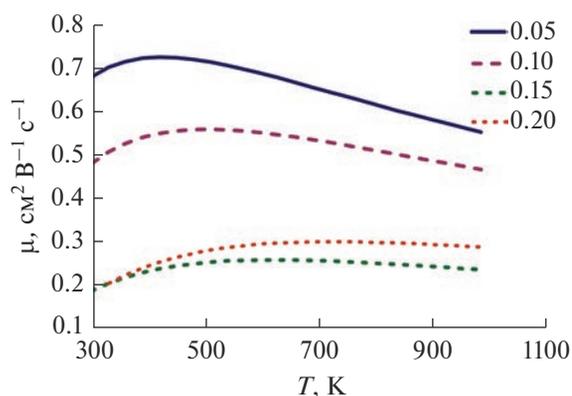


Рис. 8. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$.

чениям σ в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при температурах до начала удаления кислорода из оксидов в газовую фазу. Значения E_μ больше, чем значения E_σ (табл. 1), так как зависимость n от T в этом диапазоне температур является убывающей функцией (рис. 6).

Полученные данные позволяют рассчитать подвижность носителей заряда:

$$\mu = \frac{\sigma}{enN}, \quad (11)$$

где значения σ рассчитываются по уравнению (10), а N — число формульных единиц в 1 cm^3 . Полученные значения μ соответствуют подвижности поляронов малого радиуса [18]. Температурные зависимости $\mu(T)$, показанные на рис. 8, описываются уравнением:

$$\mu = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right), \quad (12)$$

где $\mu_0 = e r^2 v_0 N_{av} / k_B$. Рост μ с увеличением T до 500–700 К связан с изменением множителя $\exp(-E_{\mu} / k_B T)$. Небольшое понижение μ при высоких температурах обусловлено увеличением T в предэкспоненциальном множителе. Более высокие значения μ фиксируются в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ и 0.1 , чем в $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с таким же содержанием лантаноида [24, 25], и, соответственно, приводят к более высокой электропроводности в манганитах с лютецием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые манганиты $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с перовскитоподобной структурой. Морфотропный переход из ромбической структуры (пр. гр. *Pbnm*) в тетрагональную (пр. гр. *I4/mcm*) происходит вблизи $x = 0.2$. Увеличение объема элементарной ячейки с ростом содержания лютеция связано с образованием крупных ионов Mn^{3+} , которые обеспечивают электропроводность *n*-типа. Температурно-активированный характер электропроводности согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Увеличение абсолютных значений коэффициента Зеебека (S) с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} . Увеличение энтальпии реакции диспропорционирования с ростом x в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ объясняется увеличением энергетической щели между x^2-y^2 - и z^2 -компонентами e_g -состояний $3d$ -электронов марганца(III). Показано, что вблизи комнатной температуры содержание ионов Mn^{3+} близко к значению x в $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$. При высоких температурах образование дополнительного количества ионов Mn^{3+} за счет кислородной нестехиометрии приводит к уменьшению абсолютных значений S . В интервале составов $0.05 \leq x \leq 0.15$ подвижность носителей заряда уменьшается с увеличением их концентрации. Электропроводность манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с небольшим содержанием лютеция ($x = 0.05$ и 0.1) заметно выше, чем $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с таким же содержанием лантаноида [24, 25]. Так как в серии $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ манганит $\text{Ca}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$ обладает наиболее высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека, этот состав можно отнести к перспективным термоэлектрическим материалам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00343).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Sui Y., Wang X., Su W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 055010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055010>
2. Bhaskar A., Liu C.-J., Yuan J.J. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 2338. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2159-6>
3. Löhnert R., Töpfer J. // J. Solid State Chem. 2022. V. 315. P. 123437. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123437>
4. Madre M.A., Amaveda H., Dura O.J. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 954. P. 170201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170201>
5. Ohtaki M. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2011. V. 119. P. 770. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.770>
6. Kennedy B.J., Saines P.J., Zhou Q. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2639. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.022>
7. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 412. Fedorova O.M., Vedmid' L.B., Balakireva V.B. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040047>
8. Konstantinova E.I., Leonidov I.A., Markov A.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 16497. <https://doi.org/10.1039/D0TA03731A>
9. Konstantinova E.I., Leonidova O.N., Chukin A.V., Leonidov I.A. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128803. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128803>
10. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00323-9)
11. Evdou A., Georgitsis T., Matsouka C. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3461. <https://doi.org/10.3390/nano12193461>
12. Antipinskaya E.A., Politov B.V., Petrova S.A. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 53. P. 105175. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105175>
13. Kraus W., Nolze G. // Powder Cell for Windows – Version 2.4 – Structure Visualisation/Manipulation. Powder Pattern Calculation and Profile Fitting Federal Institute for Materials Research and Testing. 2000. Berlin, Germany.
14. Cusack N., Kendall P. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/72/5/429>
15. Chimaisssem O., Dabrowski B., Kolesnik S. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 134412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.134412>
16. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
17. Goldyreva E.I., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 638. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.048>
18. Austin I.G., Mott N.F. // Adv. Phys. 2001. V. 50. P. 757. <https://doi.org/10.1080/00018730110103249>

19. *Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4)
20. *Moskvin A.S.* // J. Phys. Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 085601.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/8/085601>
21. *Moskvin A.S.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 115102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115102>
22. *Loktev V.M., Pogorelov Y.G.* // Low Temp. Phys. 2000. V. 26. P. 171.
<https://doi.org/10.1063/1.593890>
23. *Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 594.
Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 583.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517060097>
24. *Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 2099.
<https://doi.org/10.1007/s10008-01-3571-x>
25. *Konstantinova E.I., Ryzhkov M.A. Leonidova O.N. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2023.
<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05386-0>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 661.657.5

СИНТЕЗ НИТРИДА БОРА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ БОРНОГО АНГИДРИДА В СРЕДЕ АЗОТА

© 2023 г. Д. А. Ткачев^а*, М. Х. Зиятдинов^а, И. А. Жуков^а,
В. А. Литвинова^б, И. А. Бельчиков^а, Н. Г. Кравцов^а

^аТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^бТомский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

*e-mail: d.tkachev11@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Представлены результаты исследования процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) нитрида бора в ходе протекания химических реакций алюминотермического восстановления борного ангидрида в среде азота. Методами рентгеноструктурного анализа исследован фазовый состав порошковых продуктов реакций в зависимости от давления азота в ходе синтеза. Установлено, что в результате СВС на основе системы B_2O_3-Al можно получить порошковый материал состава $BN-Al_2O_3$ с содержанием гексагонального нитрида бора 20–28 мас. % в зависимости от давления азота. По результатам исследования микроструктуры показано, что полученные порошковые материалы содержат отдельные частицы гексагонального нитрида бора размером <3 мкм. Различия в плотности и морфологии BN и Al_2O_3 определяют возможность выделения BN из получаемой порошковой смеси с применением пневмоциркуляционных методов разделения порошковых материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, порошковые материалы, гексагональный нитрид бора, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0044457X23600354, EDN: AJOUQB

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональный нитрид бора (h-BN) характеризуется как материал, обладающий особой термической стойкостью. Температура его разложения составляет $\sim 3000^\circ C$ [1]. Это обуславливает возможность применения h-BN для получения высокотемпературных конструктивных материалов и покрытий на его основе. При этом по трибологическим свойствам в высокотемпературной области нитрид бора превосходит другие керамические и металлические материалы, что позволяет использовать его для производства высокотемпературных подшипников, покрытий и смазочных материалов [2–4]. Вследствие повышенной термической стойкости, а также стойкости к термоудару в сочетании с инертностью к большинству химических соединений, в том числе к расплавам многих металлов, стекол и солей, нитрид бора является перспективным материалом для металлургической и химической промышленности. На его основе производят защитные антиадгезионные и антипригарные покрытия, активно применяемые в технологии литья металлов [5–7]. Нитрид бора применяется как инертный материал для производства тиглей плавления высокоочи-

стых веществ в установках молекулярной эпитаксии; для производства керамических деталей плазменных установок. За счет высокого электросопротивления ($10^{12}-10^{14}$) h-BN находит применение в электронной промышленности для производства диэлектрических подложек микросхем [8–10]. Активно ведутся исследования, направленные на создание двумерных наноструктур на основе h-BN, схожих по строению с применяемым в электронной промышленности графеном, но, напротив, обладающих высоким электросопротивлением [11]. Наноматериалы на основе нитрида бора, сочетающие высокие диэлектрические свойства, высокую температурную стойкость и химическую инертность, перспективны в таких высокотехнологичных областях, как производство адсорбентов и катализаторов [12, 13], фотокатализаторов [14], сенсоров [15, 16], систем доставки лекарств [17, 18], устройств хранения и накопления энергии [19].

Синтез материалов на основе h-BN может быть осуществлен различными методами:

– карботермическим восстановлением борной кислоты или боратов в атмосфере азота при температурах $1000-1500^\circ C$ [20];

– взаимодействием амидов, цианидов, цианамидов и тиоцианатов с соединениями бора с последующим высокотемпературным отжигом для стабилизации h-BN [21];

– пиролитическим осаждением из галогенидов бора и аммиака при высоких температурах [22];

– горением порошка элементарного аморфного бора в атмосфере азотной плазмы [23];

– обработкой аммиаком боридов CaB_6 либо FeB [24];

– методами химического осаждения могут быть сформированы покрытия на основе нитрида бора из газовых смесей $\text{B}_2\text{H}_6\text{--NH}_3\text{--H}_2$ либо $\text{BCl}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2$ [25].

Все перечисленные способы синтеза h-BN представляют собой сложные химико-технологические процессы, требующие тонкого контроля для обеспечения чистоты и заданных свойств целевого продукта и в ряде случаев сопряженные с высокими энергозатратами и дорогостоящими исходными компонентами, такими как порошки элементарного бора. Это обуславливает сохранение потребности в разработке более простых и эффективных методов синтеза порошковых материалов на основе гексагонального нитрида бора.

В части исследования методов и процессов синтеза h-BN можно выделить в отдельный раздел подходы, основанные на применении метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и успешно применяемые для получения нитридов и боридов [26, 27]. Так, в работах [28, 29] предложен и исследован процесс СВС нитрида бора из шихты на основе борной кислоты или борного ангидрида и азиды натрия (NaN_3). Показано, что предложенный метод обеспечивает получение нитрида бора с размером частиц 150–450 нм, при этом в получаемом порошковом материале, по данным рентгенофазового анализа, детектируются рефлексы примеси – оксида натрия. Авторами [30] предложены варианты СВС нитрида бора путем азотирования порошков элементарного бора либо смеси $\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3$, а также путем магнийтермического восстановления B_2O_3 с последующим азотированием. Первые два варианта, как и классические методы синтеза нитрида бора, предполагают использование дорогостоящих исходных порошков элементарного бора. Вариант с использованием реакции магнийтермического восстановления осложняется тем, что для предотвращения формирования боридов магния требуется введение добавок в исходную шихту. Согласно [31], помимо магния в качестве восстановителя B_2O_3 может также использоваться алюминий. При этом реакция алюминотермического восстановления оксида бора с последующим азотированием для получения нитрида бора в научной литературе на текущий момент практически не исследована.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение закономерностей горения в ходе СВС нитрида бора алюминотермическим восстановлением B_2O_3 в среде азота с варьируемым давлением и исследование структурно-фазового состояния получаемых порошковых продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были проведены экспериментальные исследования процессов СВС в порошковой смеси $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$, протекающих согласно следующей химической реакции:



В качестве исходных компонентов порошковой шихты использовали порошки гранулированного B_2O_3 (ТУ 113-07-012-90) и Al (порошок марки “АСД-0” производства ООО “СУАЛ-ПМ”). Согласно стехиометрической реакции (1), содержание B_2O_3 в исходной порошковой шихте составляло 56,4 мас. %. Синтез осуществляли в реакторе постоянного давления с варьируемым давлением заполнения азотом от 20 до 100 атм. Для осуществления синтеза исходную порошковую шихту насыпали в цилиндрическую форму из стальной сетки диаметром 20–25 мм и высотой 30–40 мм. В качестве поджигающего верхнего слоя, толщина которого составляла 2 мм, использовали порошковую смесь Ti–В в массовом соотношении компонентов 80 : 20. Реакцию синтеза инициировали путем локального нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью. Перед синтезом порошковую шихту $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$ перемешивали и измельчали в инертной атмосфере аргона в течение 30 мин в планетарной мельнице со стальными шарами в соотношении 1 : 1 к массе порошкового материала. Обработка в планетарной мельнице обеспечивала равномерное перемешивание и увеличение реакционной способности порошковой шихты за счет размолла и измельчения гранул оксида бора. При этом экспериментальным путем установлено, что при использовании неизмельченной шихты $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}$ из-за крупного размера исходных гранул B_2O_3 (средний размер частиц ≤ 500 мкм), приводящего к уменьшению поверхности реагирования и контакта с частицами Al (средний размер частиц ≤ 100 мкм), инициирование процессов СВС не представляется возможным.

После синтеза фиксировали массу порошкового спека, в ступке осуществляли размол и измельчение полученного порошкового материала. Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Токио, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Для идентификации фаз использовали базу данных PDF-4. Анализ микроструктуры материалов проводили методом сканирующей элект-

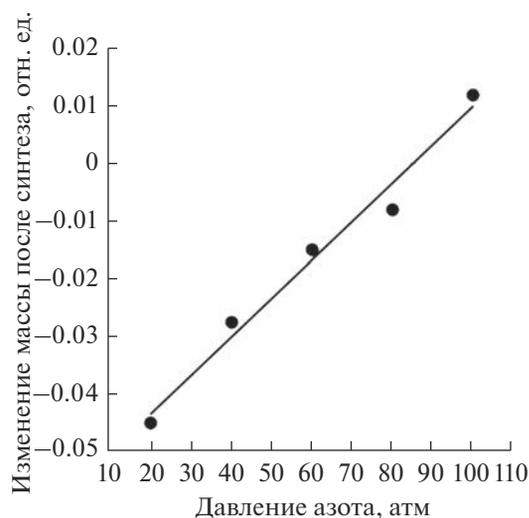


Рис. 1. Влияние давления азота на изменение массы сгоревших образцов.

тронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Mira (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой для анализа элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ дисперсности полученных порошковых материалов осуществляли методом лазерной дифракции на приборе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экзотермическую смесь (B_2O_3-Al), по классификации А.Г. Мержанова [32], можно отнести к газовыделяющим системам из-за относительно низкой температуры кипения оксида бора. С повышением давления температура кипения B_2O_3 возрастает. Испарение оксида в зоне горения должно отразиться на процессе синтеза. На такой синтез должно влиять внешнее давление, при котором он реализуется.

После инициирования реакции из зоны горения начинается бурное выделение дыма, которое не позволяет оптическими методами фиксировать скорость распространения волны горения. При по-

вышении давления азота количество выделяющегося дыма снижается. При давлении >8 МПа становится возможным визуально наблюдать распространение волны горения. При давлении 10 МПа скорость горения составляет 1.2 мм/с.

Для сравнения степени азотирования получаемых в результате СВС при различном давлении азота продуктов реакции для каждого сгоревшего образца было определено изменение его массы в результате горения (рис. 1). Согласно полученным данным, после синтеза при давлении азота 2–8 МПа происходит уменьшение массы получаемого спека по сравнению с массой исходной шихты, что говорит об уносе части материала из реагирующей шихты в объем реактора. С повышением давления разность масс прореагировавшего спека и исходной шихты снижается. При давлении азота 10 МПа зафиксирован прирост по массе прореагировавшего спека. При этом зависимость изменения массы от давления азота при синтезе имеет линейный характер.

На рис. 2 представлены снимки поперечного сечения образцов порошковых спеков, полученных в результате горения при различном давлении азота. Видно, что в центральной части образца (область 1) формируется рыхлый порошок белого цвета, количество которого растет с повышением давления азота. От центра к краю спека наблюдается уплотнение и потемнение материала (область 2).

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазовых исследований проб порошкового материала из областей 1 и 2 спека, полученного в результате синтеза с давлением азота 60 атм. Видно, что в центральной области содержится значительно большее количество h-BN (23 мас. %). Помимо нитрида бора образец содержит две модификации оксида алюминия: $\alpha-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$ с ромбоэдрической и моноклинной кристаллическими решетками соответственно. При этом на дифрактограмме порошкового материала из центральной области спека детектируются преимущественно рефлексы, соответствующие более низкотемпературной θ -модификации Al_2O_3 , в то время как фазовый состав пробы порошкового материала из внешней части спека представлен преимущественно стабильной высокотемпературной α -модификацией Al_2O_3 .

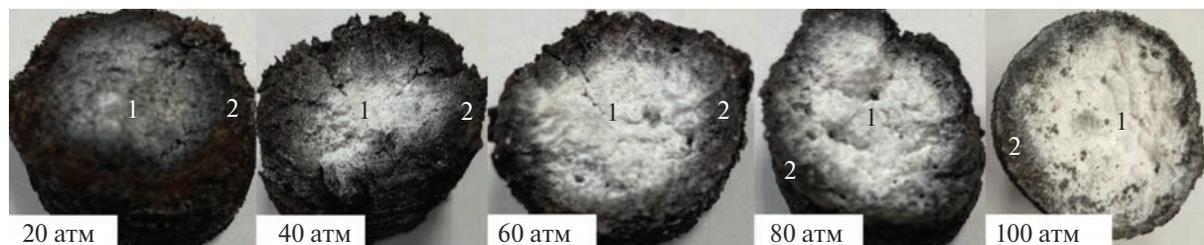


Рис. 2. Снимки поперечного сечения сгоревших образцов.

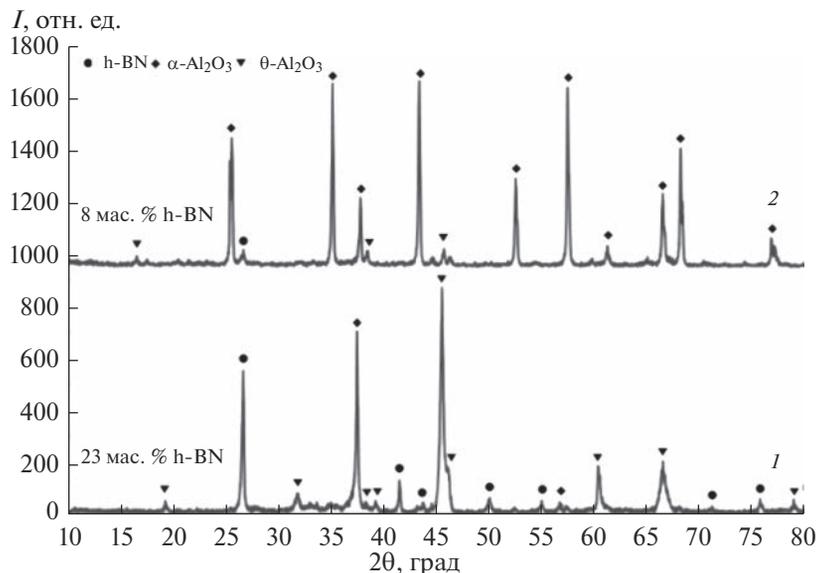


Рис. 3. Дифрактограммы внутренней (1) и внешней (2) областей сгоревшего образца, давление азота 6 МПа.

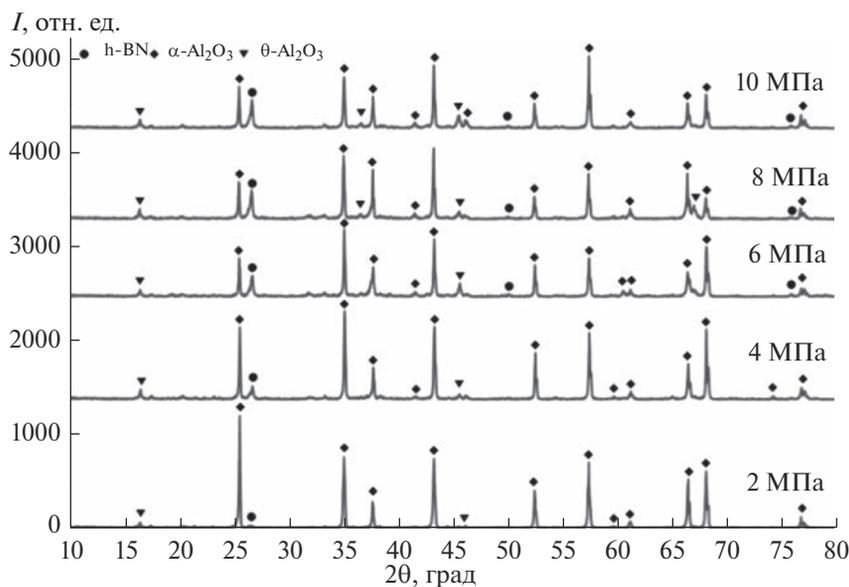


Рис. 4. Дифрактограммы порошковых материалов BN–Al₂O₃, синтезированных при различном давлении азота.

Результаты рентгенофазового анализа порошковых материалов, полученных после измельчения всего объема синтезированных с различным давлением азота порошковых спеков BN–Al₂O₃, представлены на рис. 4. Видно, что при повышении давления азота с 2 до 10 МПа среднее содержание нитрида бора в продуктах горения возрастает с 3 до 28 мас. %.

На рис. 5 представлены результаты исследования микроструктуры и элементного состава порошкового материала, полученного после измельчения

спека BN–Al₂O₃, синтезированного при давлении азота 6 МПа.

Результаты ЭДС-картирования (рис. 5б) позволяют качественно охарактеризовать распределение бора и азота в полученном порошковом материале, что дает возможность идентифицировать частицы h-BN. Так, согласно полученным снимкам микроструктуры и результатам ЭДС-картирования, продукты СВС шихты В₂O₃–Al с давлением азота 60 атм. после измельчения представляют собой порошковый материал – смесь частиц Al₂O₃ размером

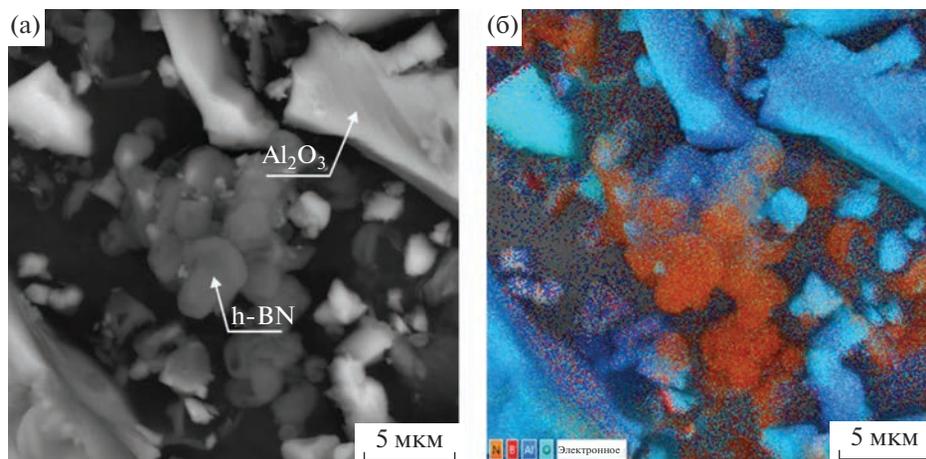


Рис. 5. Микроструктура порошкового материала BN–Al₂O₃ (а) и картирование распределения элементов (б).

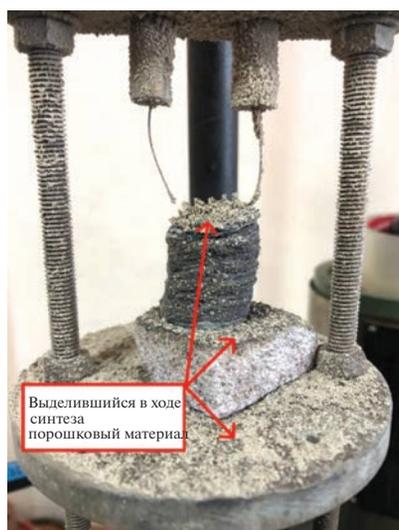


Рис. 6. Снимок образца порошкового спека после реакции СВС с давлением азота 20 атм.

~3 мкм и более и частиц нитрида бора округлой пластинчатой формы размером до ~3 мкм.

Согласно полученным данным, давление азота в ходе СВС BN–Al₂O₃ из порошковой шихты В₂O₃–Al играет существенную роль в фазообразовании продуктов реакции. Это связано как с повышением степени азотирования реагирующей шихты с увеличением давления азота, так и с характером протекания реакций синтеза. Так, самораспространяющиеся химические реакции в порошковой шихте В₂O₃–Al сопровождаются активным газовыделением в результате испарения В₂O₃ и Al. В итоге на стенках и поверхности прореагировавшей шихты конденсируется порошковый материал (рис. 6), представленный, по данным РФА (рис. 7), как фазами В₂O₃ и Al, так и

продуктами химических реакций алюминия, бора, кислорода и азота (BN, AlN, Al₂O₃).

Повышение давления азота, по всей видимости, приводит к снижению выделения паров В₂O₃ и Al, что вместе с лучшей фильтрацией обуславливает повышение содержания нитрида бора.

Зафиксированное различие фазового состава по сечению получаемых порошковых спеков BN–Al₂O₃ (преобладание низкотемпературной θ-модификации Al₂O₃ к центральной части поперечного сечения спека) говорит о наличии температурного градиента и различной скорости остывания по сечению реагирующей шихты. Так, на внешней поверхности в результате быстрого остывания после высокотемпературного воздействия происходит кристаллизация α-Al₂O₃, при этом за счет быстрого теплоотвода не в полной мере реали-

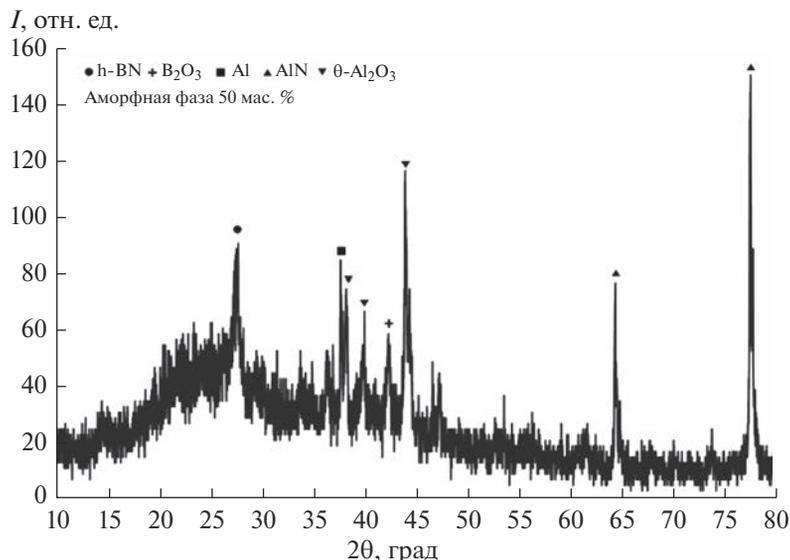


Рис. 7. Дифрактограмма конденсирующегося в объеме реактора в ходе химических реакций в шихте B_2O_3-Al порошкового материала.

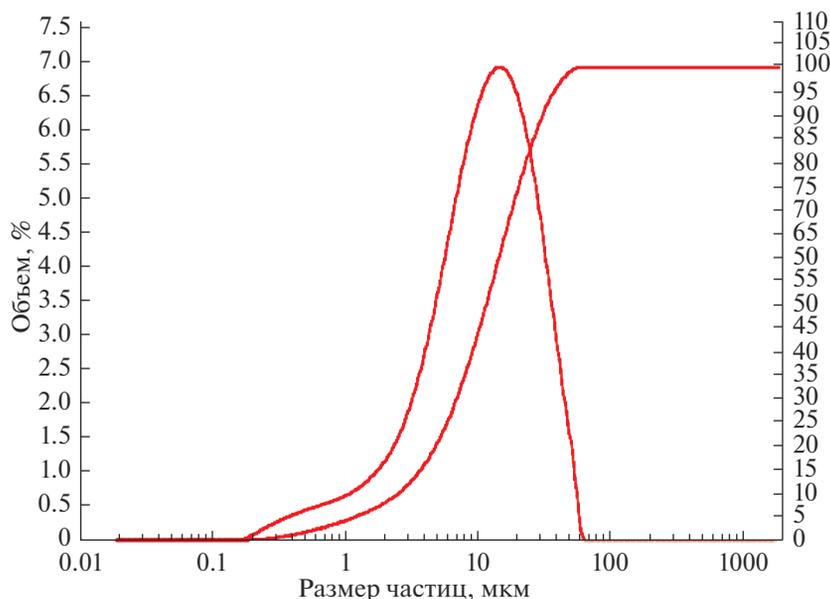


Рис. 8. Гистограмма распределения частиц по размерам в порошковом материале $BN-Al_2O_3$, полученном в результате СВС с давлением азота 60 атм.

зается химическая реакция азотирования бора. В центральной части образца за счет более длительного высокотемпературного воздействия обеспечивается более полное протекание химической реакции синтеза нитрида бора. При этом из-за медленного остывания расплава в процессе снижения температуры все еще происходят реакции формирования оксида алюминия, в результате чего формируется низкотемпературная модификация $\theta-Al_2O_3$.

Результаты исследования микроструктуры полученных порошковых материалов $BN-Al_2O_3$ (рис. 5) свидетельствуют о существенных различиях в размере и морфологии частиц $h-BN$ и Al_2O_3 . По данным анализа дисперсности полученного порошкового материала (рис. 8), распределение частиц по размерам начинается с субмикронного диапазона от 200 нм, средний размер частиц составляет 12 мкм, а размер наиболее крупных частиц — до 60 мкм.

Различная дисперсность наряду с разной морфологией частиц BN и Al₂O₃ обуславливает возможность их разделения с помощью пневмоциркуляционных методов для получения порошковых материалов с заданным содержанием гексагонального нитрида бора, на основе которых в дальнейшем возможно формирование покрытий и компактных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из порошковой шихты В₂O₃–Al методом СВС в результате последовательного протекания химических реакций алюминотермического восстановления и азотирования с варьируемым давлением заполнения объема реактора азотом (2–10 МПа) синтезированы порошковые материалы системы BN–Al₂O₃. В ходе рентгенофазовых исследований установлено, что давление азота вносит ключевой вклад в формирование фазового состава продуктов реакции СВС шихты В₂O₃–Al. Давление азота <2 МПа является недостаточным для реализации реакции синтеза нитрида бора ввиду газификации в порошковой шихте в ходе протекания химических реакций и низкой степени азотирования реагирующего порошкового материала. Повышение давления азота до 4–10 МПа приводит к увеличению содержания нитрида бора в продуктах до 28 мас. %. По данным РФА материала, полученного в результате СВС с давлением азота 10 МПа, это значение наиболее близко к расчетному содержанию нитрида бора при полном протекании химической реакции, которое составляет 32.7% от массы продуктов реакции.

На основании исследований микроструктуры порошковых материалов системы BN–Al₂O₃, полученных в результате СВС с давлением азота 6 МПа, установлено, что частицы h-BN имеют характерную пластинчатую форму и существенно отличаются по морфологии от частиц Al₂O₃, поэтому они могут быть эффективно отделены от более крупных оскольчатых частиц Al₂O₃ методами пневмоциркуляционного разделения. Это обуславливает возможность дальнейшего получения порошковых материалов с заданным содержанием h-BN с помощью предложенного в работе метода СВС порошков состава BN–Al₂O₃.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования фазового состава и микроструктуры порошковых материалов выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (грант Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030), проект № 2.4.4.22 ОНГ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевислов С.Н.* // Новые огнеупоры. 2019. № 6. P. 35. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00355-5>
2. *Chen B., Bi Q., Yang J. et al.* // Tribol. Int. 2008. V. 41. № 12. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.02.014>
3. *Engler M., Lesniak C., Damasch R. et al.* // Ceram. Forum Int. 2007. V. 84. № 12. P. E49.
4. *Eichler J., Lesniak C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 1105. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.005>
5. *Sigl L.S., Hunold K.* // Iron Steelmaker. 1991. V. 18. № 2. P. 31.
6. *Rudolph S.* Aluminium Cast House Technology: Seventh Australian Asian Pacific Conference. John Wiley & Sons, 2013. 163 p.
7. *Santosh S., Rajkumar K., Gnanavelbabu A.* // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications. 2015. V. 830–831. P. 87. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.87>
8. *Jia D., Zhou L., Yang Z. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 10. P. 3552. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04540.x>
9. *Jia K., Meng X., Wang W.* // Processes. 2021. V. 9. № 5. P. 871. <https://doi.org/10.3390/pr9050871>
10. *Bao J.* // Electron. Mater. Lett. 2016. V. 12. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-5308-2>
11. *Kumar R., Sahoo. S., Joanni E. et al.* // Nano Res. 2019. V. 12. № 11. P. 2655. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2467-8>
12. *Liu T., Li Y., He J. et al.* // New J. Chem. Royal Soc. Chem. 2019. V. 43. № 8. P. 3280. <https://doi.org/10.1039/C8NJ05299A>
13. *Chao Y., Tang B., Luo J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 584. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.075>
14. *Zhao G., Wang A., He W. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. № 7. P. 1900062. <https://doi.org/10.1002/admi.201900062>
15. *Yoosefian M., Etminkan N., Zeraati Moghani M. et al.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 98. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.049>
16. *He Y., Li D., Gao W. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 45. P. 21909. <https://doi.org/10.1039/C9NR07153A>
17. *Chigo-Anota E., Escobedo-Morales A., Hernandez-Coletzi H. et al.* // Physica E: Low Dimens. Syst. Nanostruct. 2015. V. 74. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.08.008>

18. *Sukhorukova I.V., Zhitnyak I.Y., Kovalskii A.M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 31. P. 17217. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04101>
19. *Hu J., Yue M., Zhang P. et al.* // Angew. Chem. Int. 2020. V. 59. № 17. P. 6715. <https://doi.org/10.1002/anie.201914819>
20. *Yoon S.J., Jha A.* // J. Mater. Sci. 996. V. 31. № 9. P. 2265. <https://doi.org/10.1007/BF00356318>
21. *Tagawa H., Itouji O.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 962. V. 35. № 9. P. 1536. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.1536>
22. *Hirano S.-I., Yogo T., Asada S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb05955.x>
23. *Chen G.-Q., He X.-D., Han J.-C. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.1023/A:1006772320587>
24. *Haubner R., Wilhelm M., Weissengacher R. et al.* Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002. P. 1. https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_1
25. *Gafri O., Grill A., Itzhak D. et al.* // Thin Solid Films. 1980. V. 72. № 3. P. 523. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90542-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90542-8)
26. *Evseev N.S., Matveev A.E., Nikitin P.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1319. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080095>
27. *Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2040. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601696>
28. *Сафаева Д.Р., Тутова Ю.В., Майдан Д.А.* // Современные материалы, техника и технологии. 2018. № 5(20). С. 70.
29. *Сафаева Д.Р., Тутова Ю.В., Майдан Д.А.* // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 5(26). С. 164.
30. *Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Vershinnikov V.I. et al.* // Inorg. Mater. 2003. V. 39. P. 588. <https://doi.org/10.1023/A:1024097119257>
31. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
32. *Мержанов А.Г., Мукасян А.Р.* // Твердопламенное горение. М.: ООО "ТОРУС ПРЕСС", 2007. 336 с.

УДК 546

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАДМИЯ(II) С N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКТАДЕКАГИДРО-ЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2023 г. В. В. Авдеева^а, *, А. С. Кубасов^а, С. Е. Никифорова^а,
Л. В. Гоева^а, Е. А. Малинина^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Изучен процесс комплексообразования кадмия(II) с 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^1), 2,2'-бипиридилем (L^2) и 1,10-фенантролином (L^3) в присутствии аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$. Установлено, что природа органического лиганда оказывает влияние на состав и строение образующихся соединений. При проведении комплексообразования с лигандом L^1 – производным бензимидазола – получен биядерный комплекс $[CdL^1_2NO_3(\mu-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (**1**), не содержащий кластерный анион бора. В случае азаетероциклических лигандов L^2 и L^3 в зависимости от соотношения Cd : L получены гетеролептические комплексы $[CdL_2NO_3]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ ($L = L^2$ (**2**); L^3 (**3**)) с координированными нитрат-ионами (Cd : L = 1 : 2) либо *трис*-хелатные комплексы $[CdL_3][trans-B_{20}H_{18}]$ ($L = L^2$ (**4**); L^3 (**5**)) с кластерным анионом бора в качестве противоиона (Cd : L = 1 : 3). Методом РСА установлено строение комплексов $[CdL^1_2NO_3(\mu-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (**1**) и $[Cd(L^2)_2NO_3]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (**2**).

Ключевые слова: кадмий(II), октадекагидроэйкозаборатный анион, азаетероциклы, производные бензимидазола

DOI: 10.31857/S0044457X23601165, EDN: YRVHUS

ВВЕДЕНИЕ

Систематическое изучение кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) в реакциях комплексообразования металлов [1–17] показывает, что с металлами, которые относятся к “мягким” кислотам по Пирсону (медь(I), серебро(I), свинец(II)), кластерные анионы образуют внутреннюю координационную сферу металла. В реакциях с металлами, которые относятся к “жестким” кислотам по Пирсону (железо(III), кобальт(III) и др.), *клозо*-бороводородные анионы, как правило, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, снижая степень окисления металла. В то же время с металлами, которые относятся к промежуточным кислотам по Пирсону (железо(II), кобальт(II), никель(II) и др.), кластерные анионы бора играют роль противоионов.

Проведение реакций комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) [18–22] показывает, что данные металлы занимают “промежуточное положение” между “мягкими” кислотами и кислотами промежуточной группы. Образование комплексов с координированными кластерными анионами

обычно наблюдается в реакциях комплексообразования более мягкого кадмия(II), тогда как в соединениях цинка(II) кластерные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) играют в основном роль противоионов.

Известно, что *клозо*-декаборатный анион подвергается мягкому окислению в присутствии окислителей (железо(III), церий(IV)) [23–27] или при электрохимическом окислении [28] с образованием макрополиэдрического димерного кластерного аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$. Координационная способность димерного кластера изучена в меньшей степени по сравнению с кластерами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$). Получен ряд комплексов серебра(I) и свинца(II) с органическими лигандами, которые содержат координированный макрополиэдрический кластерный анион бора [29–32]. Кроме того, известны структуры *трис*-хелатных комплексов марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) $[MnL_3][trans-B_{20}H_{18}]$ ($L = bipy, phen$) [33–35], комплекса железа(II) $[CrFe(Cr-CH_2-NMe_2Et)_2][trans-B_{20}H_{18}]$ [36] и комплексов золота(III) $[AuLCl_2]_2[B_{20}H_{18}]$ ($L = bipy, phen$) [37]; во всех указанных соедине-

ниях кластер бора находится во внешней координационной сфере металла.

В настоящей работе впервые изучены реакции комплексообразования кадмия(II) с октадекагидроэйкозаборатным анионом в присутствии органических лигандов различной природы: 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазола (L^1), 2,2'-бипиридила (L^2) и 1,10-фенантролина (L^3). Проанализировано влияние различных факторов (природы используемого органического лиганда и соотношения реагентов) на состав и строение полученных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. Ацетонитрил (ч. для ВЭЖХ), безводные bipy (99%) и phen (99%), гидрат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Соединение $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 по известной методике [38], $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ получали окислением *клозо*-декаборатного аниона водным раствором $FeCl_3$ по методике [23]. Органический лиганд 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол (L^1) синтезировали по методике, описанной в [18].

Синтез комплекса $[CdL_2NO_3(\mu-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (1). Первоначально смешивали растворы, содержащие $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2.4 ммоль) и $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ (1.2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл каждый). К полученному раствору добавляли раствор лиганда L^1 (4.8 ммоль) в том же объеме CH_3CN . В результате изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч получены красные монокристаллы комплекса **1**, подходящие для проведения рентгеноструктурного анализа, которые отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход ~58% по бору.

| Для $C_{48}H_{48}N_{16}Cd_2O_{15}$ | H | C | N | Cd |
|------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| вычислено, % | 3.68; | 43.88; | 17.06; | 17.11. |
| Найдено, % | 3.76; | 43.81; | 16.98; | 17.19. |

ИК-спектр (cm^{-1}): 1593, 1571 $\nu(CN)$; ~1451, ~1380, ~1321 $\nu(NO)$.

Синтез комплексов $[CdL_2NO_3]_2[B_{20}H_{18}]$ ($L = bipy$ (2); phen (3)). Нитрат кадмия(II) (2.4 ммоль) растворяли в ацетонитриле (15 мл). Добавляли раствор $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ (1.2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и к полученному раствору добавляли раствор органического лиганда L (4.8 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Полученный бесцветный реакционный раствор герметично закрывали и оставляли под тягой. Через 3–4 сут в реакционном растворе начинали образовываться кристал-

лы, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~75% по бору.

| Для $C_{40}H_{50}N_{10}Cd_2B_{20}O_6$ (2) | H | C | N | B | Cd |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|
| вычислено, % | 3.86; | 44.21; | 10.74; | 16.58; | 17.24. |
| Найдено, % | 3.85; | 43.89; | 10.91; | 16.2; | 17.03. |

ИК-спектр (cm^{-1}): 2535, 2502 $\nu(BH)$; 1602, 1594, 1542, 1471, 1398, 1258, 1171, 1124, 1068, 1020, 968, 872, 737, 652 $\nu(bipy)$; 778 $\pi(CH)_{внеплоск.}$

| Для $C_{48}H_{50}N_{10}Cd_2B_{20}O_6$ (3) | H | C | N | B | Cd |
|---|-------|--------|--------|-------|--------|
| вычислено, % | 4.17; | 39.77; | 11.60; | 17.9; | 18.61. |
| Найдено, % | 4.05; | 40.12; | 11.52; | 17.8; | 18.55. |

ИК-спектр (cm^{-1}): 2529, 2491 $\nu(BH)$; 1614, 1583, 1448, 1389, 1347, 1330, 1241, 1157, 1005, 870, 725, 687 $\nu(phen)$; 845, 732 $\pi(CH)_{внеплоск.}$

Синтез комплексов $[CdL_3][B_{20}H_{18}]$ ($L = bipy$ (4); phen (5)). Нитрат кадмия(II) (1.2 ммоль) растворяли в ацетонитриле (15 мл). Добавляли раствор $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ (1.2 ммоль) в том же растворителе (10 мл) и к полученному раствору добавляли раствор органического лиганда L (3.6 ммоль) в том же растворителе (10 мл). Полученный бесцветный реакционный раствор оставляли под тягой. Через неделю в реакционном растворе начинали образовываться кристаллы, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. Выход ~60%.

| Для $C_{30}H_{42}N_6CdB_{20}$ (4) | H | C | N | B | Cd |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| вычислено, % | 5.19; | 44.19; | 10.31; | 26.52; | 13.79. |
| Найдено, % | 5.05; | 43.98; | 10.55; | 26.1; | 13.53. |

ИК-спектр (cm^{-1}): 2515, 2489 $\nu(BH)$; 1608, 1590, 1542, 1471, 1398, 1260, 1168, 1124, 1068, 1020, 968, 872, 735, 675 $\nu(bipy)$; 772 $\pi(CH)_{внеплоск.}$

| Для $C_{36}H_{42}N_6CdB_{20}$ (5) | H | C | N | B | Cd |
|-----------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|
| вычислено, % | 4.77; | 48.73; | 9.47; | 24.37; | 12.67. |
| Найдено, % | 4.75; | 48.59; | 9.52; | 24.3; | 12.59. |

ИК-спектр (cm^{-1}): 2521, 2493 $\nu(BH)$; 1614, 1582, 1447, 1390, 1346, 1330, 1242, 1157, 1007, 872, 725, 690 $\nu(phen)$; 845, 732 $\pi(CH)_{внеплоск.}$

Элементный анализ проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Содержание бора и кадмия(II) определяли методом ICP-MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Для проведения анализа образцы высушивали до постоянной массы.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур соединений **1** и **2**

| Соединение | 1 | 2 |
|-----------------------------------|--|--|
| Брутто-формула | $C_{48}H_{48}Cd_2N_{16}O_{15}$ | $C_{40}H_{50}B_{20}Cd_2N_{10}O_6$ |
| <i>M</i> | 1313.82 | 1207.90 |
| <i>T</i> , К | 100 | 100.00 |
| Сингония | Моноклинная | Триклинная |
| Пр. гр. | $P2_1/n$ | <i>P</i> |
| <i>a</i> , Å | 10.681(7) | 8.1115(7) |
| <i>b</i> , Å | 26.772(19) | 11.8393(10) |
| <i>c</i> , Å | 18.742(11) | 13.6775(12) |
| β , град | 90 | 86.194(3) |
| | 101.423(12) | 87.953(3) |
| | 90 | 88.520(3) |
| <i>V</i> , Å ³ | 5253(6) | 1309.4(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 1 |
| $\rho_{расч}$, г/см ³ | 1.661 | 1.532 |
| μ , мм ⁻¹ | 0.894 | 0.869 |
| <i>F</i> (000) | 2656.0 | 604.0 |
| Излучение | MoK α ($\lambda = 0.71073$) | MoK α ($\lambda = 0.71073$) |
| Интервал углов 2θ , град | 3.764–50 | 4.412–52 |
| Отражение собрано | 18429 | 7706 |
| Число независимых отражений | 9125 | 4999 |
| | [$R_{int} = 0.0871$, $R_{sigma} = 0.1629$] | [$R_{int} = 0.0245$, $R_{sigma} = 0.0399$] |
| GOOF | 1.072 | 1.033 |
| R_1 , wR_2 по N_o | $R_1 = 0.0903$, $wR_2 = 0.1532$ | $R_1 = 0.0428$, $wR_2 = 0.1115$ |
| R_1 , wR_2 по N | $R_1 = 0.1498$, $wR_2 = 0.1735$ | $R_1 = 0.0458$, $wR_2 = 0.1145$ |

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”, Россия); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹.

Анализ поверхности Хиршфельда проводили с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [39]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с применением стандартного (высокого) разрешения поверхности и $d_{ном}$: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

РСА. Наборы дифракционных отражений получены в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы ка-

тионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экр}$ ($U_{изо}$) соответствующего неводородного атома ($1.5U_{изо}$ для СН₃-групп).

При сборе и обработке массива отражений использованы программы APEX2, SAINT и SADABS [40]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [41].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2268492, 2268493).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений кадмия(II) проводили в ацетонитриле с использованием солей $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$, нитрата кадмия(II) и органических лигандов L (L^1 – 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол, L^2 – bipy, L^3 – phen) в качестве исходных соединений.

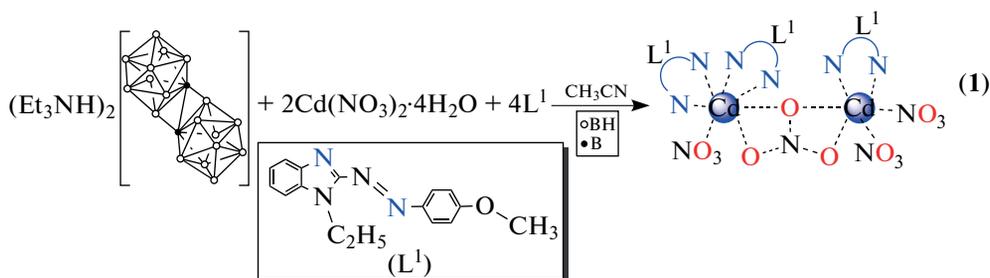


Схема 1. Синтез комплекса 1.

Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки комплекса **1** содержит биядерный комплекс $[CdL_2^1NO_3(\mu_2-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (рис. 1). В окружение атомов кадмия, помимо мостикового η^3 -координированного нитрат-иона, входят два лиганда L^1 и один нитрат-ион в случае Cd(1), один лиганд L^1 и два нитрат-иона в случае Cd(2). Мостиковый η^3 - μ_2 -координированный ион NO_3^- имеет крайне редко встречающийся тип координации [42–44], когда один из трех хелатирующих атомов кислорода является мостиковым для двух металлических центров.

Если принять, что нитрат-ионы занимают одно координационное место, то окружение атома Cd(1) можно представить в виде сильно искаженного октаэдра, в то время как окружение атома Cd(2) – искаженно-тетраэдрическое. Длины связей атомов кадмия с атомами азота имидазольной группы Cd–N_{imid} существенно короче, чем длины связей с атомами азота азогруппы Cd–N_{azo}, а для атома Cd(2) расстояние Cd(2)–N_{azo} составляет 3.002(8) Å (табл. 2).

Вид ИК-спектра комплекса **1** согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. О координированном состоянии молекулы органического лиганда L^1 свидетельствует расщепление полосы валентных колебаний $\nu(C=N)$ на две компоненты с максимумами при 1593 и 1571 cm^{-1} . Отметим, что в ИК-спектре некоординированного лиганда данная полоса поглощения имеет один максимум

Учитывая, что комплексы с координированным анионом $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, как правило, являются биядерными [29], реакцию комплексообразования кадмия(II) с L^1 в присутствии данного аниона проводили в соотношении Cd : An : L = 2 : 1 : 4. В результате получен биядерный комплекс $[CdL_2^1NO_3(\mu-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (**1**), не содержащий кластерный анион бора (схема 1).

при 1598 cm^{-1} [18]. Учитывая, что в структуре комплекса **1** нитрат-анионы координированы двумя различными способами (в качестве мостикового и концевой лиганда), в ИК-спектре наблюдается интенсивная уширенная полоса поглощения с тремя максимумами при 1451, 1380 и 1321 cm^{-1} .

Следует отметить, что при проведении аналогичной реакции комплексообразования кадмия(II) с данным органическим лигандом в присутствии *клиззо*-декаборатного аниона получен мооядерный комплекс $[Cd(L^1)_2(NO_3)_2]$, также не содержащий кластерный анион бора [18]. Вероятно, природа исходных реагентов (исходя из концепции Пирсона, кадмий(II) – “промежуточная” кислота Льюиса, органический и неорганический лиганд – “мягкие” основания Льюиса), а также стерический фактор обуславливают путь данных реакций комплексообразования. Использование объемного лиганда L^1 приводит к тому, что присутствующие в реакционном растворе нитрат-анионы становятся более предпочтительными основаниями по сравнению с объемными “мягкими” кластерными анионами бора при формировании координационного полиэдра кадмия(II).

Исходя из полученного результата, аналогичную реакцию комплексообразования кадмия(II) проводили с использованием азогетероциклических лигандов bipy (L^2) и phen (L^3). В результате реакций получены гетеролептические комплексы $[CdL_2NO_3]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (L = L^2 (**2**); L^3 (**3**)):

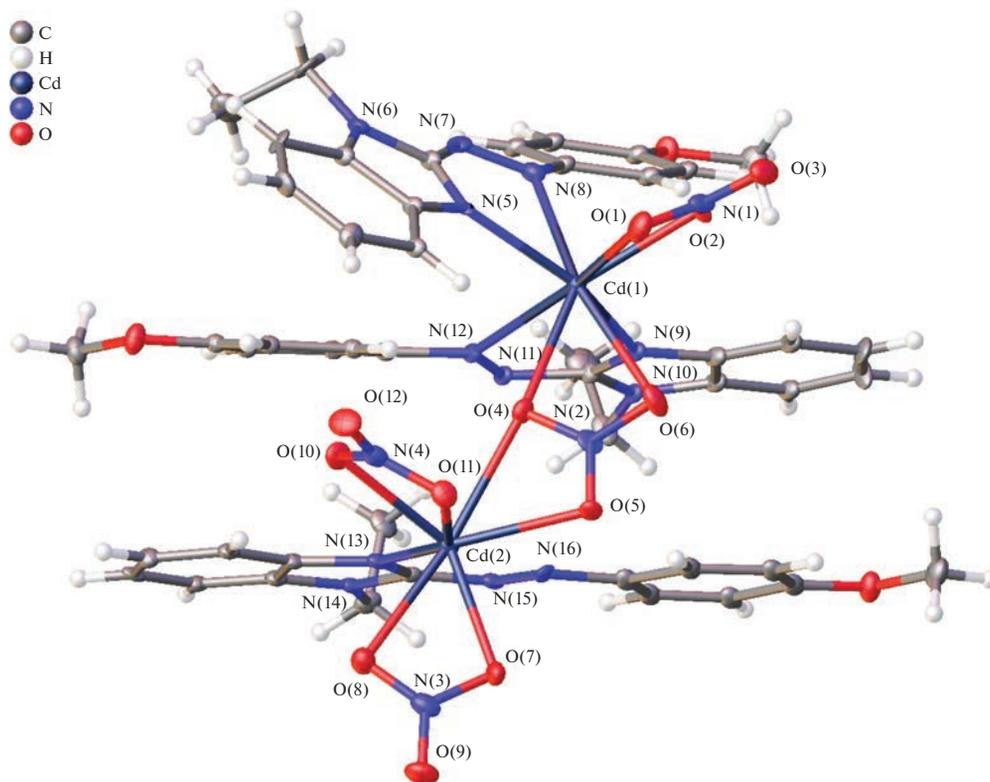


Рис. 1. Строение биядерного комплекса 1.

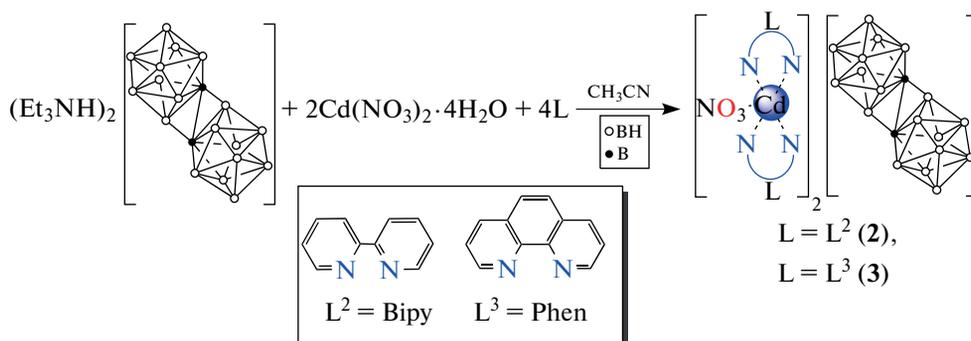
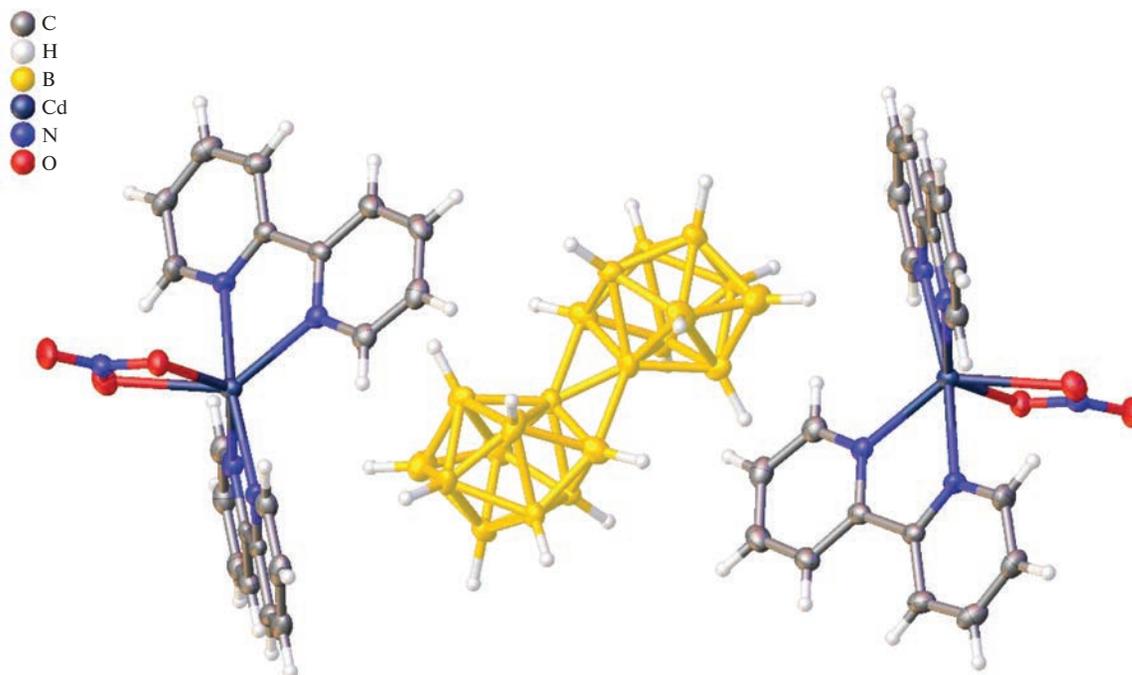


Схема 2. Синтез соединений 2 и 3.

Таблица 2. Некоторые длины связей в структуре 1

| Связь | $d, \text{Å}$ | Связь | $d, \text{Å}$ |
|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Cd(1)–O(1) | 2.523(8) | Cd(2)–O(4) | 2.495(7) |
| Cd(1)–O(2) | 2.330(7) | Cd(2)–O(5) | 2.427(7) |
| Cd(1)–O(4) | 2.470(7) | Cd(2)–O(7) | 2.325(8) |
| Cd(1)–O(6) | 2.615(8) | Cd(2)–O(8) | 2.486(8) |
| Cd(1)–N(5) | 2.259(8) | Cd(2)–O(10) | 2.502(8) |
| Cd(1)–N(8) | 2.621(9) | Cd(2)–O(11) | 2.346(7) |
| Cd(1)–N(9) | 2.279(9) | Cd(2)–N(13) | 2.223(8) |
| Cd(1)–N(12) | 2.652(9) | | |

Рис. 2. Структура комплекса **2**.

Для комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2\text{NO}_3][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (**2**) выполнено рентгеноструктурное исследование. Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки ($P\bar{1}$) комплекса **2** (рис. 2) содержит комплексный катион $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2\text{NO}_3]^+$ и половину аниона $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, который расположен в центре инверсии. Окружение атома кадмия – искаженная тригональная бипирамида, если принять, что η^2 -координированный нитрат-ион занимает одно координационное место, где атомы N(2) и N(4) двух бипиридилов – апикальные вершины пирамиды (угол N(2)Cd(1)N(4) = 169.8°). Расстояния Cd–N лежат в диапазоне 2.268(3)–2.321(3) Å, а расстояния Cd–O равны 2.363(3) и 2.465(3) Å. Углы N(3)Cd(1)N(5), N(1)Cd(1)N(2) и N(1)Cd(1)N(3) составляют 129.3(1)°, 91.1(1)° и 114.8(1)° (атом N(1) взят как центр нитрат-иона).

Анализ поверхности Хиршфельда аниона $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в комплексе **2** (рис. 3) показал, что, в отличие от аналогичного по составу комплекса $[\text{PbL}_2\text{NO}_3]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ [29], в **2** отсутствуют контакты M–HB. Это, вероятно, связано с меньшим ионным радиусом кадмия по сравнению со свинцом. В комплексе **2** анион связан с катионом исключительно за счет слабых контактов CH...HB и C...B, которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона красными пятнами.

Анализируя полученные соединения, можно провести аналогию в химическом поведении димерного кластера $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования свинца(II) и кадмия(II). В реакциях комплексообразования нитрата свинца(II) в присутствии bipy в зависимости от соотношения реагентов получены комплексные соединения с координированным и некоординированным кластерными анионами бора – $[\text{PbL}_2\text{NO}_3]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ и $[\text{PbL}_4][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ соответственно (L = bipy) [29]. Полученные данные свидетельствуют о более слабой координационной способности димерного кластерного аниона по сравнению с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования кадмия(II) и свинца(II), так как в комплексных соединениях данных металлов *клозо*-декаборатный анион обычно образует внутреннюю сферу [5].

Учитывая, что для металлов M(II) известен ряд *трис*-хелатных комплексов $[\text{ML}_3][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (M = Fe(II), L = bipy; M = Ni(II), Co(II), L = phen) [35], реакция комплексообразования кадмия(II) с макрополиэдрическим анионом $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L² и L³ проведена при соотношении Cd : An : L = 1 : 1 : 3. В результате реакций получены *трис*-хелатные комплексы $[\text{CdL}_3][\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]$ (L = L² (**4**), L³ (**5**)) (схема 3):

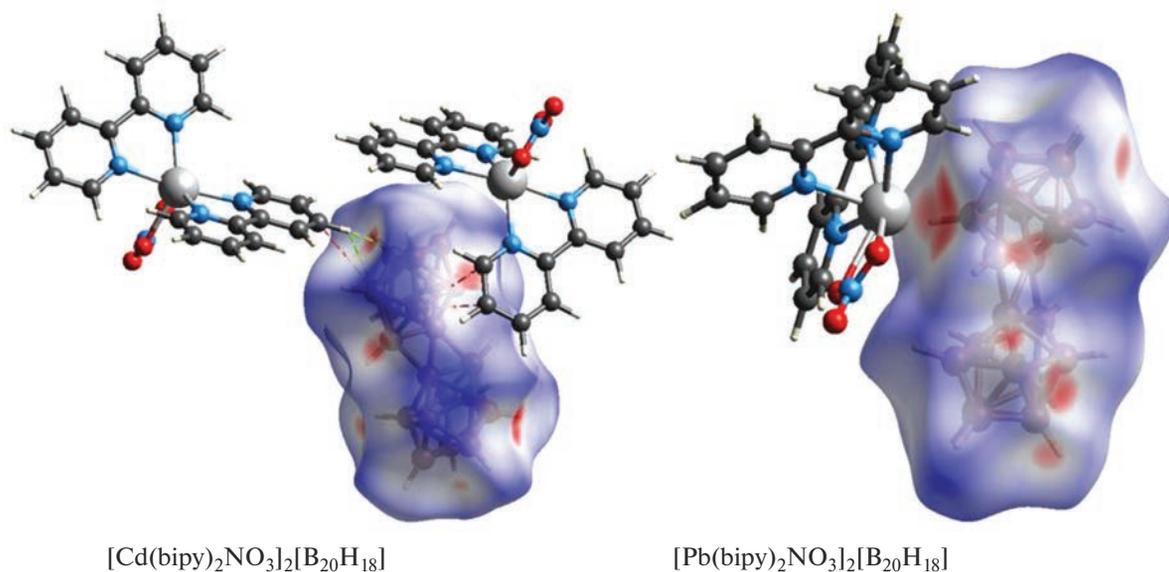


Рис. 3. Поверхности Хиршфельда аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в комплексах $[CdL_2NO_3]_2[B_{20}H_{18}]$ и $[PbL_2NO_3]_2[B_{20}H_{18}]$. Красными пунктирными линиями изображены контакты $C\cdots H\cdots B$, зелеными пунктирными линиями – контакты $C\cdots B$.

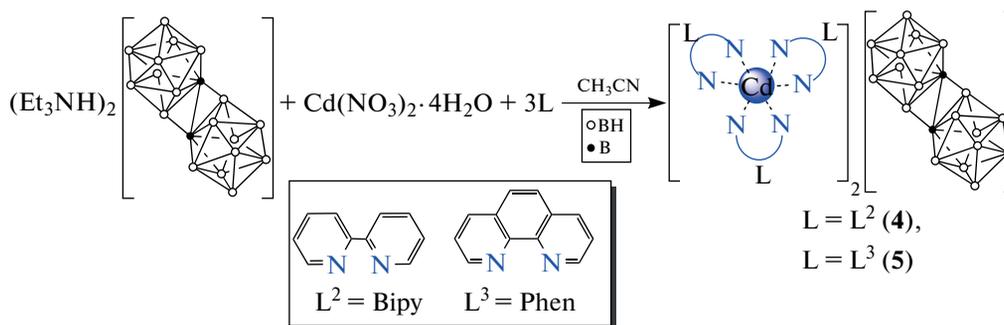


Схема 3. Синтез соединений 4 и 5.

В ИК-спектрах соединений **2–5** присутствуют полосы $\nu(BH)$ в области 2500 см^{-1} , а также полный набор полос поглощения, соответствующий координированному органическому лиганду L . Кроме того, в спектре комплексов **2** и **3** имеется уширенная полоса валентных колебаний $\nu(NO)$ нитрат-анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования изучены реакции комплексообразования кадмия(II) с димерным кластерным анионом бора $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в присутствии органических лигандов L различной природы: (1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол (L^1), bipy (L^2), phen (L^3)). Установлено, что природа используемого органического лиганда оказывает влияние на ход реакции комплексообразования. Показано, что в случае лиганда L^1 – производного бензимидазола – невозмож-

но получить координационное соединение, содержащее анион $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$. В случае азогетероциклических лигандов L^2 и L^3 показано влияние соотношения реагентов на состав и строение полученных комплексных соединений. Так, при соотношении $M : L = 1 : 2$ получены гетеролептические комплексы $[CdL_2NO_3]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ ($L = L^2$ (**2**); L^3 (**3**)), при трехкратном избытке лиганда – трис-хелатные комплексы $[CdL_3][trans-B_{20}H_{18}]$ ($L = L^2$ (**4**); L^3 (**5**)). Для комплексов $[CdL_2NO_3(\mu-NO_3)CdL^1(NO_3)_2]$ (**1**) и $[Cd(L^2)_2NO_3]_2[trans-B_{20}H_{18}]$ (**2**) проведено рентгеноструктурное исследование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках гранта РФФ (№ 22-23-00265).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках госзадания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- Handbook of Boron Science: with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine / Eds. Hosmane N.S., Eagling R.D. Singapore: World Scientific, 2018. V. 1–4.
<https://doi.org/10.1142/q0130>
- Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. P. 238.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
- Laila Z., Yazbeck O., Ghaida F. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 910. P. 121132.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121132>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 469. P. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
- Paskevicius M., Hansen B.R.S., Jørgensen M. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15136.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15136>
- Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1537.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
- Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1854.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>
- Hu J.R., Wang J.H., Jin K.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 437.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060019>
- Saldin V.I., Slobodyuk A.B., Sukhovei V.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1012.
<https://doi.org/10.1134/S003602362207021X>
- Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. P. 187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
- Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 187.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
- Fei Cheng, Frieder Jäkle // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. P. 2122.
<https://doi.org/10.1039/C1PY00123J>
- Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 628.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
- Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1289.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
- Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Goeva L.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 493. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.055>
- Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 389.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050389>
- Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // *Polyhedron*. 2021. V. 194. P. 114902.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902>
- Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 226. P. 116108.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116108>
- Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1350.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090047>
- Korolenko S.E., Kubasov A.S., Khan N.A. et al. // *J. Clust. Sci.* 2022. V. 34. P. 933.
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02263-0>
- Korolenko S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 527. P. 120587.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120587>
- Chamberland B.L., Muetterties E.L. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 1450.
<https://doi.org/10.1021/ic50020a025>
- Hawthorne M.F., Pilling R.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. P. 3873.
<https://doi.org/10.1021/ja00968a044>
- Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // *Angew. Chem.* 1998. V. 37. P. 1865.
- Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // *Chem. Commun.* 2002. P. 547.
<https://doi.org/10.1039/B110076A>
- Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 1760.
<https://doi.org/10.1021/ic50137a046>
- Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 295.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
- Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. P. 692.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619050020>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
- Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* 2015. V. 17. P. 8870.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00859J>
- Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080022>
- Il'inchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. V. 75. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0464-y>
- Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>

36. *Srivardane U., Chu S.S.C., Hosmane N.S. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1989. V. 45. P. 333.
<https://doi.org/10.1107/S0108270188010716>
37. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Kubasov A.S. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 99.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10070099>
38. *Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
<https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
39. *Spackman P.R.X., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006.
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
40. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
41. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
42. *Soleymani-Babadi S., Beheshti A., Bahrani-Pour M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4934.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00038>
43. *Barnett S.A., Blake A.J., Champness M.R. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 567.
<https://doi.org/10.1039/b008715g>
44. *Richards P.I., Steiner A.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 2810.
<https://doi.org/10.1021/ic035455e>

УДК 546.66

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКТАТОВ РЗЭ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$)

© 2023 г. М. В. Голикова^а, А. Д. Япрынцева^{а, *}, Ч. Цзя^б,
Е. В. Фатюшина^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, б}

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

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Впервые получен ряд лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы, изоструктурных лактату иттрия и имеющих состав $[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$). Синтез кристаллических лактатов РЗЭ проводили из растворов нитратов РЗЭ в присутствии L-молочной кислоты и гексаметилентетрамина. Состав и структура полученных соединений подтверждены методами рентгенофазового, термического и химического (CHN) анализа. Методом ИК-спектроскопии определен характер координации лактата-анионов к катионам РЗЭ. Термическое разложение лактатов РЗЭ при 800°C приводит к образованию нанокристаллических (20–40 нм) оксидов РЗЭ (Y, Tb–Lu).

Ключевые слова: гомогенное осаждение, ГМТА, кристаллы, L-молочная кислота, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23601050, EDN: LMPBMN

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты редкоземельных металлов – один из наиболее обширных (структурно охарактеризовано более 10000 соединений [1–3]) и разнообразных по структуре и свойствам подклассов карбоксилатов металлов. Многочисленность этих соединений обусловлена высоким сродством между катионами РЗЭ (“жесткими кислотами” по Льюису) и карбоксилатными лигандами (“жесткими основаниями” по Льюису) [4]. Простота синтеза карбоксилатов РЗЭ позволяет получать их с высоким выходом за непродолжительное время, в том числе из водных растворов [5]. Высокие значения координационных чисел (6–10), характерные для катионов РЗЭ, обуславливают возможность существования карбоксилатов РЗЭ с различной топологией: от молекулярных комплексов до металл-органических полимеров. В свою очередь, карбоксильная группа способна выступать в качестве монодентатного, бидентатного либо мостикового лиганда по отношению к катионам металлов [6]. Карбоксилатные соединения РЗЭ обладают высоким потенциалом для создания материалов, обладающих улучшенными каталитическими [7], тераностическими [8, 9], оптическими [10], магнитными [11] и сенсорными [12, 13] свойствами.

Функционализация карбоксилатных лигандов предоставляет дополнительные возможности по дизайну координационных соединений

РЗЭ за счет увеличения дентатности лиганда, большей вариативности его мостиковой координации и возможности формировать дополнительные водородные связи с другими лигандами. Особый интерес среди функционализированных карбоксилатных лигандов представляют органические соединения, вовлеченные в процессы метаболизма живых систем, например аминокислоты, на основе которых могут быть созданы новые биологически активные координационные соединения металлов. Так, аминокислотные комплексы РЗЭ рассматривают в качестве перспективных контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии [14] и для создания биокаталитических систем [15].

Другим классом функционализированных карбоновых кислот, активно задействованных в метаболических процессах, являются оксикарбоновые кислоты, в частности молочная кислота [16], которая образуется в живых организмах при распаде глюкозы и является маркером различных нарушений метаболизма, вызванных гипоксией [17]. С другой стороны, экстракционные системы, содержащие молочную кислоту, широко используются для разделения лантанидов и актинидов [18–22]. Таким образом, информация о строении и свойствах лактатов РЗЭ необходима для создания перспективных тераностических материалов,

а также для оптимизации промышленных процессов экстракции редких элементов.

Сведения о кристаллических лактатах лантанидов крайне скудны. На сегодняшний день описаны структуры лишь нескольких соединений: $[\text{LnNa}(\text{Lac})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) [23], $[\text{Ln}(\text{Lac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{ClO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) [24, 25] и $[\text{Y}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [26], где Lac – лактат-анион. Последнее соединение представляет собой единственный достоверно известный пример молекулярного лактата РЗЭ. В структуре $[\text{Y}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ координационный полиэдр иттрия образуют восемь атомов кислорода двух молекул воды и трех лактат-анионов. Лактат-анионы координированы к катиону иттрия бидентатно, одновременно карбоксильной и гидроксильной группами. В кристалле молекулярные комплексы $[\text{Y}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ формируют двумерные слои, образованные водородными связями между α -гидроксигруппами лактатных лигандов и молекулами воды.

Схожесть строения кристаллического лактата иттрия со структурой кристаллического лактата тория состава $[\text{Th}(\text{Lac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [27] позволяет использовать кристаллические лактаты лантанидов в качестве модельных объектов при изучении химических процессов с участием лактатов актинидов. Интерес к семейству лактатов РЗЭ обусловлен также возможностью их использования в качестве прекурсоров для получения нанодисперсных оксидных соединений РЗЭ, поскольку молекулярная природа комплексов может обеспечить сохранение больших расстояний ($>10 \text{ \AA}$) между катионами РЗЭ, препятствующих формированию крупнокристаллических оксидов РЗЭ [28].

В настоящей работе проведен поиск соединений, изоструктурных лактату иттрия, с целью расширения представлений о молекулярном строении гидроксикарбоксилатов РЗЭ. Впервые получены лактаты РЗЭ иттриевой подгруппы в кристаллической форме, определены особенности изменения их структуры и характера термического разложения в ряду РЗЭ (Tb–Lu).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.9%), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99%), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.9%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99%), гексаметиленetetрамин ($>99\%$, Alfa Aesar), L-молочную кислоту (80%-ный водный раствор, Sigma Aldrich). Растворы нитрата лютеция, гольмия, тулия, диспрозия и празеодима были получены растворением оксидов РЗЭ Lu_2O_3 ,

Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Dy_2O_3 , Pr_2O_3 (Ланхит, 99.99%) в азотной кислоте (Компонент-Реактив, ос. ч.) при 90°C .

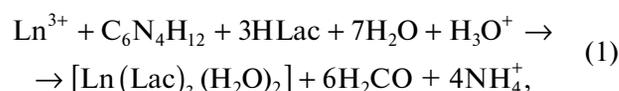
Синтез лактатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb–Lu}$) проводили на воздухе по следующей методике: 60 мл смеси водного раствора нитрата РЗЭ ($1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$), L-молочной кислоты ($8.5 \times 10^{-2} \text{ M}$) и ГМТА ($2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$) помещали в автоклав и нагревали при 70°C в течение 24 ч. В результате синтеза формировались игольчатые кристаллы. До и после синтеза измеряли значение pH реакционной смеси, которое увеличивалось с 3–3.5 до 5–5.5. Кристаллы отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50°C в течение суток.

Термическое разложение лактатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb–Lu}$) проводили на воздухе в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-4 при 800°C . Скорость нагрева составляла 10 град/мин, продолжительность изотермической выдержки – 120 мин.

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Полнопрофильный анализ дифрактограмм и определение параметров решетки осуществляли с помощью программного обеспечения TOPAS методом Ле Бейля. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали в области $700\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия) с разрешением 2 см^{-1} в режиме диффузного отражения. Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss, Германия). Термогравиметрический анализ выполняли на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx в интервале температур 30– 900°C на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Состав газообразных продуктов термоллиза определяли на квадрупольном масс-спектрометре Netzsch QMS 403C Aeolos.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермальной обработки смесей ГМТА, L-молочной кислоты и нитратов РЗЭ (Y, Dy–Lu) происходило образование игольчатых кристаллов, при этом наблюдалось увеличение pH маточных растворов с 3–3.5 до 5–5.5. Предполагаемую схему реакции можно описать следующим уравнением [26]:



где Lac = $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy–Lu}$.

При использовании в качестве исходных реагентов нитратов гадолиния, европия, самария,

Таблица 1. Выход по реакциям синтеза лактатов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}–\text{Lu}$

| Ln^{3+} | Gd* | Tb* | Dy | Y | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $\eta, \%$ | 0 | 1.4 | 15.9 | 21.8 | 57.6 | 38.0 | 72.9 | 48.9 | 77.7 |

* Исходные концентрации всех компонентов реакционной смеси были увеличены вдвое относительно описанных в экспериментальной части.

неодима, празеодима и лантана (РЗЭ, относящиеся к цериевой подгруппе) кристаллы не формировались. Отсутствие кристаллических осадков для перечисленных катионов хорошо согласуется с имеющейся в литературе информацией о растворимости лактатов РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{Lac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3$ для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}–\text{Lu}$; $n = 2$ для $\text{Ln} = \text{Sc}$) [29, 30] и константах устойчивости комплексов состава $\text{Ln}(\text{Lac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) [31]. Согласно [29, 30], в ряду $\text{Lu}–\text{Tb}$ растворимость лактатов РЗЭ несколько увеличивается и составляет 0.6–2.4 г/л, затем в ряду $\text{Gd}–\text{La}$ происходит ее увеличение до 4.1–48.1 г/л. Отметим, что кристаллы лактата тербия удалось получить только в результате двукратного увеличения концентрации всех компонентов реакционной смеси, содержащей нитрат тербия.

Выход по реакциям синтеза лактатов РЗЭ, рассчитанный исходя из состава $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, приведен в табл. 1. Из приведенных данных следует, что выход лактатов РЗЭ закономерно увеличивается в ряду от Dy (16%) до Lu (78%), что указывает на вероятное уменьшение растворимости дигидратов лактатов $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, аналогичное наблюдаемому для соответствующих тригидратов [29, 30].

Анализ микроструктуры полученных порошков методом растровой электронной микроскопии показал наличие пластинчатых кристаллических частиц с продольным размером >100 мкм (рис. 1а). При большем увеличении (рис. 1б) видно, что они образованы множеством тонких (0.1–

1 мкм) игольчатых частиц, что затрудняет проведение монокристалльных рентгеновских исследований.

Порошковые дифрактограммы твердофазных продуктов синтеза представлены на рис. 2. Полное совпадение положения рефлексов на приведенных дифрактограммах указывает на изоструктурность полученных соединений. Все дифрактограммы были проиндексированы в пр. гр. $P2_1$ на основе описанной нами ранее структуры дигидрата трилактата иттрия состава $[\text{Y}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [26].

Для подтверждения изоструктурности полученных лактатов Y, Tb–Lu были уточнены параметры их элементарных ячеек. Результаты уточнения представлены в табл. 2.

На рис. 3 приведены зависимости уточненных параметров элементарной ячейки $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ от ионного радиуса РЗЭ. Параметры a (рис. 3а), b (рис. 3б) и c (рис. 3в) находятся в линейной зависимости от ионного радиуса Ln^{3+} [32], что указывает на равномерную деформацию структуры $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ вдоль векторов элементарной ячейки с увеличением радиуса РЗЭ. Величина угла β практически не зависит от радиуса катиона РЗЭ (рис. 3г) и находится в диапазоне $97.81^\circ–97.86^\circ$. Объем элементарной ячейки $V_{\text{яч}}$ кристаллических лактатов РЗЭ (рис. 3д) линейно возрастает с радиусом катиона РЗЭ.

Линейная зависимость объема элементарной ячейки от радиуса РЗЭ (рис. 3д) характерна и для других карбоксилатов РЗЭ: формиатов [33], гли-

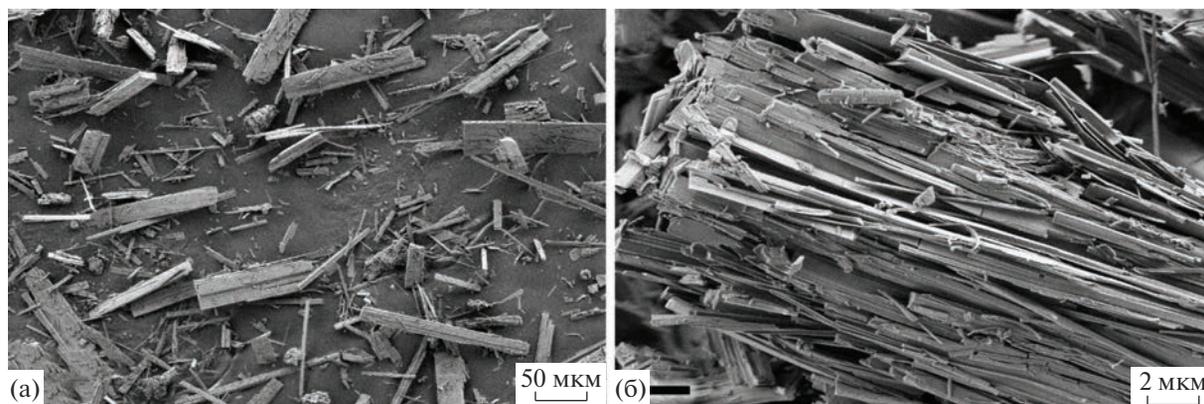


Рис. 1. Микрофотографии продукта, полученного гидротермальной обработкой смеси водных растворов нитрата туля, ГМТА и L-молочной кислоты, при увеличении $\times 500$ (а); $\times 10000$ (б).

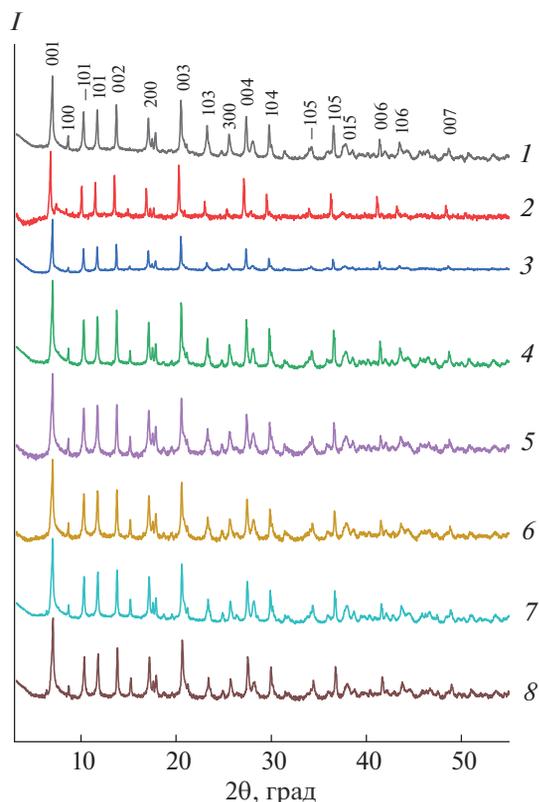


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов, полученных выдержкой при 70°C реакционных смесей, содержащих молочную кислоту, ГМТА и нитраты РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Интенсивность приведена в логарифмических координатах.

колятов [34], пропионатов [35], бутиратов [36] и тартратов [37]. Изоструктурность соединений в каждой из перечисленных групп была подтверждена методами монокристаллической [33–35] и порошковой [34–36] дифракции. Во всех случаях, независимо от абсолютного значения параметров элементарных ячеек, пространственной группы и т.д., для всех перечисленных карбоксилатов

объем ячейки линейно увеличивается при росте ионного радиуса РЗЭ, что является признаком изоструктурности получаемых соединений.

Для подтверждения состава и структуры кристаллических лактатов РЗЭ был проведен анализ методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры всех полученных лактатов РЗЭ (Y, Tb–Lu) практически идентичны (рис. 4). Положение максимумов и отнесение полос ИК-колебаний приведены в табл. 3. В области 3000–3500 см⁻¹ наблюдаются полосы валентных колебаний ОН-групп, включая колебания молекул кристаллизационной воды (~3420 см⁻¹) и α-гидроксильных групп (~3200 см⁻¹). При 3000 см⁻¹ расположены малоинтенсивные полосы валентных СН-колебаний лактат-анионов. В диапазоне частот 500–1700 см⁻¹ наблюдаются характерные полосы колебаний лактат-аниона [38–40], среди которых можно выделить полосы колебаний карбоксильной, α-гидроксильной, метильной и других групп. Положение полосы валентных колебаний группы С–ОН (1125–1130 см⁻¹) в лактатах РЗЭ существенно сдвинуто в высокочастотную область по сравнению с полосой соответствующих колебаний в молочной кислоте (1090 см⁻¹) [40]. Этот факт указывает на участие гидроксильной группы лактат-аниона в координации катионов РЗЭ [41]. Большая величина расщепления (180 см⁻¹) между симметричными (ν_s(CO₂⁻)) и асимметричными (ν_{as}(CO₂⁻)) валентными колебаниями карбоксильной группы указывает на монодентатный характер ее координации к катионам РЗЭ [38]. В диапазоне волновых чисел 700–800 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения связей Ln–O. Подробное отнесение полос поглощения приведено на рис. 4а.

Для дополнительного подтверждения участия карбоксильной и α-гидроксильной групп в координации катионов РЗЭ было проанализировано положение полос деформационных колебаний карбоксильной группы (δ(COO⁻)) на рис. 4б) и валентных колебаний С–О α-гидроксильной групп

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки [Ln(Lac)₃(H₂O)₂] (Ln = Y, Tb–Lu), пр. гр. P2₁. Данные об ионных радиусах Ln³⁺ (КЧ = 8) взяты из работы Шеннона [32]

| РЗЭ | R _{Ln} , Å | a, Å | b, Å | c, Å | β, град | V _{яч} , Å ³ | R _{wp} | R _p |
|-----|---------------------|------------|-----------|------------|-----------|----------------------------------|-----------------|----------------|
| Lu | 0.977 | 10.6117(7) | 5.7372(6) | 13.2108(5) | 97.818(5) | 796.8(1) | 10.25 | 7.82 |
| Yb | 0.985 | 10.6157(7) | 5.7389(6) | 13.2261(7) | 97.842(5) | 798.2(1) | 10.45 | 8.12 |
| Tm | 0.994 | 10.6314(7) | 5.7414(6) | 13.2426(6) | 97.843(5) | 800.8(1) | 11.53 | 8.89 |
| Er | 1.004 | 10.6498(8) | 5.7460(6) | 13.2620(7) | 97.860(5) | 803.9(1) | 12.68 | 9.73 |
| Ho | 1.015 | 10.6637(6) | 5.7529(6) | 13.2823(4) | 97.861(4) | 807.2(1) | 12.25 | 8.90 |
| Y | 1.019 | 10.6648(7) | 5.7527(7) | 13.2860(6) | 97.856(5) | 807.5(1) | 11.56 | 8.43 |
| Dy | 1.027 | 10.6804(9) | 5.7535(7) | 13.2954(8) | 97.837(6) | 809.4(1) | 6.10 | 4.00 |
| Tb | 1.040 | 10.6860(4) | 5.7578(6) | 13.3184(3) | 97.807(3) | 811.9(1) | 7.23 | 5.79 |

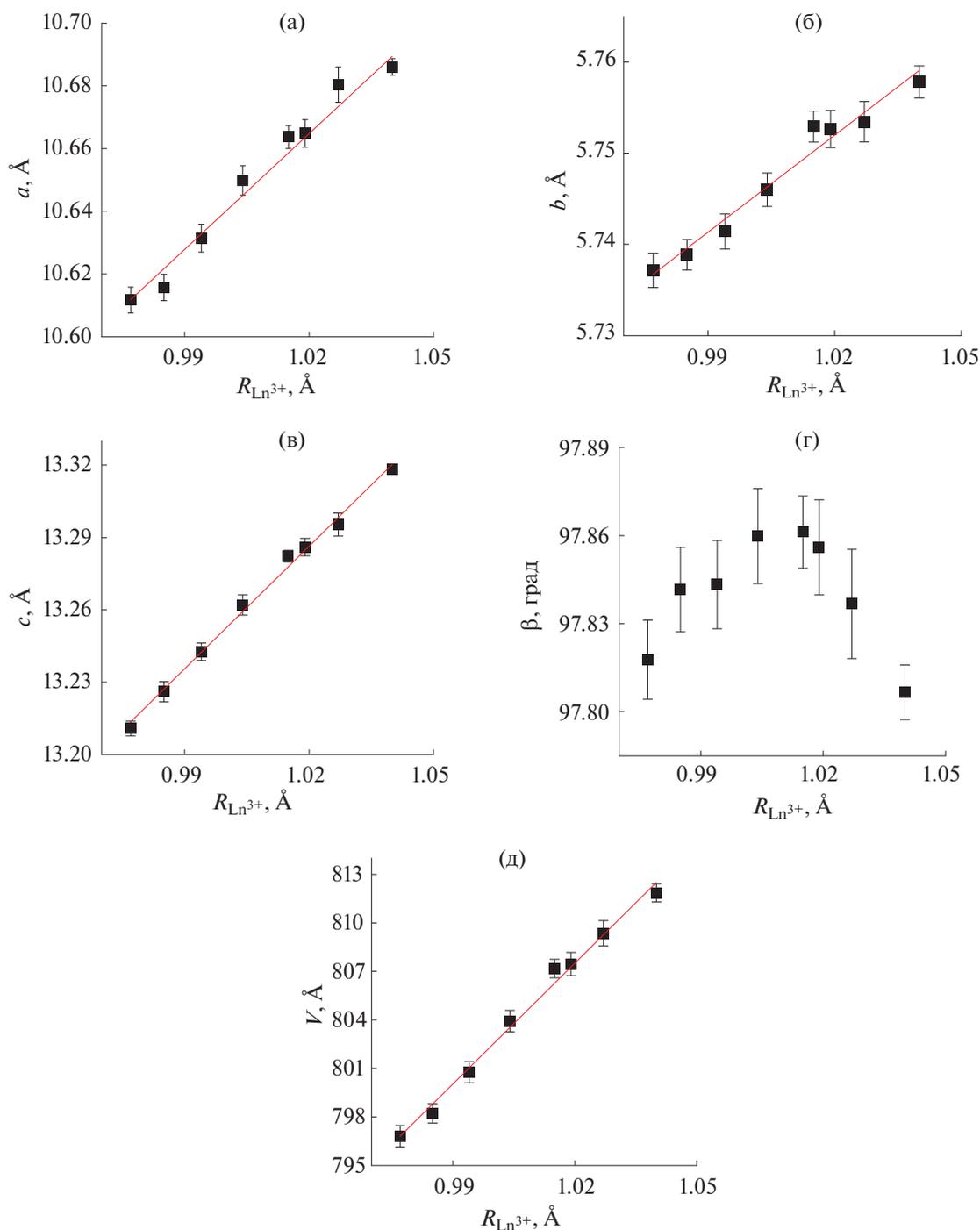


Рис. 3. Зависимости параметров a (а), b (б), c (в), β (г) и объема элементарной ячейки (д) $[Ln(Lac)_3(H_2O)_2]$ ($Ln = Y, Tb-Lu$) от ионного радиуса катионов РЗЭ.

пы ($\nu_{AL}(CO)$) на рис. 4в) в ряду кристаллических лактатов Tb–Lu. Указанные колебания были выбраны как наиболее интенсивные из тех, чье положение определяется характером координации лактат-аниона к РЗЭ. В обоих случаях частоты колебаний увеличиваются с ростом порядкового номера катиона РЗЭ, что указывает на участие

карбоксильной и гидроксильной групп в координации катионов РЗЭ. Сдвиг полос деформационных и валентных колебаний карбоксильной и α -гидроксильной групп можно объяснить уменьшением длины связи Ln–O в ряду карбоксилатов РЗЭ [33, 35, 42]. На уменьшение длины связей Ln–O в ряду лактатов Tb–Lu также указывает

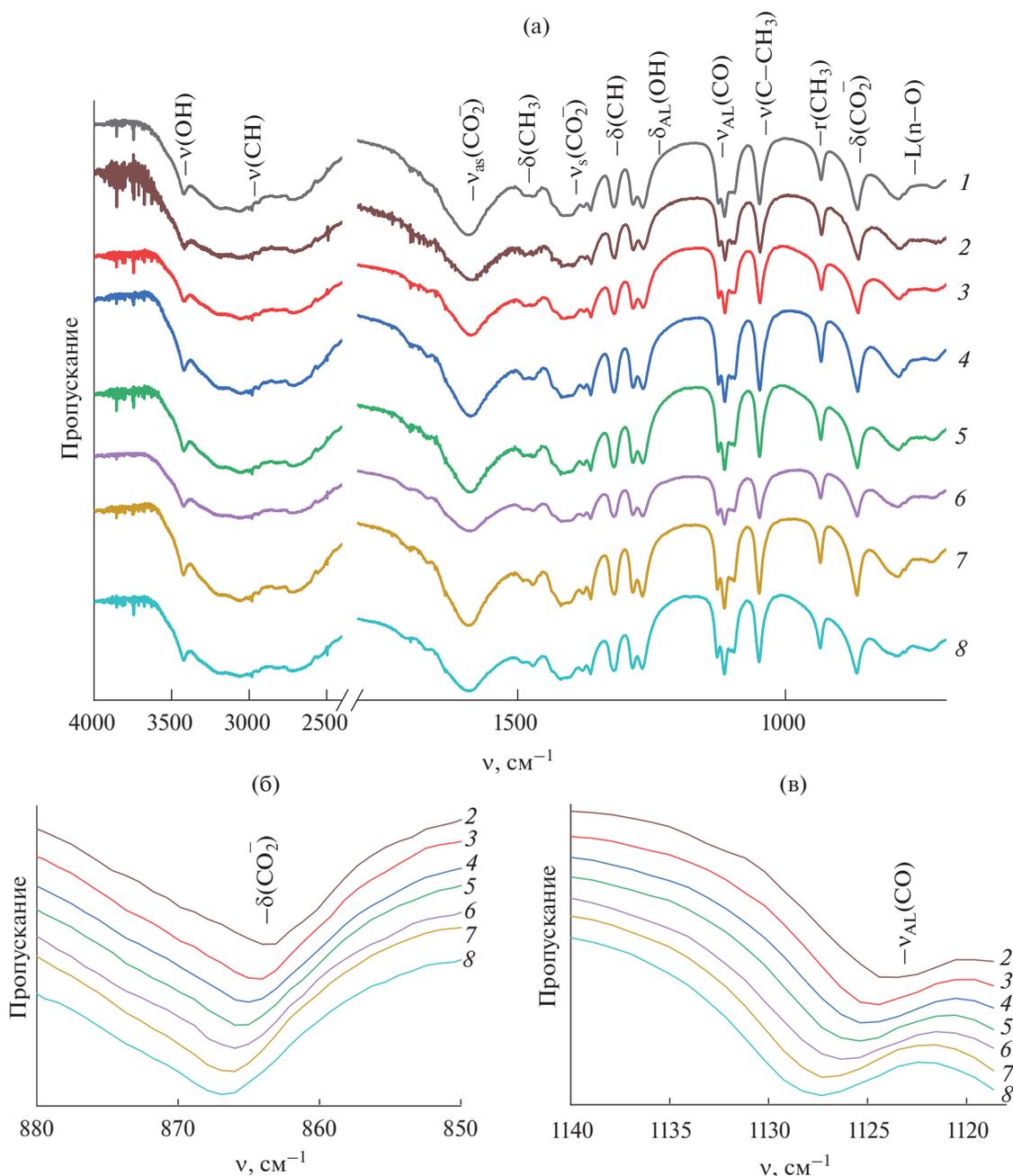


Рис. 4. (а) Обзорные ИК-спектры для ряда кристаллических лактатов РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). (б) Область 880–850 cm^{-1} ИК-спектров кристаллических лактатов Tb–Lu (2–8). (в) Область 1140–1115 cm^{-1} ИК-спектров кристаллических лактатов Tb–Lu (2–8). ν – валентные колебания, as – асимметричные колебания, s – симметричные колебания, δ – деформационные колебания, AL – колебания гидроксильной группы лактата, r – матричные колебания.

сдвиг полос валентных колебаний Ln–O в высокочастотную область (с 720 cm^{-1} для лактата тербия до 730 cm^{-1} для лактата лютеция). Частота валентных колебаний связей Ln–O и их длина связаны через эмпирическое правило Баджера ($K(r-d)^p = c$, где K – силовая постоянная, прямо пропорциональная частоте колебания связи; r – длина связи; c, d, p – константы) [43]. Таким образом, данные

ИК-спектроскопии подтверждают наличие в структуре кристаллических лактатов координированных лактат-анионов и молекул воды. Показано, что лактат-анионы координированы как через α -гидроксильную, так и через карбоксильную группу, играющую роль монодентатного лиганда. В кристаллических лактатах РЗЭ вдоль ряда РЗЭ происходит укорачивание связей Ln–O.

Таблица 3. Положение максимумов (см^{-1}) полос поглощения в ИК-спектрах кристаллических лактатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}–\text{Lu}$); ν – валентные колебания, as – асимметричные колебания, s – симметричные колебания, δ – деформационные колебания, AL – колебания гидроксильной группы лактата, r – маятниковые колебания

| Параметр | Y | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\nu(\text{OH})$ | 3417.6 | 3417.6 | 3421.5 | 3422.4 | 3421.5 | 3425.3 | 3421.5 | 3421.5 |
| $\nu(\text{CH})$ | 2981.7 | 1980.8 | 2982.7 | 2980.8 | 2980.8 | 2979.8 | 2982.7 | 2983.7 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ | 1591.2 | 1585.4 | 1586.3 | 1588.3 | 1590.2 | 1588.3 | 1590.2 | 1590.2 |
| $\delta(\text{CH}_3)$ | 1473.0 | 1471.6 | 1473.5 | 1473.5 | 1473.5 | 1469.7 | 1473.5 | 1473.0 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ | 1413.7 | 1414.7 | 1413.7 | 1417.6 | 1419.5 | 1419.5 | 1419.5 | 1419.5 |
| $\delta(\text{CH})$ | 1320.2 | 1319.2 | 1320.2 | 1320.2 | 1320.2 | 1320.2 | 1319.2 | 1321.1 |
| $\delta_{\text{AL}}(\text{OH})$ | 1266.7 | 1265.2 | 1266.2 | 1266.2 | 1267.1 | 1267.1 | 1267.1 | 1267.1 |
| $\nu_{\text{AL}}(\text{CO})$ | 1124.9 | 1123.5 | 1124.4 | 1125.4 | 1125.4 | 1126.4 | 1127.3 | 1127.3 |
| $\nu(\text{C}–\text{CH}_3)$ | 1048.2 | 1047.3 | 1047.3 | 1048.2 | 1048.2 | 1048.2 | 1049.2 | 1049.2 |
| $r(\text{CH}_3)$ | 933.5 | 932.5 | 933.5 | 933.5 | 934.4 | 934.4 | 934.4 | 935.4 |
| $\delta(\text{CO}_2)$ | 865.5 | 864.0 | 864.0 | 865.0 | 866.0 | 866.0 | 866.0 | 866.9 |
| $\text{Ln}–\text{O}$ | 789.3 | 785.0 | 785.9 | 788.8 | 788.8 | 790.8 | 787.9 | 791.7 |

Состав полученных кристаллических лактатов РЗЭ был подтвержден данными термического и CHN-анализа (табл. 4). Содержание РЗЭ определяли по методике [41] на основе данных термического анализа, исходя из образования оксида РЗЭ на последней стадии термолиза.

Данные термического анализа показывают, что лактаты РЗЭ (Tb–Lu) демонстрируют многостадийный характер термического разложения (рис. 5а), включающего в себя как минимум четыре стадии. Рассмотрим более подробно процесс термического разложения кристаллического лактата иттербия, для которого был дополнительно проведен термический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся газов (рис. 5б). На первой стадии термического разложения при температурах до 200°C происходит удаление структурной воды. Этой стадии соответствует максимум ионного тока $m/z = 18$ при 195°C (рис. 5б). Потеря массы для $[\text{Yb}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ на первой стадии термического разложения составляет 7.9%, что хорошо согласуется с расчетным значением (7.6%) для процесса удаления двух молекул воды с образованием $\text{Yb}(\text{Lac})_3$, а также с литературными данными, указывающими на возможность получения безводных $\text{Ln}(\text{Lac})_3$ из $\text{Ln}(\text{Lac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}–\text{Lu}$) при $116–167^\circ\text{C}$ [29]. Следующие две стадии термолиза в диапазоне $200–500^\circ\text{C}$ соответствуют окислительному разложению лактат-аниона с выделением воды и углекислого газа, что следует из регистрации масс-спектрометрических сигналов $m/z = 18$

(283, 383°C) и 44 (291, 381°C) (рис. 5б). На третьей стадии потеря массы $[\text{Yb}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ достигает 52.2%, что может указывать на образование оксокарбоната иттербия состава $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (формированию такого соединения соответствует теоретическая потеря массы 54%) и других карбонатных и оксидных фаз. На последней стадии происходит разложение карбонатных фаз с образованием Yb_2O_3 (измеренная потеря массы 57.8%, расчетное значение 58.6%), что подтверждает максимум ионного тока $m/z = 44$ (726°C), соответствующий удалению CO_2 . Отметим, что температура начала последней стадии разложения возрастает в ряду РЗЭ. Для $[\text{Tb}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ она составляет 544°C , для $[\text{Lu}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 636°C . Полученные результаты расходятся с литературными данными, согласно которым оксо соединения лютеция (оксокарбонаты и оксо сульфаты) являются наименее термически устойчивыми в ряду аналогичных соединений РЗЭ [44, 45].

Для синтеза оксидов РЗЭ путем термического разложения соответствующих лактатов была выбрана температура 800°C , соответствующая, по данным термического анализа (рис. 5), полному завершению процесса их термолиза. Дифрактограммы продуктов отжига лактатов РЗЭ на воздухе при 800°C в течение 2 ч представлены на рис. 6. Все рефлексы на полученных дифрактограммах соответствуют фазам соответствующих оксидов РЗЭ в кубической модификации (например PDF2 83-0927, пр. гр. *Ia3*). Отсутствие рефлекса 211 на дифракто-

Таблица 4. Теоретический и уточненный по данным термического и СНН-анализа химический состав кристаллических лактатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Y, Tb–Lu)

| Образец | Состав, мас. % | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | теоретический | уточненный |
| $[\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Y 22.7 C 27.6 H 4.8 O 44.9 | Y 22.9 C 27.6 H 5.0 O 44.5 |
| $[\text{Tb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Tb 34.4 C 23.4 H 4.1 O 38.1 | Tb 34.5 C 23.4 H 4.2 O 37.9 |
| $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Dy 34.9 C 23.2 H 4.1 O 37.8 | Dy 35.9 C 23.1 H 4.1 O 36.9 |
| $[\text{Ho}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Ho 35.3 C 23.1 H 4.1 O 37.6 | Ho 35.6 C 22.9 H 4.1 O 37.4 |
| $[\text{Er}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Er 35.5 C 23.0 H 4.0 O 37.4 | Er 37.1 C 22.8 H 4.0 O 36.1 |
| $[\text{Tm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Tm 35.8 C 22.9 H 4.0 O 37.3 | Tm 36.1 C 22.8 H 4.1 O 37.0 |
| $[\text{Yb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Yb 36.3 C 22.7 H 4.0 O 37.0 | Yb 36.8 C 22.5 H 4.0 O 36.7 |
| $[\text{Lu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ | Lu 36.6 C 22.6 H 4.0 O 36.8 | Lu 36.9 C 22.6 H 4.0 O 36.5 |

грамме продукта отжига лактата тербия указывает на образование смешанных оксидов тербия(III) и тербия(IV), например кубического Tb_4O_7 (PDF2 13-0387, пр. гр. *Fm3m*). Оценка размеров частиц из уширенных рефлексов по формуле Шеррера [46] показала, что во всех случаях размер полученных частиц оксидов РЗЭ составляет 20–40 нм. Минимальный размер частиц (23 нм) был полу-

чен для оксида лютетия, максимальный (40 нм) — для оксида диспрозия.

Данные растровой электронной микроскопии (рис. 7) подтверждают результаты рентгенофазового анализа, указывая на образование нанокристаллических оксидов РЗЭ с размером частиц <50 нм. Таким образом, лактаты РЗЭ могут быть использованы в качестве исходных соединений для по-

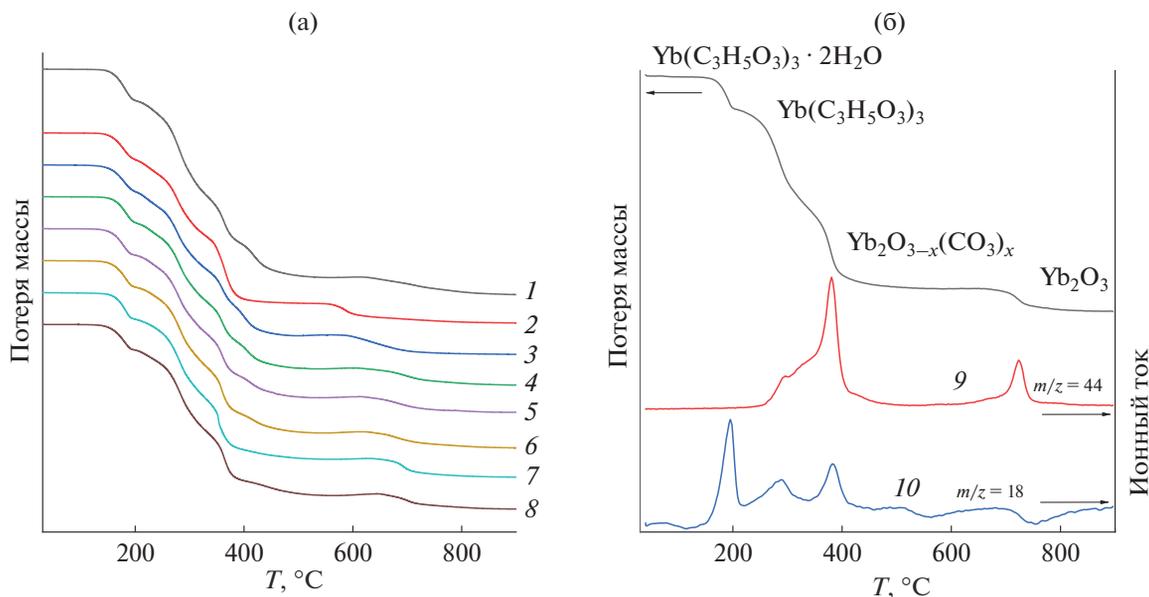


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа (а) для ряда кристаллических лактатов РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Потеря массы для $[\text{Yb}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б) в зависимости от температуры (7) и ионные токи $m/z = 44$ (9) и 18 (10), отвечающие продуктам его термического разложения.

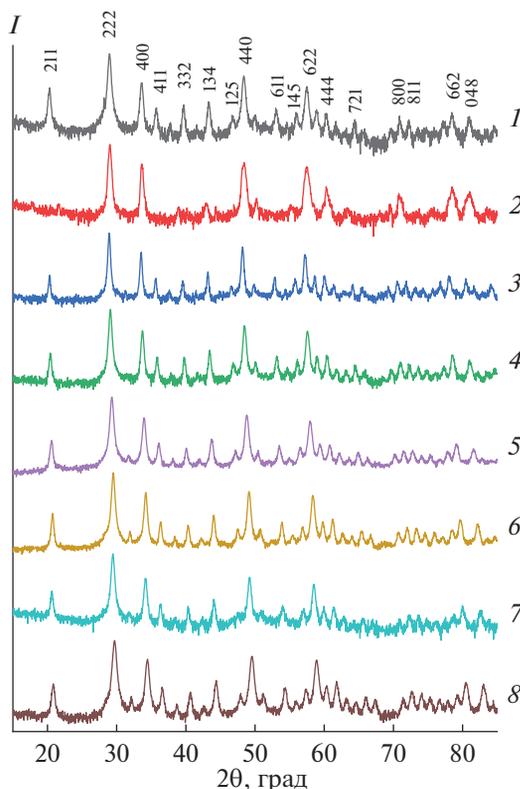


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов, полученных отжигом лактатов РЗЭ на воздухе при 800 °С в течение 2 ч: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Интенсивность приведена в логарифмических координатах.

лучения дисперсных наноматериалов на основе оксидов РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках единого синтетического подхода продемонстрирована возможность получения кристаллических лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$). Показано, что полученные лактаты РЗЭ изоструктурны ранее синтезированному лактату иттрия $[\text{Y}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, что позволило определить параметры элементарных ячеек этих соединений и установить линейную зависимость объема элементарной ячейки лактатов РЗЭ от ионного радиуса лантанида. Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие в структуре кристаллических лактатов РЗЭ координированных лактат-анионов и молекул воды, при этом лактат-анионы координированы как через α -гидроксильную группу, так и монодентатно через карбоксильную группу. В ряду РЗЭ иттриевой подгруппы ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$) происходит уменьшение длины связи $\text{Ln}–\text{O}$ в кристаллических лактатах РЗЭ. На кривых термического разложения кристаллических лактатов РЗЭ можно выделить как минимум четыре стадии. Термическое разложение заканчивается при $\sim 800^\circ\text{C}$ образованием соответствующих оксидов РЗЭ в нанокристаллическом состоянии.

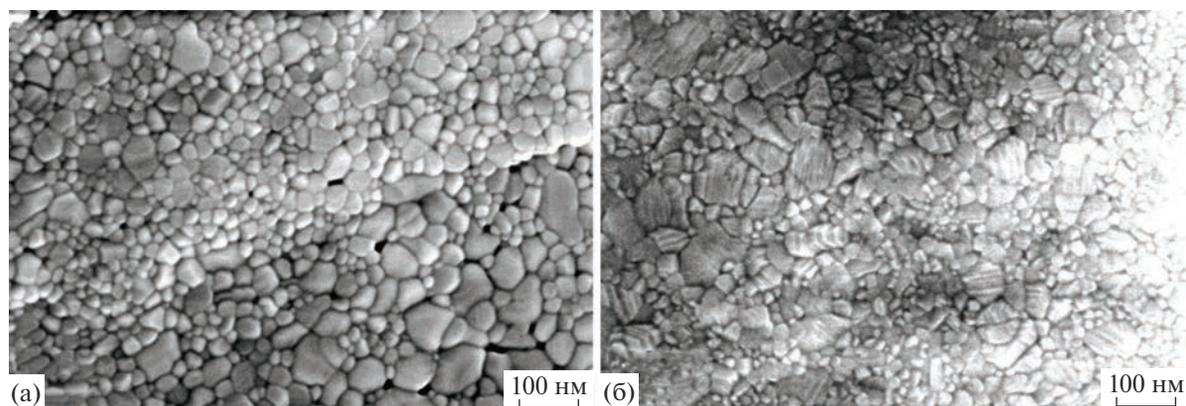


Рис. 7. Микрофотографии продуктов, полученных отжигом при 800°C лактатов РЗЭ: Dy (а) и Er (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-73-00041) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janicki R., Mondry A., Starynowicz P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.001>
2. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 9. P. 539. <https://doi.org/10.1134/S1070328422090056>
3. Shmelev M.A., Voronina Y.K., Gogoleva N.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 4. P. 224. <https://doi.org/10.1134/S1070328422040042>
4. Boskovic C. // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. № 9. P. 2205. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00197>
5. Stock N., Biswas S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 933. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
6. Lu J., Wang R. // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2024>
7. Sun X., Yuan K., Zhang Y. // *J. Rare Earths.* 2020. V. 38. № 8. P. 801. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.012>
8. Zhang H., Ye K., Huang X. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 14. P. 3433. <https://doi.org/10.1039/D1QI00442E>
9. Shmychkov N.V., Orlova A.V., Vlasova K.Y. et al. // *SSRN Electron. J.* 2022. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4303491>
10. Rezende Souza E., Silva I.G.N., Teotonio E.E.S. et al. // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 2. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.004>
11. Li L., Fang Y., Liu S. et al. // *J. Rare Earths.* 2023. V. 41. № 1. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.02.019>
12. Yuan S., Feng L., Wang K. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 37. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
13. Zhao S.-N., Wang G., Poelman D. et al. // *Materials (Basel).* 2018. V. 11. № 4. P. 572. <https://doi.org/10.3390/ma11040572>
14. Wahsner J., Gale E.M., Rodríguez-Rodríguez A. et al. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 2. P. 957. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00363>
15. Chen W.-J., Gu Y.-H., Zhao G.-W. et al. // *Plant Sci.* 2000. V. 152. № 2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(99)00235-6)
16. Nalbandian M., Takeda M. // *Biology (Basel).* 2016. V. 5. № 4. P. 38. <https://doi.org/10.3390/biology5040038>
17. Adeva-Andany M., López-Ojén M., Funcasta-Calderón R. et al. // *Mitochondrion.* 2014. V. 17. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.mito.2014.05.007>
18. Nash K.L., Johnson G., Brigham D. et al. // *Procedia Chem.* 2012. V. 7. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.009>
19. Nash K.L. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.985912>
20. Braley J.C., McAlister D.R., Philip Horwitz E. et al. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013. V. 31. № 2. P. 107. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.735503>
21. Tian G., Martin L.R., Rao L. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 22. P. 10598. <https://doi.org/10.1021/ic101592h>
22. Barkleit A., Kretzschmar J., Tsushima S. et al. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 29. P. 11221. <https://doi.org/10.1039/C4DT00440J>
23. Li Y., Yan P., Hou G. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 723. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.09.015>
24. Qu Z.-R., Ye Q., Zhao H. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2008. V. 14. № 11. P. 3452. <https://doi.org/10.1002/chem.200701449>

25. Ye Q., Fu D.-W., Tian H. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 3. P. 772.
<https://doi.org/10.1021/ic701828w>
26. Yapyntsev A.D., Baranchikov A.E., Churakov A.V. et al. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 48. P. 30195.
<https://doi.org/10.1039/D1RA05923H>
27. Zhang Y., Karatchevtseva I., Kadi F. et al. // *Polyhedron.* 2015. V. 87. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.12.006>
28. Alsayigh M.M., Timco G.A., Borilovic I. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 21. P. 15796.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02249>
29. Powell J.E., Farrell J.L. // Some Observations Regarding Rare-Earth Lactates, Ames, IA (United States), 1962.
<https://doi.org/10.2172/4749791>
30. Gouveia M.A., de Carvalho R.G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. № 3. P. 913.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80432-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80432-3)
31. Choppin G.R., Chopporian J.A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 22. № 1–2. P. 97.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80234-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80234-0)
32. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
33. Wenk H.-R. // *Z. Krist.: Cryst. Mater.* 1981. V. 154. № 1–2. P. 137.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1981.154.1-2.137>
34. Grenthe I., Fermor J.H., Kjekshus A. et al. // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. P. 3721.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.25-3721>
35. Kendin M., Tymbarenko D. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 5. P. 3316.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>
36. Nabar M.A., Barve S.D. // *J. Appl. Crystallogr.* 1984. V. 17. № 1. P. 39.
<https://doi.org/10.1107/S0021889884010979>
37. Jiang Z.-G., Lv Y.-K., Cheng J.-W. et al. // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 185. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.012>
38. Socrates G. // *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 2001.
39. Maiwald M.M., Müller K., Heim K. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 39. P. 17033.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ04291A>
40. Cassanas G., Morssli M., Fabrègue E. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 1991. V. 22. № 7. P. 409.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250220709>
41. Ozga W., Brzyska W. // *J. Therm. Anal.* 1989. V. 35. P. 5.
<https://doi.org/10.1007/BF01914259>
42. Sugita Y., Ouchi A. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. V. 60. № 1. P. 171.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.60.171>
43. Kraka E., Larsson J.A., Cremer D. // *Comput. Spectrosc. Wiley.* 2010. P. 105.
<https://doi.org/10.1002/9783527633272.ch4>
44. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984.
45. Wang X., Molokeev M.S., Zhu Q. et al. // *Chem. - A Eur. J.* 2017. V. 23. № 63. P. 16034.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703282>
46. Langford J.I., Wilson A.J.C. // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. № 2. P. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

УДК 54-386+546.87+548.73+543.421/.424+544.016.2

ИЗОМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОРМЫ ПСЕВДОБИЯДЕРНОГО ДИТИОКАРБАМАТА ВИСМУТА СОСТАВА $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$: ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ЕГО СОЛЬВАТАЦИИ ДМСО, $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

© 2023 г. Е. В. Новикова^а, И. В. Егорова^б, К. Л. Исаковская^{с, д}, А. В. Иванов^{а, *}^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия^бБлаговещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина, 104, Благовещенск, 675000 Россия^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия^дРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Получен гексаметилендитиокарбамат (HmDtc) висмута(III) $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ (I) и его сольватированная диметилсульфоксидом форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). В кристаллической структуре первого соединения отмечается необычное чередование двух несимметричных изомерных псевдобиядерных молекул $[\text{Bi}^{1/1\text{B}}(\text{HmDtc})_3] \cdot [\text{Bi}^{1\text{A}/1\text{C}}(\text{HmDtc})_3]$, каждая из которых включает по два неэквивалентных моноядерных фрагмента, объединенных вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Сольватация комплекса I приводит к структурной унификации изомерных молекул $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ с их последующей самоорганизацией в centrosymmetric псевдодимеры в составе II. Все HmDtc-лиганды координируют S, S'-анизобидентатно, образуя четыре изомерные (в I) или структурно уникальные молекулы $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ (в II), искаженные полиэдры которых могут быть аппроксимированы пентагональной пирамидой или октаэдром. Сольватные молекулы ДМСО удерживаются в структуре II водородными связями $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$. Анализ энергодисперсионных спектров позволил идентифицировать полученное при термоллизе комплексов остаточное вещество как Bi_2S_3 с примесью Bi^0 .

Ключевые слова: соединения висмута(III), диалкилдитиокарбаматные комплексы, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные взаимодействия, термическое поведение

DOI: 10.31857/S0044457X23600548, EDN: NLZMXC

ВВЕДЕНИЕ

С дитиокарбаматными лигандами (Dtc) висмут(III) образует комплексы состава $[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$, которые обнаруживают ряд практически значимых свойств, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров при получении пленочных и нанокристаллических материалов на основе Bi_2S_3 (Bi_2O_3) [1–6], а также в медицине вследствие их антибактериального (и фунгицидного), противовоспалительного, противоопухолевого и антипролиферативного действия [4, 5, 7–13].

К настоящему времени получено и структурно охарактеризовано значительное число диалкил(алкилен)дитиокарбаматов висмута(III) – $[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$, для которых в кристаллическом состоянии отмечается самоорганизация биядерных образований за счет парных вторичных взаимодействий $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [1–5, 9, 10, 14–16]. (Хотя известно, по крайней мере, одно соединение, в котором объединение моно-

мерных структурных фрагментов осуществляется за счет единственной вторичной связи $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [17]). Наиболее типичны centrosymmetric димерные молекулы $[\text{Bi}_2(\text{Dtc})_6]$, которые включают структурно-эквивалентные моноядерные фрагменты, связанные равноценными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Однако в ряде случаев отмечается асимметрия биядерных образований как за счет неэквивалентности мономерных структурных фрагментов, так и за счет участвующих в их связывании вторичных связей $\text{Bi} \cdots \text{S}$ [3, 18–20]. Более того, структурная организация дитиокарбаматов висмута может существенно усложняться присутствием в кристаллической структуре нескольких неэквивалентных моноядерных молекул. Так, например, в построении кристаллической структуры $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_3]$ одновременно участвуют шесть неэквивалентных моноядерных молекул (A, B, C, D, E и F), которые формируют четыре вида би-

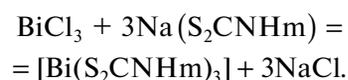
ядерных образований: два однородных centrosимметричных (А–А и Е–Е) и два нецентросимметричных (В–С и D–F) в соотношении 1 : 1 : 2 : 2 [18]. Дитиокарбаматы висмута также склонны к образованию кристаллических модификаций. Для дибутилдитиокарбаматного комплекса известны три кристаллические модификации, одна из которых представлена двумя нецентросимметричными биядерными молекулами [19], тогда как каждая из двух других построена из centrosимметричных молекул [9, 19].

В продолжение исследований дитиокарбаматов висмута [18–20] в настоящей работе получен и детально охарактеризован методами ИК-спектроскопии, РСА и синхронного термического анализа (СТА) сложноорганизованный в структурном отношении комплекс состава $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ (I), а также его сольватированная форма $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). Кристаллическая структура первого включает четыре изомерные молекулы $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$, попарно объединенные межмолекулярными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$ с формированием двух неэквивалентных асимметричных псевдодимеров $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6]$, которые соотносятся как конформеры. Для сольватированной формы II также характерна самоорганизация псевдобиядерной молекулы $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, которая, в отличие от I, centrosимметрична. Проанализирован характер структурной реорганизации комплекса I при его сольватации ДМСО с формированием соединения II. Исследование термического поведения I и II методом СТА в атмосфере аргона позволило выявить области их термической устойчивости, а также после проведения термолиза получить остаточное вещество. Последнее, по данным рентгеноэлектронной спектроскопии, в обоих случаях представляет собой микрокристаллический Bi_2S_3 с включением частиц восстановленного висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение *N,N*-гексаметилендитиокарбамата натрия $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили по стандартной методике взаимодействием гексаметиленмина (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [21]. Гидрат хлорида висмута(III) получали стандартным методом растворения металлического висмута в царской водке с последующим упариванием раствора.

Синтез I, II. Трис(*N,N*-гексаметилендитиокарбамато-*S,S'*)висмут(III) $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (I) получали взаимодействием растворов 45.5 мг (0.137 ммоль) $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 95.6 мг (0.410 ммоль) дигидрата гексаметилендитиокарбамата натрия в смеси (в объемном соотношении 1 : 1; 10 мл) ацетона (Вектон) и хлористого метилена (Вектон):



Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, после чего образовавшийся осадок оставляли для созревания в маточном растворе на сутки при комнатной температуре. Затем в раствор для повышения растворимости комплекса добавляли 0.5 мл диметилсульфоксида (Экос-1) и нагревали ($\sim 50^\circ\text{C}$) до полного растворения желтого осадка целевого продукта; осадок хлорида натрия отделяли фильтрованием раствора. Оранжевые призматические кристаллы псевдобиядерного комплекса $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ (I) получали медленным испарением органических растворителей при комнатной температуре. Выход составил 84%, $T_{\text{пл}} = 176\text{--}178^\circ\text{C}$.

Псевдобиядерную сольватированную форму комплекса состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II) получали осаждением Bi^{3+} из водной фазы анионами HmNCS_2^- . Использовали водные растворы 66.3 мг (0.137 ммоль) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и 95.6 мг (0.410 ммоль) $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся осадок желтого цвета отфильтровывали, промывали 5 мл дистиллированной воды и сушили на фильтре при комнатной температуре. Затем порошок растворяли в 10 мл диметилсульфоксида; при кристаллизации из этого раствора получены прозрачные желтые призмы II. Выход 86%, $T_{\text{пл}} = 174\text{--}176^\circ\text{C}$.

ИК-спектр I (KBr; ν , cm^{-1}): 2920 о.с, 2850 с, 1489 о.с, 1473 сл, 1446 ср, 1417 о.с, 1365 ср, 1350 ср, 1286 сл, 1264 о.с, 1194 с, 1162 с, 1094 ср, 1056 сл, 1047 сл, 1003 сл, 994 сл, 975 ср, 953 ср, 902 ср, 858 сл, 848 сл, 821 сл, 742 ср, 620 ср, 568 сл, 491 сл.

| | C | H | N |
|---|--------|-------|-------|
| Найдено, %: | 34.33; | 4.88; | 5.96. |
| Для $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{S}_6\text{Bi}$ (I) | | | |
| вычислено, %: | 34.46; | 4.96; | 5.74. |

ИК-спектр II (KBr; ν , cm^{-1}): 2926 с.ш, 2851 с, 1489 с, 1470 ср, 1444 ср, 1419 о.с, 1366 ср, 1348 ср, 1288 сл, 1264 с, 1195 с, 1162 с, 1103 о.сл, 1094 сл, 1064 с, 1055 сл, 1015 сл, 998 сл, 973 ср, 952 ср, 905 ср, 873 сл, 846 сл, 822 сл, 744 сл, 688 сл, 662 сл, 616 ср, 571 о.сл, 565 сл, 511 сл, 475 сл.

| | C | H | N |
|---|--------|-------|-------|
| Найдено, %: | 34.04; | 5.28; | 5.42. |
| Для $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OS}_7\text{Bi}$ (II) | | | |
| вычислено, %: | 34.10; | 5.23; | 5.19. |

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразо-

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

| Параметр | I | II |
|--|--|---|
| Брутто-формула | C ₂₁ H ₃₆ N ₃ S ₆ Bi | C ₂₃ H ₄₂ N ₃ OS ₇ Bi |
| <i>M</i> | 731.87 | 809.99 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр. гр. | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>Z</i> | 16 | 4 |
| <i>a</i> , Å | 10.8007(2) | 10.2610(2) |
| <i>b</i> , Å | 40.0591(7) | 16.5315(3) |
| <i>c</i> , Å | 25.4536(5) | 18.6682(3) |
| α , град | 90 | 90 |
| β , град | 101.8920(10) | 105.3250(10) |
| γ , град | 90 | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 10776.6(3) | 3054.08(10) |
| $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³ | 1.804 | 1.762 |
| μ , мм ⁻¹ | 7.025 | 6.274 |
| <i>F</i> (000) | 5792 | 1616 |
| Размер кристалла, мм ³ | 0.16 × 0.15 × 0.08 | 0.18 × 0.17 × 0.14 |
| Область сбора данных по θ , град | 1.712–25.997 | 2.262–27.994 |
| Интервалы индексов отражений | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -49 ≤ <i>k</i> ≤ 48, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 23 |
| Измерено отражений | 114608 | 37765 |
| Независимых отражений (<i>R</i> _{int}) | 21198 | 7366 |
| Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) | 18100 | 6737 |
| Переменных уточнения | 1121 | 318 |
| GOOF | 1.024 | 1.045 |
| <i>R</i> -факторы по $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | <i>R</i> ₁ = 0.0261, <i>wR</i> ₂ = 0.0508 | <i>R</i> ₁ = 0.0183, <i>wR</i> ₂ = 0.0379 |
| <i>R</i> -факторы по всем отражениям | <i>R</i> ₁ = 0.0355, <i>wR</i> ₂ = 0.0537 | <i>R</i> ₁ = 0.0218, <i>wR</i> ₂ = 0.0389 |
| Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³ | -1.085/1.466 | -0.650/0.501 |

ванием ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при комнатной температуре (программное обеспечение FSрес, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО “Мониторинг”, Россия).

РСА призматических монокристаллов I и II проводили при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Quest (CMOS-детектор, MoK α , λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [22] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [23] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных дан-

ных (CCDC № 2241278 (I) и 2241277 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I, II в атмосфере аргона изучали методом СТА, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор STA 449C Jupiter (Netzsch), исследуемые образцы помещали в корундовые тигли под крышкой с отверстием, которое обеспечивало давление паров в процессе термолиты 1 атм. Скорость нагрева исследуемых образцов до 700°C составляла 5 град/мин. Масса навесок 3.910–6.071 мг (I), 3.122–5.723 мг (II). Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При записи кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.

Таблица 2. Длины связей (d , Å), валентные (ω , град) и торсионные (ϕ , град) углы в структурах I и II

| Связь | d , Å | Связь | d , Å |
|------------------|-----------------|------------------|---------------|
| I | | | |
| Bi(1)–S(1) | 2.9357(10) | Bi(1C)–S(1C) | 2.8984(11) |
| Bi(1)–S(2) | 2.6017(10) | Bi(1C)–S(2C) | 2.8833(10) |
| Bi(1)–S(3) | 2.9750(10) | Bi(1C)–S(3C) | 2.8556(10) |
| Bi(1)–S(4) | 2.8391(10) | Bi(1C)–S(4C) | 2.6256(10) |
| Bi(1)–S(5) | 2.7107(10) | Bi(1C)–S(5C) | 2.8250(11) |
| Bi(1)–S(6) | 2.8632(10) | Bi(1C)–S(6C) | 2.7565(10) |
| Bi(1A)–S(1A) | 2.8803(10) | N(1)–C(1) | 1.331(5) |
| Bi(1A)–S(2A) | 2.7768(10) | N(2)–C(8) | 1.323(5) |
| Bi(1A)–S(3A) | 2.8145(11) | N(3)–C(15) | 1.334(5) |
| Bi(1A)–S(4A) | 2.9058(10) | N(1A)–C(1A) | 1.338(5) |
| Bi(1A)–S(5A) | 2.8704(11) | N(2A)–C(8A) | 1.326(5) |
| Bi(1A)–S(6A) | 2.6279(10) | N(3A)–C(15A) | 1.332(5) |
| Bi(1B)–S(1B) | 2.7924(10) | N(1B)–C(1B) | 1.330(5) |
| Bi(1B)–S(2B) | 2.7977(11) | N(2B)–C(8B) | 1.316(5) |
| Bi(1B)–S(3B) | 2.8485(11) | N(3B)–C(15B) | 1.310(5) |
| Bi(1B)–S(4B) | 2.6478(11) | N(1C)–C(1C) | 1.328(5) |
| Bi(1B)–S(5B) | 2.7960(11) | N(2C)–C(8C) | 1.325(5) |
| Bi(1B)–S(6B) | 3.0201(11) | N(3C)–C(15C) | 1.322(5) |
| II | | | |
| Bi(1)–S(1) | 2.8844(6) | N(1)–C(1) | 1.327(3) |
| Bi(1)–S(2) | 2.8602(6) | N(2)–C(8) | 1.328(3) |
| Bi(1)–S(3) | 2.8307(5) | N(3)–C(15) | 1.325(3) |
| Bi(1)–S(4) | 2.7929(6) | S(1S)–O(1S) | 1.495(2) |
| Bi(1)–S(5) | 2.6077(5) | S(1S)–C(1S) | 1.796(3) |
| Bi(1)–S(6) | 2.8194(5) | S(1S)–C(2S) | 1.777(3) |
| Угол | ω , град | Угол | ϕ , град |
| I | | | |
| S(1)Bi(1)S(2) | 64.92(3) | S(1)C(1)S(2) | 120.0(2) |
| S(3)Bi(1)S(4) | 61.14(3) | S(3)C(8)S(4) | 117.7(2) |
| S(5)Bi(1)S(6) | 64.39(3) | S(5)C(15)S(6) | 119.4(2) |
| S(1A)Bi(1A)S(2A) | 63.24(3) | S(1A)C(1A)S(2A) | 119.0(2) |
| S(3A)Bi(1A)S(4A) | 62.62(3) | S(3A)C(8A)S(4A) | 118.5(2) |
| S(5A)Bi(1A)S(6A) | 65.06(3) | S(5A)C(15A)S(6A) | 118.7(2) |
| S(1B)Bi(1B)S(2B) | 64.38(3) | S(1B)C(1B)S(2B) | 119.1(2) |
| S(3B)Bi(1B)S(4B) | 65.34(3) | S(3B)C(8B)S(4B) | 118.7(2) |
| S(5B)Bi(1B)S(6B) | 61.66(3) | S(5B)C(15B)S(6B) | 118.8(2) |
| S(1C)Bi(1C)S(2C) | 61.97(3) | S(1C)C(1C)S(2C) | 119.0(2) |
| S(3C)Bi(1C)S(4C) | 65.73(3) | S(3C)C(8C)S(4C) | 119.9(2) |
| S(5C)Bi(1C)S(6C) | 64.52(3) | S(5C)C(15C)S(6C) | 119.1(2) |
| II | | | |
| S(1)Bi(1)S(2) | 62.253(15) | S(5)C(15)S(6) | 119.15(12) |
| S(3)Bi(1)S(4) | 63.849(16) | O(1S)S(1S)C(1S) | 106.23(13) |
| S(5)Bi(1)S(6) | 66.442(16) | O(1S)S(1S)C(2S) | 106.25(13) |
| S(1)C(1)S(2) | 118.01(13) | C(2S)S(1S)C(1S) | 96.80(13) |
| S(3)C(8)S(4) | 118.73(13) | | |

Таблица 3. Основные частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах I, II

| Соединение | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ | $\nu_s(\text{CH}_2)$ | $\delta_s(\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{C}-\text{N})$ | $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ | $\nu_s(\text{CS}_2)$ |
|------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| I | 2920 | 2850 | 1473 | 1162 | 1489 | 1047 | 975 |
| II | 2919 | 2851 | 1470 | 1162 | 1489 | 1055 | 973 |
| ДМСО | | | | | | | |
| | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ | | $\nu(\text{S}=\text{O})$ | | $\nu_{as}(\text{C}-\text{S})$ | | $\nu_s(\text{C}-\text{S})$ |
| | 2926 | | 1064 | | 688 | | 662 |

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образующегося в результате термолитического разложения, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LV JEOL (Япония) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры полученных соединений ожидаемо включают характеристические полосы, отвечающие валентным колебаниям связей C–N [21], –C(S)S– [15], N–CH₂ [24, 25]¹ и C–H [26] в HmDtc-лигандах, положение которых в спектрах I и II весьма близко (табл. 3). Для наиболее характерных интенсивных полос поглощения в области частично двойной связи C=N Dtc-групп они даже совпадают: $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1489 см^{-1} . Поэтому основные различия в экспериментальных ИК-спектрах I и II определяются присутствием в структуре последнего внешнесферных сольватных молекул ДМСО, которые представлены целым рядом полос поглощения [29]. Наиболее интенсивная полоса при 1064 см^{-1} отражает валентные колебания связи S=O; незначительное изменение частоты $\nu(\text{S}=\text{O})$ в сравнении с индивидуальным ДМСО² (1047 см^{-1}) указывает на отсутствие значимого взаимодействия молекул растворителя с комплексообразователем [31]. Слабые полосы при 688 и 662 см^{-1} относятся к асимметричным ν_{as} и симметричным ν_s валентным колебаниям связей C–S соответственно, а полоса поглощения при 2926 см^{-1} обусловлена асимметричными валентными колебаниями метильных групп, при этом полосы $\nu_s(\text{CH}_3)$, вероятно, накладываются на полосы $\nu_s(\text{C}-\text{S})$ от гексаметиленовых циклов

HmDtc-лигандов и поэтому в ИК-спектре не различимы.

Структурная организация кристаллических комплексов висмута была установлена прямым методом PCA. В состав элементарной ячейки I/II входят 16/4 формульных единиц $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]/[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (табл. 1, рис. 1, 2). Однако в первом случае комплекс представлен четырьмя структурно-неэквивалентными молекулами $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (1 : 1 : 1 : 1), соответствующие геометрические параметры которых достоверно различаются (табл. 2, рис. 3а, 3б), что позволяет классифицировать их как конформеры, тогда как соответствующая молекула в сольватированной форме II структурно уникальна (табл. 2, рис. 3в, 3г). В каждой из обсуждаемых молекул комплексообразователь S, S'-бидентатно координирует по три неэквивалентных HmDtc-лиганда. Характер координации варьируется от выражено анзобидентатного до практически изобидентатного при длине связей Bi–S, лежащих в диапазоне 2.6017–3.0201 Å (табл. 2). Как и ожидалось из данных ИК-спектроскопии, в HmDtc-лигандах значительно меньшая длина связей N–C(S)S (1.310–1.338 Å (I)/1.325–1.328 Å (II)) по сравнению со связями N–CH₂ (1.460–1.498 Å (I)/1.472–1.477 Å (II)) прямо указывает на существенный вклад двоевязанности в формально ординарные связи N–C(S)S. По этой же причине структурные фрагменты C₂NCS₂ практически плоские: отклонения торсионных углов CNCS от 0° или 180° составляют 0.0°–12.8°/0.3°–8.4°. Во всех лигандах семичленные гетероциклы –N(CH₂)₆ могут быть аппроксимированы конформацией “скошенного кресла” [32, 33].

В результате связывания HmDtc-лигандов формируются четырехчленные металлоциклы $[\text{BiS}_2\text{C}]$, геометрия которых в структуре I изменяется от почти плоской до конформации “бабочка”, торсионные углы BiSSC/SBiCS лежат в диапазоне 0.8°–33.1°/0.7°–28.2°. Значения обсуждаемых углов в металлоциклах структуры II (0.2°–9.5°/0°–8.2°) указывают на значительно меньшее отклонение атомов от копланарной конфигурации.

¹ Положение полос поглощения N–CH₂-групп было выявлено в результате сравнительного анализа ИК-спектров комплексов I и II, а также гексаметиленмина C₆H₁₂NH [27] и циклогептана C₇H₁₄ [28].

² Для регистрации ИК-спектра ДМСО ($\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2997, $\nu_s(\text{CH}_3)$ 2913, $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1047, $\nu_{as}(\text{C}-\text{S})$ 702, $\nu_s(\text{C}-\text{S})$ 670 см^{-1}) использовали метод жидкой пленки [30].

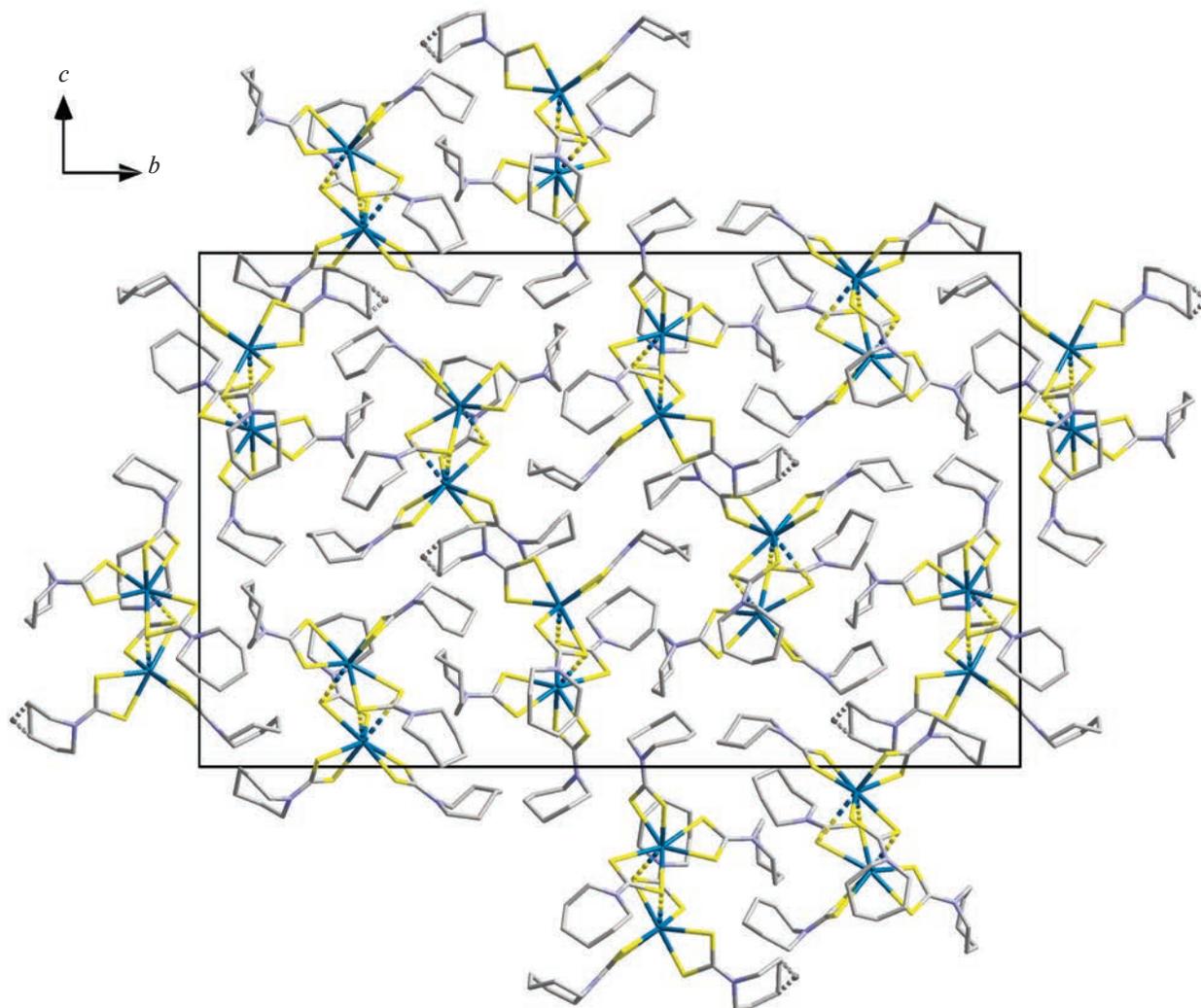


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I на плоскость *bc*. Пунктиром показаны межмолекулярные вторичные взаимодействия $\text{Bi} \cdots \text{S}$, а также связи с атомами углерода C(10B) и C(12B) минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.752(8) и 0.248(8).

При рассмотрении геометрии каждой из комплексных молекул $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ (рис. 3а, 3в), которые можно представить трилистником, важной представляется взаимная пространственная ориентация трех его сегментов (металлоциклов). Во всех обсуждаемых молекулах, кроме молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$, углы между среднеквадратичными плоскостями верхнего и боковых сегментов близки к 90° (82.19° – 93.48°), а между плоскостями боковых сегментов – к 180° (167.41° – 173.90°). Для молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$ углы между сегментами близки к прямому (98.29° , 81.56° и 92.81°). Отсюда можно сделать вывод, что координационные полиэдры висмута могут быть аппроксимированы искаженной пентагональной пирамидой с различной степенью искажения или искажен-

ным октаэдром в случае молекулы с атомом $\text{Bi}(1\text{B})$ (рис. 3б, 3г).

Последующая структурная самоорганизация комплексов обусловлена кратным числом вторичных связей $\text{Bi} \cdots \text{S}^3$ между моноядерными молекулами $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$. В структуре I попарное объединение четырех таких изомерных молекул приводит к формированию двух нецентросимметричных псевдодимеров состава $[\text{Bi}^{1/\text{I}}\text{B}(\text{HmDtc})_3 \cdots \text{Bi}^{1\text{A}/1\text{C}}(\text{HmDtc})_3]$ – димеры А/В (рис. 4). В обсуждаемых биядерных образованиях неэквивалентные моноядерные фрагменты асимметрично

³ Концепция вторичных связей была предложена для характеристики взаимодействий между атомами, находящимися на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [34].

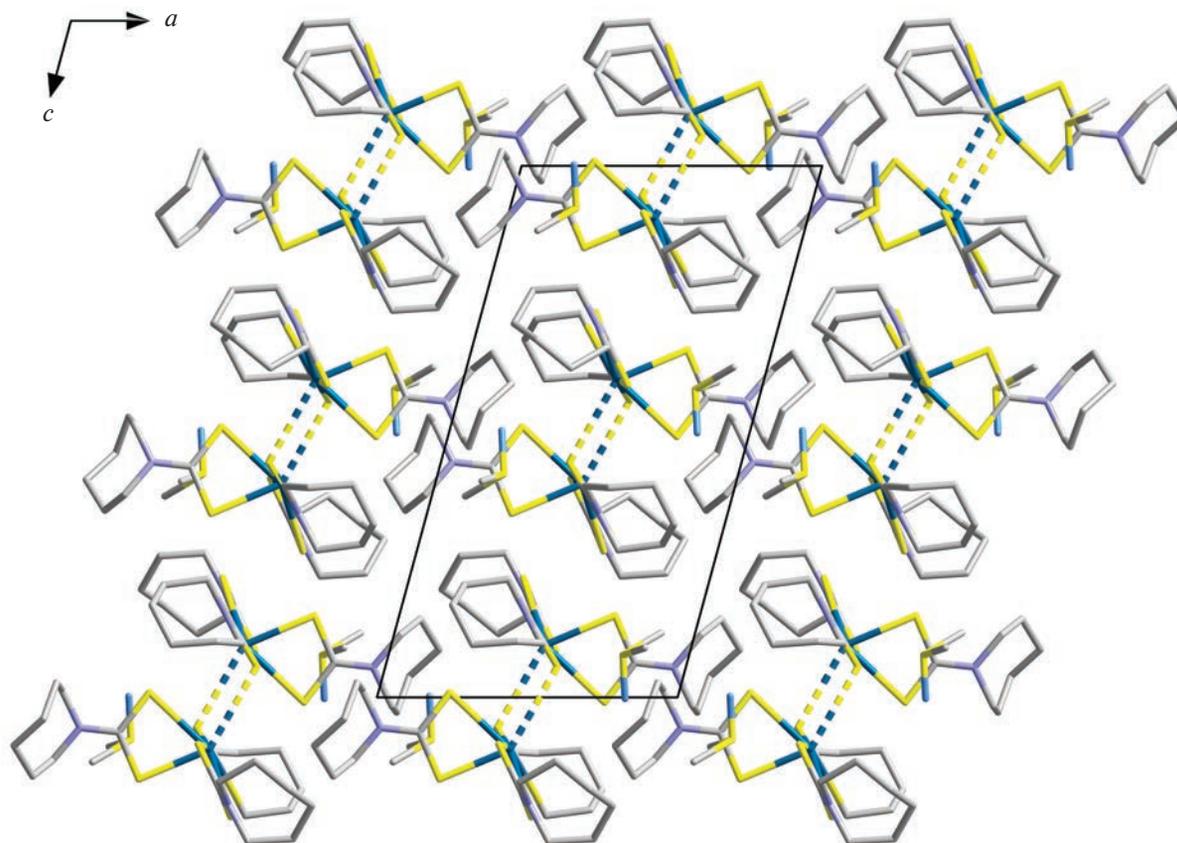


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость ac . Пунктиром показаны внутримолекулярные взаимодействия $\text{Bi}\cdots\text{S}$.

связаны неравноценными вторичными связями $\text{Bi}\cdots\text{S}$. Так, в димере В (межатомное расстояние $\text{Bi}(1\text{B})\cdots\text{Bi}(1\text{C})$ 4.0863(7) Å) каждый из атомов висмута образует дополнительную межмолекулярную вторичную связь с атомом серы в соседнем моноядерном фрагменте: $\text{Bi}(1\text{B})\cdots\text{S}(1\text{C})$ 3.4038(10) Å и $\text{Bi}(1\text{C})\cdots\text{S}(6\text{B})$ 3.1908(10) Å (рис. 4б). Димер А (межатомное расстояние $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1\text{A})$ 4.1608(6) Å) обнаруживает более сложный характер связывания, при котором один из атомов металла участвует во вторичных взаимодействиях с двумя атомами серы: $\text{Bi}(1\text{A})\cdots\text{S}(3)$ 3.2987(11) Å и $\text{Bi}(1\text{A})\cdots\text{S}(4)$ 3.4697(10) Å, тогда как второй образует одну наиболее прочную межмолекулярную вторичную связь $\text{Bi}(1)\cdots\text{S}(4\text{A})$ 3.1805(10) Å (рис. 4а). Таким образом, характер выявленных структурных различий между псевдодимерами А и В, чередование которых отмечается в кристаллической структуре I, позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

В сольватированной форме комплекса II псевдодобиядерная молекула $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ включает эквивалентные моноядерные фрагменты, объеди-

ненные парными вторичными связями $\text{Bi}(1)\cdots\text{S}(1)^{\text{a}}$ и $\text{Bi}(1)^{\text{a}}\cdots\text{S}(1)$ 3.2604(7) Å (рис. 5). Нужно отметить, что длина любой из обсуждаемых здесь вторичных связей $\text{Bi}\cdots\text{S}$ существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута⁴ и серы (1.80 Å [39]). При этом межатомное расстояние $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1)^{\text{a}}$ 4.7879(5) Å в centrosymmetric димере II значительно превышает соответствующие характеристики в изомерных димерах А и В. В структуре II сольватные молекулы ДМСО, попарно объединенные симметричными водородными связями $\text{C}(2\text{S})^{\text{b}}\cdots\text{H}(2\text{SA})^{\text{b}}\cdots\text{O}(1\text{S})$, удерживаются водородными связями $\text{C}(13)\cdots\text{H}(13\text{A})\cdots\text{O}(1\text{S})$, образуемыми с комплексом (табл. 4).

Таким образом, сольватация комплекса I ДМСО сопровождается структурной унификацией его изомерных моноядерных молекул $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]$ с построением единственного centrosymmetric псевдодимера. Следует отметить, что ранее описан-

⁴ Значения ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута, приведенные в различных литературных источниках: 2.3 [35], 2.07 [36], 2.38 [37] и 2.54 Å [38], существенно различаются.

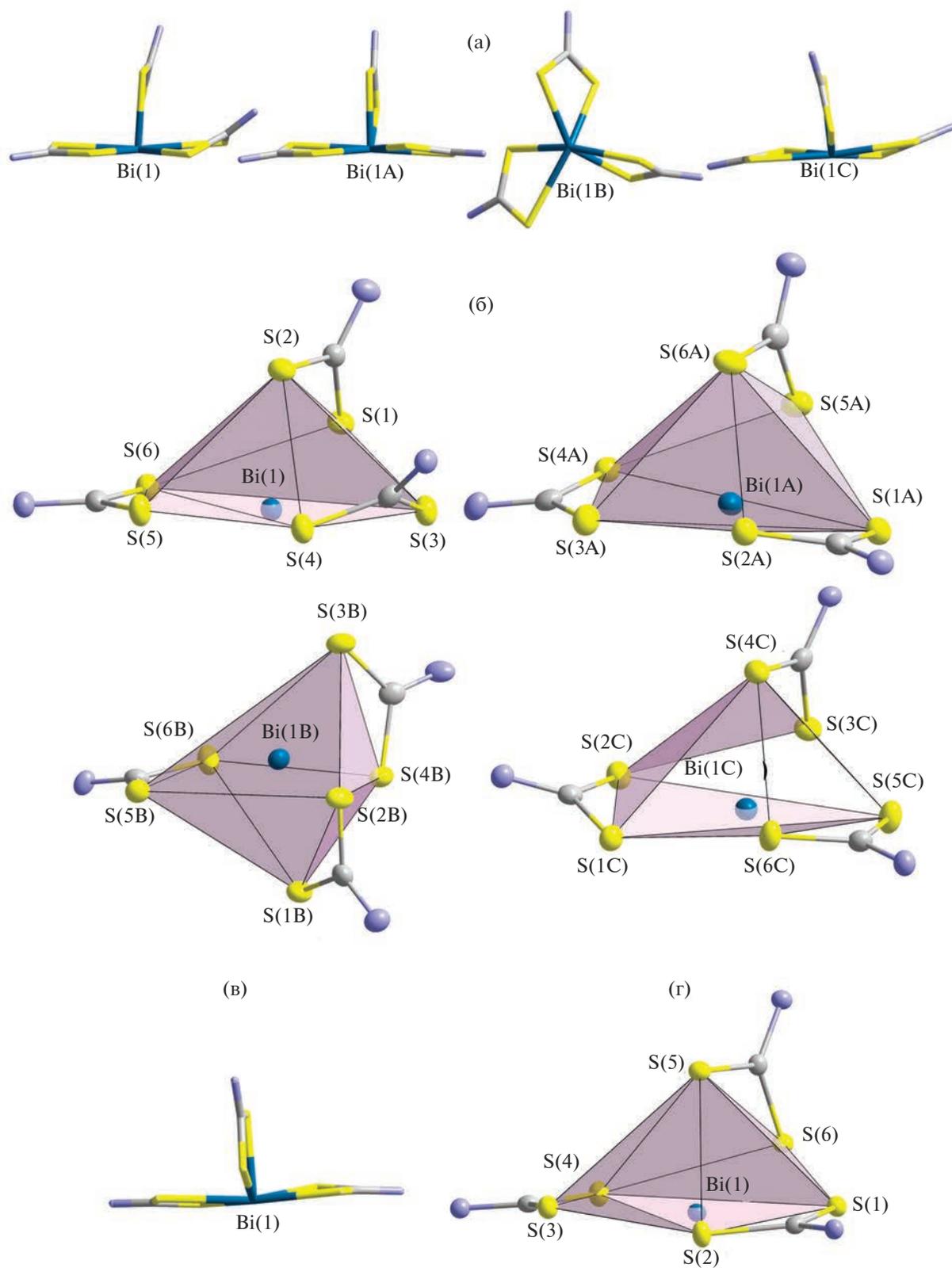


Рис. 3. Взаимная пространственная ориентация металлоциклов $[\text{BiS}_2\text{C}]$ (а, в) и полиэдры (б, г) изомерных молекул $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_3]$ с атомами Bi(1), Bi(1A), Bi(1B) и Bi(1C) в I (а, б) и с атомом Bi(1) в II (в, г).

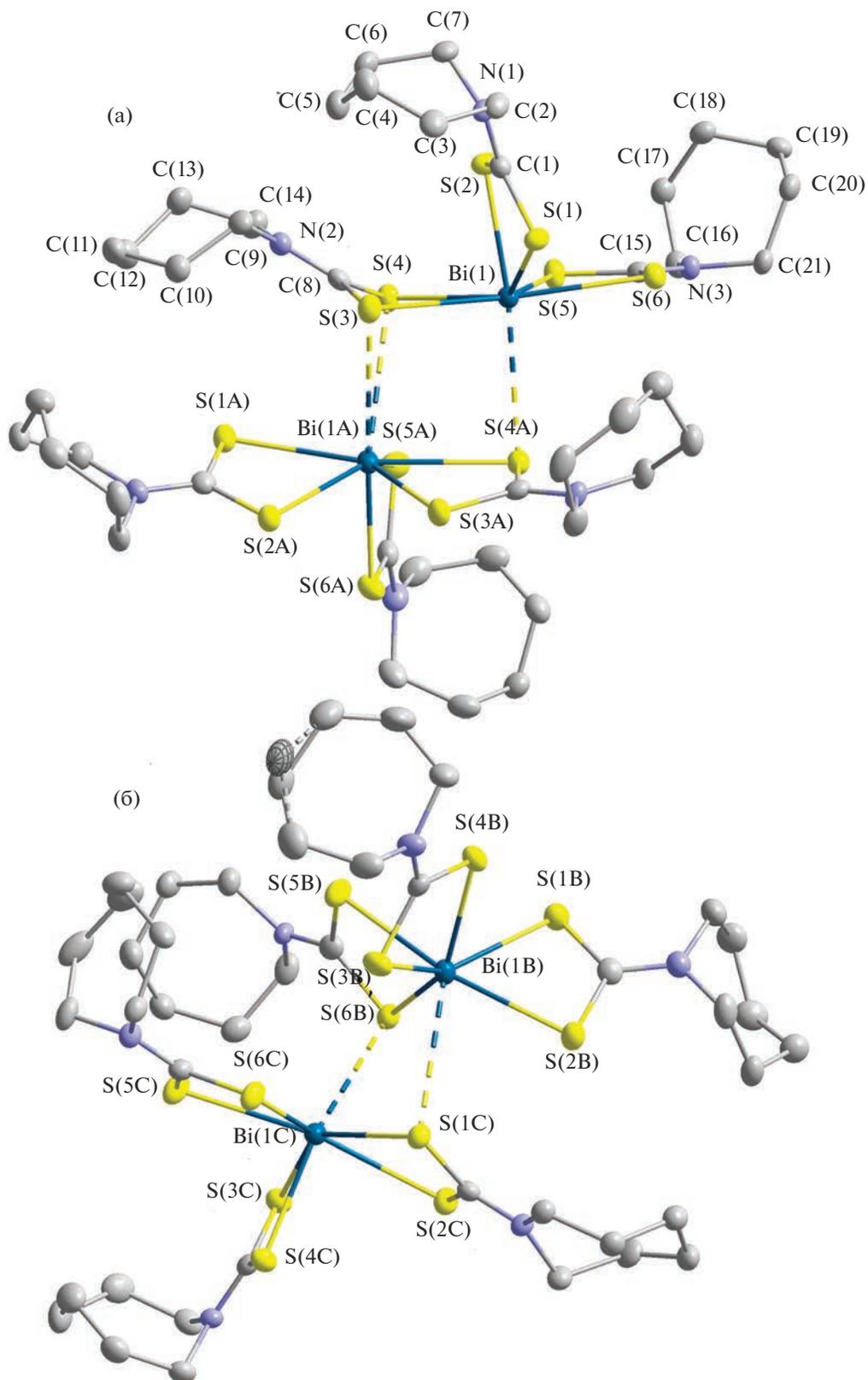


Рис. 4. Молекулярные структуры изомерных псевдодимеров состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$ комплекса I: А (а) и В (б). Пунктиром показаны внутридимерные вторичные взаимодействия $\text{Bi}\cdots\text{S}$, а также связи атомов углерода $\text{C}(10\text{B})$ и $\text{C}(12\text{B})$ минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.752(8) и 0.248(8). Эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены.

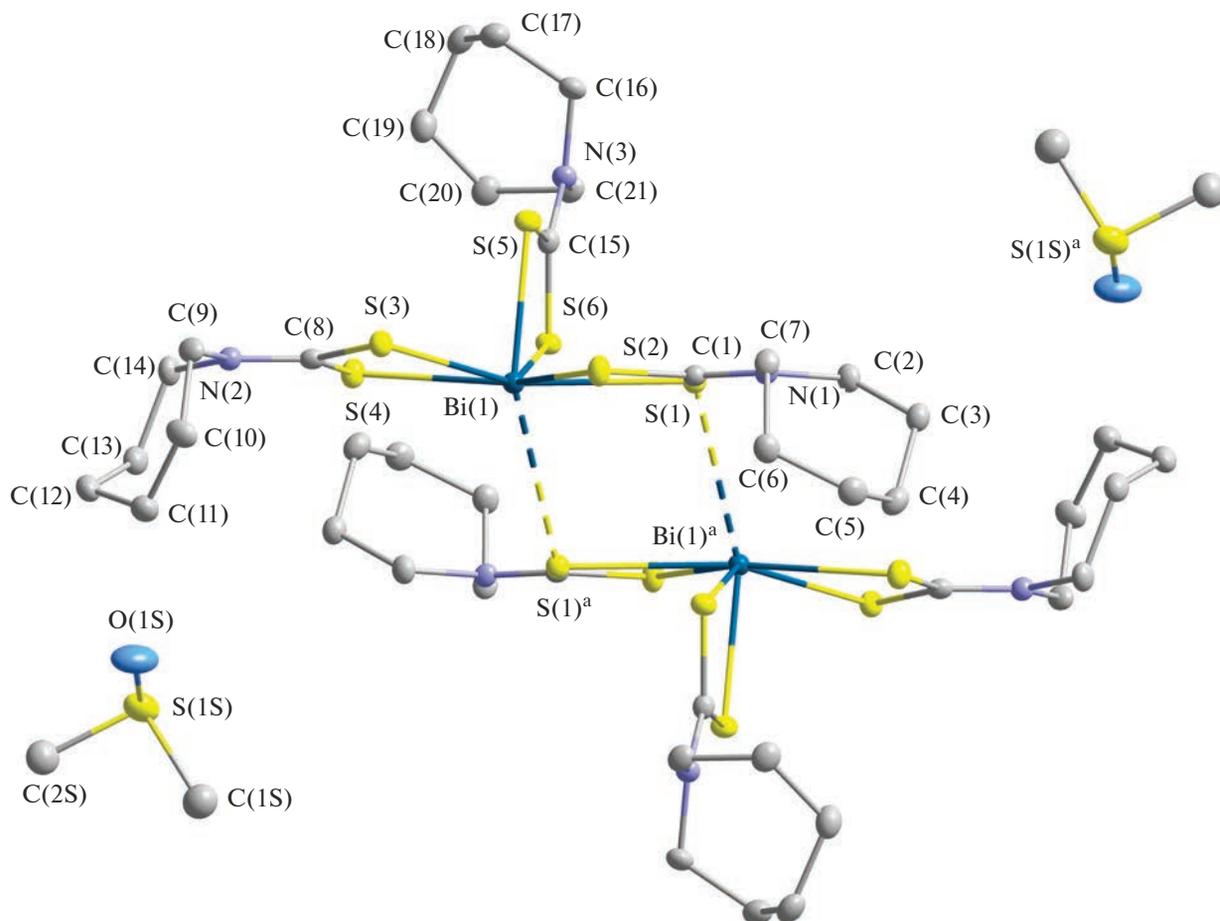


Рис. 5. Молекулярная структура сольватированной ДМСО формы комплекса II. Пунктиром показаны вторичные взаимодействия Bi...S в центросимметричном псевдодимере $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6]$. Эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены.

ная сольватированная хлороформом форма псевдодимерного комплекса $[\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{Cl}$ характеризуется весьма сходным строением (расстояние $\text{Bi} \cdots \text{Bi}$ 4.7222 Å) [14].

При изучении термического поведения комплексов в атмосфере аргона использовали метод СТА, а именно совместную регистрацию кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме программируемого повышения температуры (рис. 6, 7). Соеди-

нения I/II термически устойчивы до $\sim 250/90^\circ\text{C}$. Для соединений I и II ход кривых ТГ и ДСК довольно близок. Различие проявляется в низкотемпературной области обеих кривых сольватированного комплекса (рис. 7), что объясняется десольватацией образца с повышением температуры. В диапазоне $91\text{--}121^\circ\text{C}$ кривая ТГ (рис. 7а) фиксирует степень потери массы ДМСО в 8.01%, которую на кривой ДСК (рис. 7б) отражает соответствующий уширенный эндоэффект при 102.0°C

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в структуре II

| Контакт D–X...A | Расстояние, Å | | | $\angle\text{D–X...A}$, град |
|--|---------------|-------|----------|-------------------------------|
| | D–X | X...A | D...A | |
| C(2S) ^b –H(2SA) ^b ...O(1S) | 0.98 | 2.47 | 3.413(3) | 162 |
| C(13)–H(13A)···O(1S) | 1.00 | 2.66 | 3.183(3) | 113 |

Симметрическое преобразование: ^b 1 – x, –y, 1 – z.

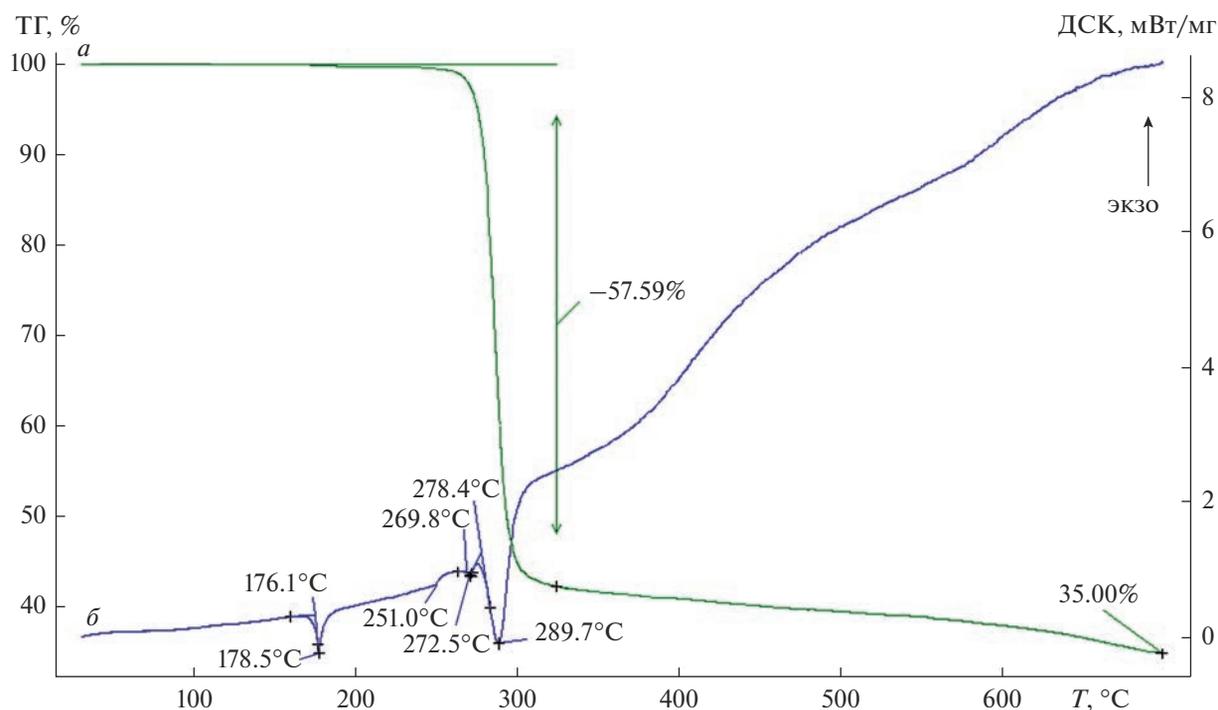


Рис. 6. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса I.

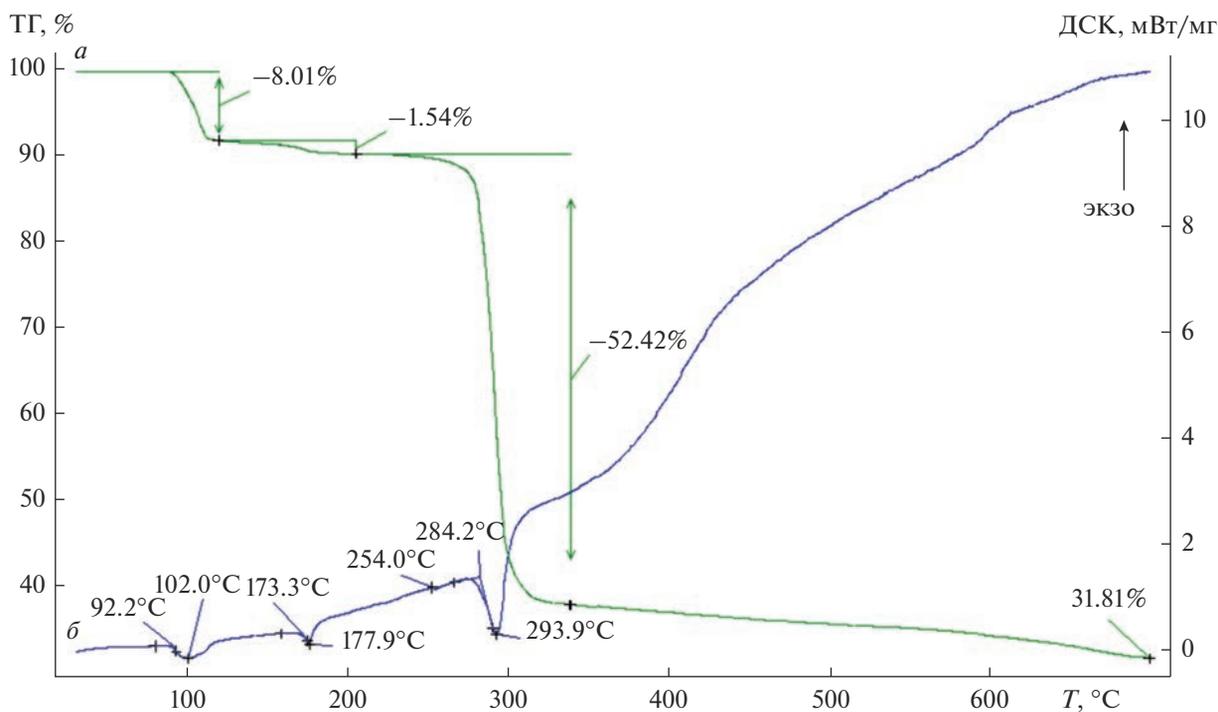


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса II.

(экстраполированная t процесса 92.2°C). Кроме того, с ростом температуры (примерно в области плавления образца) на кривой ТГ проявляется еще один участок небольшой потери массы в

1.54%. Таким образом, суммарная потеря массы в низкотемпературной области составляет 9.55%, что хорошо согласуется с расчетным значением массы ДМСО (9.65%). При этом важно отметить, что для

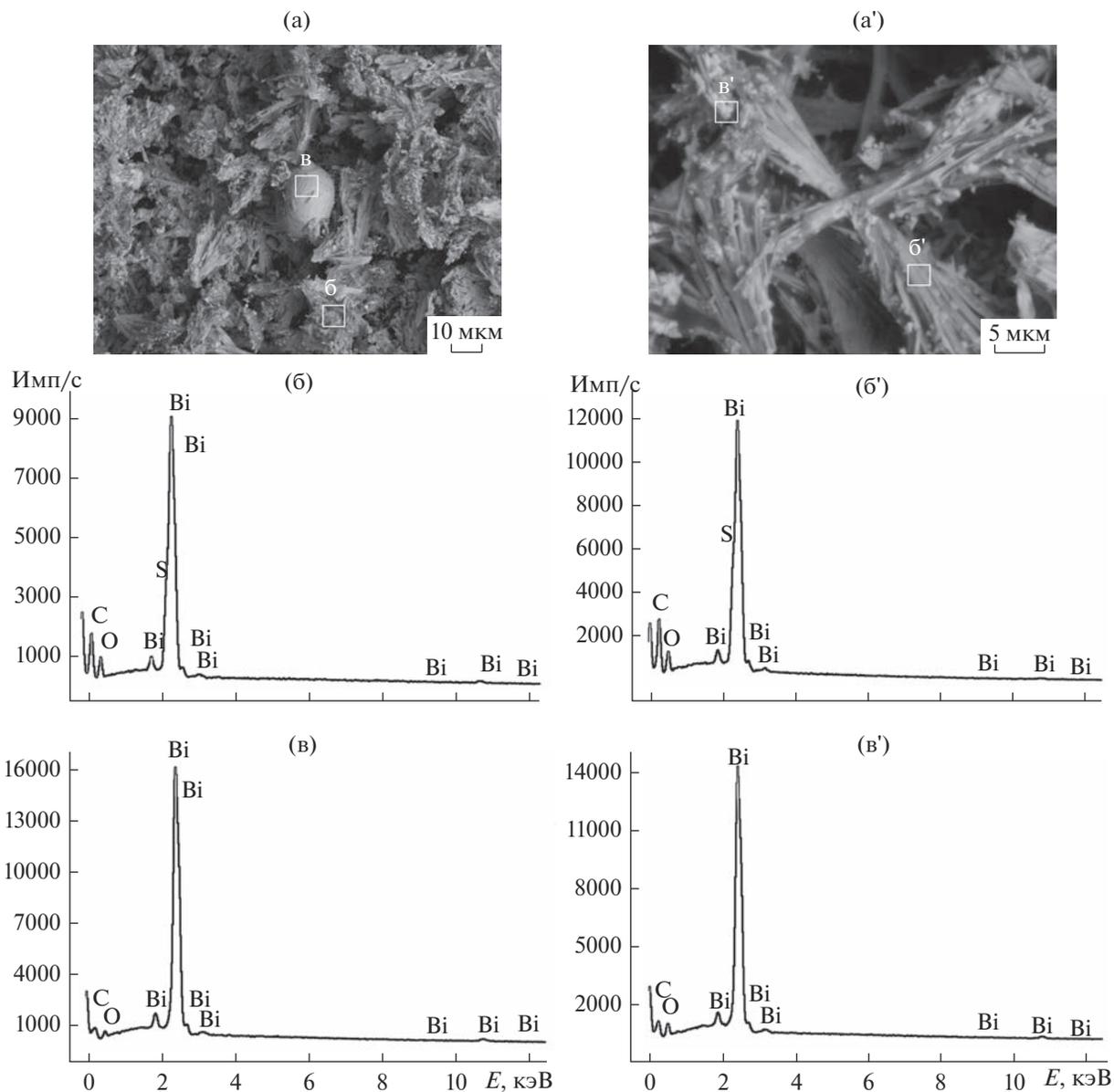


Рис. 8. Размер, форма частиц (а/а') и энергодисперсионные спектры остаточного вещества после термолиза (700°C) комплексов I/II: Bi_2S_3 (б/б') и Bi^0 (в/в').

соединения II экстраполированная $t_{\text{пл}}$ (173.3°C ; рис. 7б) заметно ниже, чем для I (176.1°C ; рис. 6б), что можно объяснить присутствием следов растворителя в II на момент плавления образца.

Для исследуемых образцов I/II основная потеря массы в 57.59/52.42% отмечена в диапазоне температур $\sim 250\text{--}325/\sim 250\text{--}339^{\circ}\text{C}$ на крутопадающих ступенях кривых ТГ (рис. 6а, 7а), обусловленных интенсивным термолизом веществ, с последующим выходом на пологие участки постепенной десорбции летучих продуктов термолиза. По завершению процесса термолиза при 700°C масса остаточного вещества (35.00/31.81%) хоро-

шо согласуется с расчетными значениями для Bi_2S_3 (расч. 35.12/31.74%).

Кривые ДСК I/II (рис. 6б, 7б) отражают сложный характер термических превращений веществ и, помимо вышеупомянутых эндоэффектов, обусловленных плавлением комплексов и десольватацией II, включают низкоинтенсивные эндоэффекты при 251.0 и $272.5/254.0^{\circ}\text{C}$, которые приходятся на самое начало процесса термолиза, и эндоэффекты при $289.7/293.9^{\circ}\text{C}$, связанные с термолизом исследуемых соединений. Эндоэффект при 272.5°C (I) относится к плавлению восстановленного элементного висмута (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 269.8^{\circ}\text{C}$; для компактного металла $t_{\text{пл}} = 271.442^{\circ}\text{C}$ [40]).

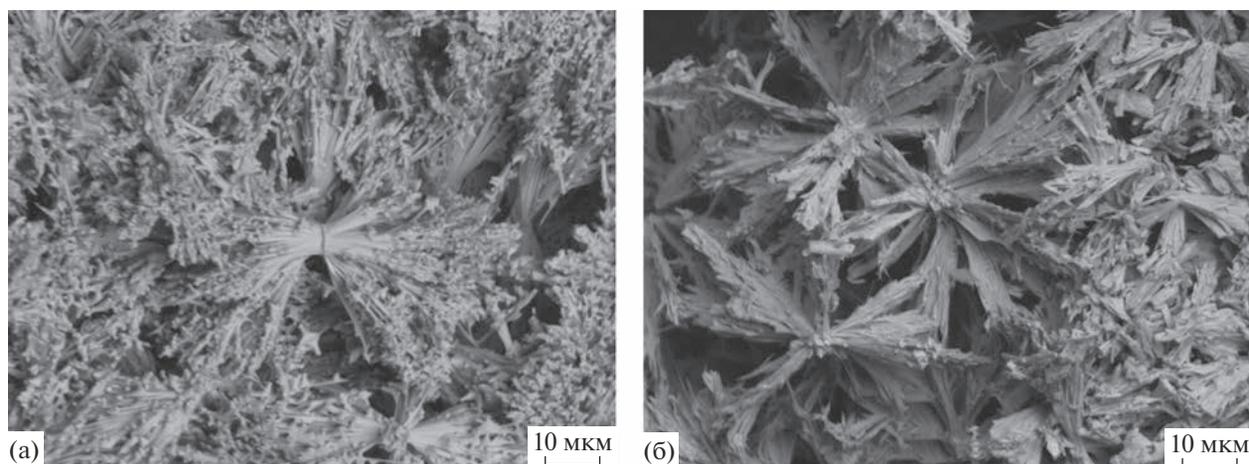


Рис. 9. Размер и форма частиц остаточного вещества после термолиза комплексов I (а) и II (б) до 600°C.

По данным сканирующей электронной микроскопии, остаточное серо-черное вещество после термолиза комплексов в обоих случаях представляет собой совокупность игольчатых микрокристаллов, собранных в пучки, с включениями округлых металлических частиц (рис. 8, 9). Энергодисперсионный микроанализ позволил установить их качественный элементный состав. Так, энергодисперсионные спектры микрокристаллов указывают на присутствие висмута и серы (рис. 8б, 8б'), тогда как в спектрах округлых частиц регистрируются характеристические пики только висмута (рис. 8в, 8в'). При этом ранее было установлено, что использование Bi_2S_3 в комбинации с частицами Bi^0 повышает эффективность функциональных композитных материалов [41, 42]. Нужно отметить, что при конечной температуре термолиза 600°C игольчатые и листовидные микрокристаллы остаточного вещества характеризуются более совершенной формой (рис. 9). Поэтому при получении структурно упорядоченных наноматериалов на основе частиц Bi_2S_3 и $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}^0$ необходим подбор оптимального температурного режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены кристаллические гексаметиленди-тиокарбаматные комплексы висмута(III) состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6]$ (I) и $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (II). В кристаллической структуре первого соединения отмечается чередование двух неэквивалентных псевдодимеров (A/B), которые по совокупности включают четыре изомерные моноядерные молекулы $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_3]$, попарно объединенные тремя/двумя существенно неравноценными межмолекулярными вторичными связями $\text{Bi} \cdots \text{S}$. Сольватация сложноорганизованного комплекса I ДМСО приводит к структурной

унификации его изомерных моноядерных молекул с формированием centrosymmetric псевдодимера в структуре II. При исследовании термического поведения полученных соединений методом СТА установлены стадии и характер протекания термолиза, а также получено остаточное вещество. Для характеристики последнего использовали сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионным микроанализом, что позволило идентифицировать микрокристаллический Bi_2S_3 , допированный частицами металлического висмута ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}^0$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 075-03-2023-642). Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные эксперименты выполнены в ЦКП «Амурский центр минералого-геохимических исследований» (лаб. Микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivasekar S., Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N. // *Inorg. Chim. Acta*. 2014. V. 419. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.04.042>
2. Chauhan R., Chaturvedi J., Trivedi M. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2015. V. 430. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.007>

3. *Kun W.N., Mlowe S., Nyamen L.D. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.055>
4. *Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S.* // Polyhedron. 2017. V. 121. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.09.038>
5. *Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Ciattini S.* // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.026>
6. *Abdullah N.H., Zainal Z., Silong S. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 632. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.001>
7. *Li H., Lai C.S., Wu J. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. № 5. P. 809.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.010>
8. *Ishak D.H.A., Ooi K.K., Ang K.-P. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 130. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.018>
9. *Sun R.-Z., Guo Y.-C., Liu W.-M. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2012. V. 31. № 5. P. 655.
10. *Ferreira I.P., de Lima G.M., Paniago E.B. et al.* // J. Coord. Chem. 2014. V. 67. № 6. P. 1097.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2014.908188>
11. *Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.052>
12. *Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C.* // Molecules. 2020. V. 25. № 2. P. 305.
<https://doi.org/10.3390/molecules25020305>
13. *Chan P.F., Ang K.P., Hamid R.A.* // Biometals. 2021. V. 34. № 2. P. 365.
<https://doi.org/10.1007/s10534-021-00286-0>
14. *Lai C.S., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. № 10. P. 532.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2007.222.10.532>
15. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
<https://doi.org/10.1080/00958970601008846>
16. *Baba I., Karimah K., Farina Y. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. 2002. V. 58. № 12. P. m756.
<https://doi.org/10.1107/S1600536802021256>
17. *Battaglia L.P., Corradi A.B.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. № 8. P. 1513.
<https://doi.org/10.1039/DT9860001513>
18. *Иванов А.В., Егорова И.В., Иванов М.А. и др.* // Докл. РАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 190.
19. *Gowda V., Sarma B., Laitinen R.S. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 123.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001692>
20. *Новикова Е.В., Заева А.С., Денисов Г.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 103.
21. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
23. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
24. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
25. *Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260.
26. *Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707.
27. SpectraBase Compound ID=5Zceg8XzL6u John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; <https://spectrabase.com/compound/5Zceg8XzL6u> (дата обращения 09.02.2023).
28. SpectraBase Compound ID=DiJQuAXLpJE John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; <https://spectrabase.com/compound/DiJQuAXLpJE> (дата обращения 09.02.2023).
29. *Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 10. P. 1534.
<https://doi.org/10.1021/j100839a046>
30. *Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
31. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
32. *Vocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
<https://doi.org/10.1021/ja00837a001>
33. *Voessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1/2. P. 11.
<https://doi.org/10.1007/BF01209549>
34. *Alcock N.W.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972. V. 15. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60016-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60016-3)
35. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
<https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>
36. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>
37. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1158>
38. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
<https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>
39. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
40. *Lin J.-C., Sharma R.C., Chang Y.A.* // J. Phase Equilib. 1996. V. 17. № 2. P. 132.
<https://doi.org/10.1007/BF02665790>
41. *Ge Z.-H., Qin P., He D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 5. P. 4828.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b14803>
42. *Zeynali H., Mousavi S.B., Hosseinpour-Mashkani S.M.* // Mater. Lett. 2015. V. 144. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.023>

УДК 539.149

СПИНОВАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН

© 2023 г. П. Н. Дьячков^а, *, Е. П. Дьячков^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

С помощью метода цилиндрических волн с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия рассчитана зонная структура двух рядов хиральных одностенных золотых нанотрубок $(5, n_2)$ и $(10, n_2)$. Выявлены соединения с высокой спиновой поляризованностью электронного строения и спиновой селективностью проводимости. Они могут быть использованы в качестве материалов для создания элементов молекулярной спинтроники.

Ключевые слова: золотые нанотрубки, хиральность, цилиндрические волны, спин-орбитальное взаимодействие, спиновые токи, нанoeлектроника

DOI: 10.31857/S0044457X23600809, **EDN:** YSATHS

ВВЕДЕНИЕ

Полые цилиндрические золотые нанопровода, называемые золотыми нанотрубками, впервые были получены в работах [1, 2]. Технологический интерес к золотым нанотрубкам определяется возможностью их применения для создания и соединения устройств нанoeлектроники, для получения химических и биологических сенсоров и катализаторов, волноводов, плазмонных детекторов и резонаторов. Известно их биомедицинское применение в фототермической терапии и для транспорта генетической информации, обусловленное электронными, оптическими, электрическими и спиновыми свойствами золотых нанотрубок [1–15].

Одностенные золотые нанотрубки имеют вид цилиндрических поверхностей, покрытых правильными шестиугольниками с одним атомом Au в центре каждого шестиугольника (рис. 1). Нанотрубки могут различаться диаметром, ориентацией шестиугольников и, наконец, хиральностью, когда один энантиомер имеет правую, а другой – левую винтовую ось. Геометрия трубок определяется межатомным расстоянием $d_{\text{Au-Au}} = 2.9 \text{ \AA}$ и ориентацией гексагональных ячеек относительно оси трубки, что обычно описывают двумя целыми числами (n_1, n_2) , где $n_1 > 0$ и $0 \leq n_2 \leq n_1$. Эти индексы связаны с плоской решеткой Браве для исходного слоя из атомов Au, сворачиванием которого получают указанные трубки. Внешний вид слоя и способ построения из него золотых нанотрубок приведены, например, на рис. 1 в работе [16].

Нанотрубки (n_1, n_2) обладают винтовой $S(h_z, \omega)$ симметрией в виде повторяющихся операций сдвига на величину

$$h_z = \frac{n\sqrt{3}d_{\text{Au-Au}}}{2(n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2)^{1/2}} \quad (1)$$

вдоль цилиндрической оси z с одновременным поворотом на угол

$$\omega = \pm 2\pi \frac{p_1n_1 + p_2n_1 + (p_2n_1 + p_1n_2)/2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2} \quad (2)$$

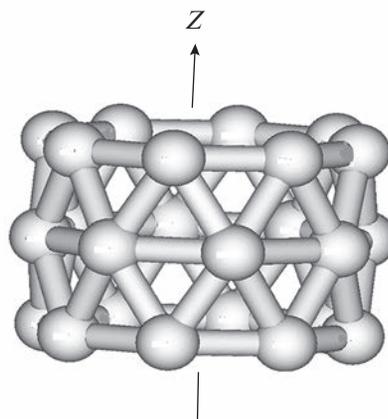


Рис. 1. Трансляционная ячейка золотой нанотрубки Au $(8, 0)$.

вокруг этой оси. (Целые числа p_1 и p_2 находят из уравнения $p_2 n_1 - p_1 n_2 = n$, где n – наибольший общий делитель n_1 и n_2). Трубки (n, n) и $(n, 0)$ обладают инверсионной симметрией и поэтому ахиральны. Для других трубок характерна правая или левая винтовая ось. Положительные и отрицательные знаки ω соответствуют трубкам с положительной (правой) и отрицательной (левой) спиральностью.

Хиральные нанотрубки обладают рядом интересных свойств, которые отсутствуют у ахиральных соединений. Как показали недавние расчеты золотых нанотрубок, благодаря винтовой геометрии хиральной нанотрубки прохождение в ней постоянного электрического тока в направлении оси нанотрубки сопровождается циклическим вращением электронов вокруг этой оси и, как следствие, образованием сильного постоянного магнитного поля в ее внутренней области [16]. Прохождение переменного электрического тока приводит к генерированию переменного электромагнитного поля, а сама нанотрубка становится соленоидной наноантенной, излучающей в рентгеновском диапазоне [17]. Под действием внешнего переменного магнитного поля возникает отклик электронов золотых хиральных трубок в виде индуцированной электродвижущей силы, при этом нанотрубки ведут себя как рамочные наноантенны, принимающие в рентгеновской области [18].

В однопериодических спиральных объектах возможно образование спиновых токов, причем перемещающиеся спины также становятся хиральными из-за зеркальной асимметрии, зависящей от взаимной ориентации спина и одномерного импульса k [19–26]. Электроны со спинами определенной направленности перемещаются сквозь хиральный материал той же направленности на большие расстояния и, наоборот, различие между спиральностью соединения и спина электрона уменьшает подвижность электрона, что приводит к формированию спин-зависимых токов. Простейшее объяснение этого состоит в том, что вероятность $\tau_{\uparrow\uparrow}$ прохождения/туннелирования электронов сквозь винтовой хиральный потенциальный барьер больше, когда спиральности потенциального барьера и спина параллельны, по сравнению с вероятностью $\tau_{\uparrow\downarrow}$, когда они антипараллельны ($\tau_{\uparrow\uparrow} > \tau_{\uparrow\downarrow}$) [27–34]. Этот эффект, называемый спиновой селективностью, индуцированной хиральностью, с успехом используется для спин-зависимого переноса электронов в материалах, для фильтрации электронов с разными спинами и для новых способов записи и передачи информации в квантовых вычислениях.

Цель настоящей работы – теоретическое моделирование спиновой селективности электропроводности золотых хиральных нанотрубок с помощью метода линеаризованных присоеди-

ненных цилиндрических волн (ЛПЦВ). В предыдущих работах [35, 36] с помощью этого метода была изучена спиновая селективность платиновых и углеродных нанотрубок.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Метод ЛПЦВ, подробно описанный в [37], представляет собой распространение релятивистского метода линеаризованных присоединенных плоских волн на цилиндрические многоатомные системы. Он основан на использовании двухкомпонентного гамильтониана:

$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\boldsymbol{\sigma}[(\nabla V(r) \times \mathbf{p})], \quad (3)$$

где первые два слагаемых – нерелятивистская компонента гамильтониана, а третье – оператор спин-орбитальной связи H_{S-O} . Для электронного потенциала $V(\mathbf{r})$ в области атомов используют его сферически-симметричную часть $V(r)$, а обменное взаимодействие рассчитывают с помощью слейтеровского $\rho^{1/3}$ -потенциала. В межатомном пространстве потенциал считается постоянным.

Хиральные нанотрубки содержат огромное число атомов в трансляционных ячейках. Однако с учетом винтовой $S(h_z, \omega)$ -симметрии удается свести минимальную ячейку любой одностенной золотой нанотрубки к одному атому, что позволяет применить расчетный метод к любой трубке независимо от ее геометрии. Свойства симметрии используют при записи базисных функций и вычислении матричных элементов гамильтониана (1), как это подробно описано в [37]. В результате расчетов собственные состояния электронов определяются их спином и волновым вектором $-\pi/h_z \leq k \leq \pi/h_z$, соответствующим винтовым трансляциям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем обсуждение с результатов расчета праввинтовой (rh) спиральной нанотрубки (5, 3), зонная структура и плотность состояний которой показаны на рис. 2. Дисперсионные кривые и спиновая плотность состояний антисимметричны относительно замены k на $-k$:

$$E_\alpha(k) = E_\beta(-k), \quad (4)$$

т.е. при изменении знака волнового вектора k энергия электрона сохраняется, а поляризация спина меняется на противоположную. С одним атомом на минимальную ячейку и электронной конфигурацией атома $Au 5d^{10}6s^1$ результаты представляются в простом виде с десятью заполненными спин-зависимыми дисперсионными кривыми валентной зоны, над которыми расположены две полузаполненные ветви зоны проводимости. Спин-орбитальная связь проявляется как расщепление нерелятивистских уровней, которое для области Ферми достигает 0.5 эВ. Преоблада-

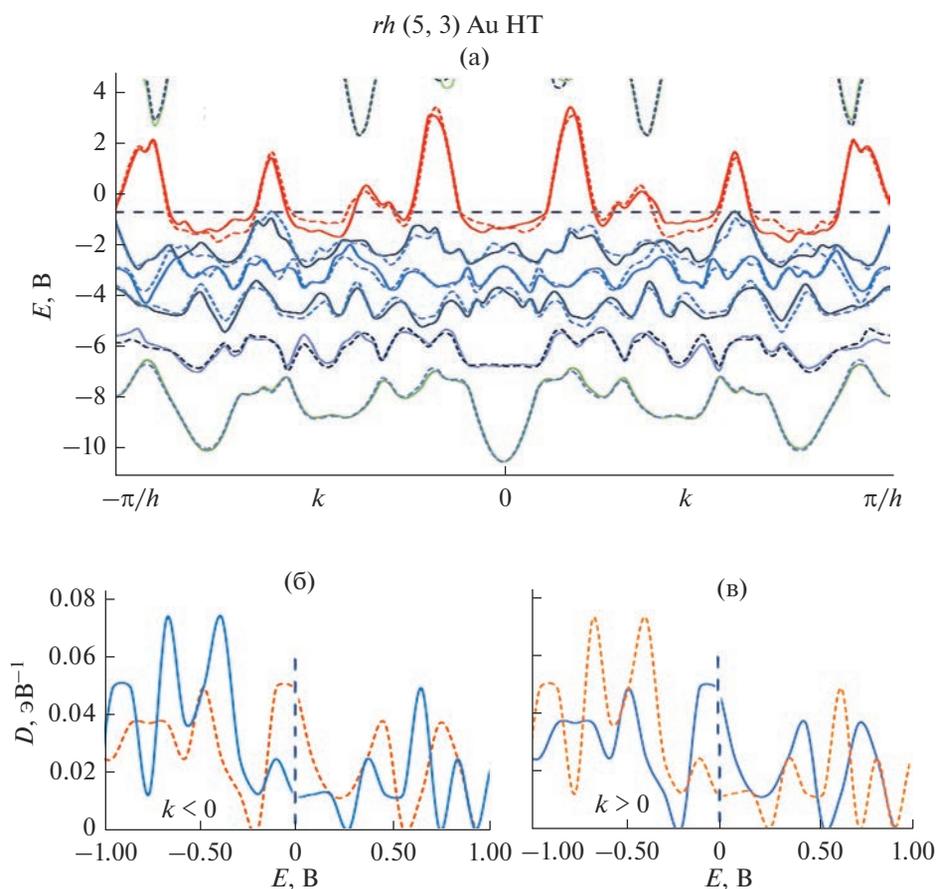


Рис. 2. Зонная структура (а) и плотность состояний (б, в) правовинтовой (rh) спиральной золотой нанотрубки (Au НТ) (5, 3), представленные для полной зоны Бриллюэна с волновыми векторами $k < 0$ и $k > 0$. Здесь и далее сплошные и штриховые линии соответствуют состояниям со спинами α и β , а начало отсчета энергии выбрано на уровне Ферми.

ющие поляризации спинов для расщепленных пар полос противоположны. При $k > 0$ спин вверх (α) соответствует случаю, когда спиральности правовинтовой нанотрубки и спина совпадают, а спин вниз (β), когда они противоположны. Спин-зависимая плотность состояний для электронов со спином вверх $N(\alpha)|_{k > 0}$ и спином вниз $N(\beta)|_{k > 0}$ для положительных значений волнового вектора $k > 0$ соответствует потоку электронов в положительном направлении оси z . Для противоположного направления ($z < 0$) значения $N(\alpha)|_{k < 0}$ и $N(\beta)|_{k < 0}$ находят из соотношений:

$$N(\alpha)|_{k < 0} = N(\beta)|_{k > 0}, \quad N(\beta)|_{k < 0} = N(\alpha)|_{k > 0}, \quad (5)$$

согласно которым плотность состояний не меняется при одновременном изменении направления движения электронов и их спинов.

Спиновые токи в направлении $z > 0$ для электронов со спинами α и β пропорциональны произведению плотности состояний электронов с данным спином на уровне Ферми $N_F(\alpha)|_{k > 0}$ и $N_F(\beta)|_{k > 0}$ и вероятности туннелирования/прохождения электронов сквозь хиральные потенциальные

барьеры $I(\alpha)_{z > 0} \sim \tau_{\uparrow\uparrow} N_F(\alpha)|_{k > 0}$ и $I(\beta)_{z > 0} \sim \tau_{\uparrow\downarrow} N_F(\beta)|_{k > 0}$ (спиральности правовинтовой нанотрубки и α -спина параллельны, для β -спина антипараллельны). Для правовинтовой золотой нанотрубки (5, 3) $N_F(\alpha)|_{k > 0} = 0.050$ состояний/эВ больше, чем $N_F(\beta)|_{k > 0} = 0.012$ состояний/эВ, т.е. концентрация подвижных электронов со спином α в четыре раза больше, чем со спином β , для положительного направления оси z . Кроме того, при $z > 0$ вероятность прохождения электронов сквозь хиральный барьер больше для α -спинов ($\tau_{\uparrow\uparrow}$), чем для β -спинов ($\tau_{\uparrow\downarrow}$). С учетом этих двух факторов (концентрации подвижных электронов с разными спинами и вероятности их прохождения сквозь винтовые потенциальные барьеры) можно ожидать, что в правовинтовой золотой нанотрубке (5, 3) для положительного направления оси z плотность тока $I(\alpha)|_{z > 0}$ будет на порядок превосходить величину $I(\beta)|_{z > 0}$. Для обратного направления ($z < 0$) во столько же раз плотность тока $I(\beta)|_{z < 0}$ будет больше, чем $I(\alpha)|_{z < 0}$, т.е. будет доминировать транспорт β -электронов.

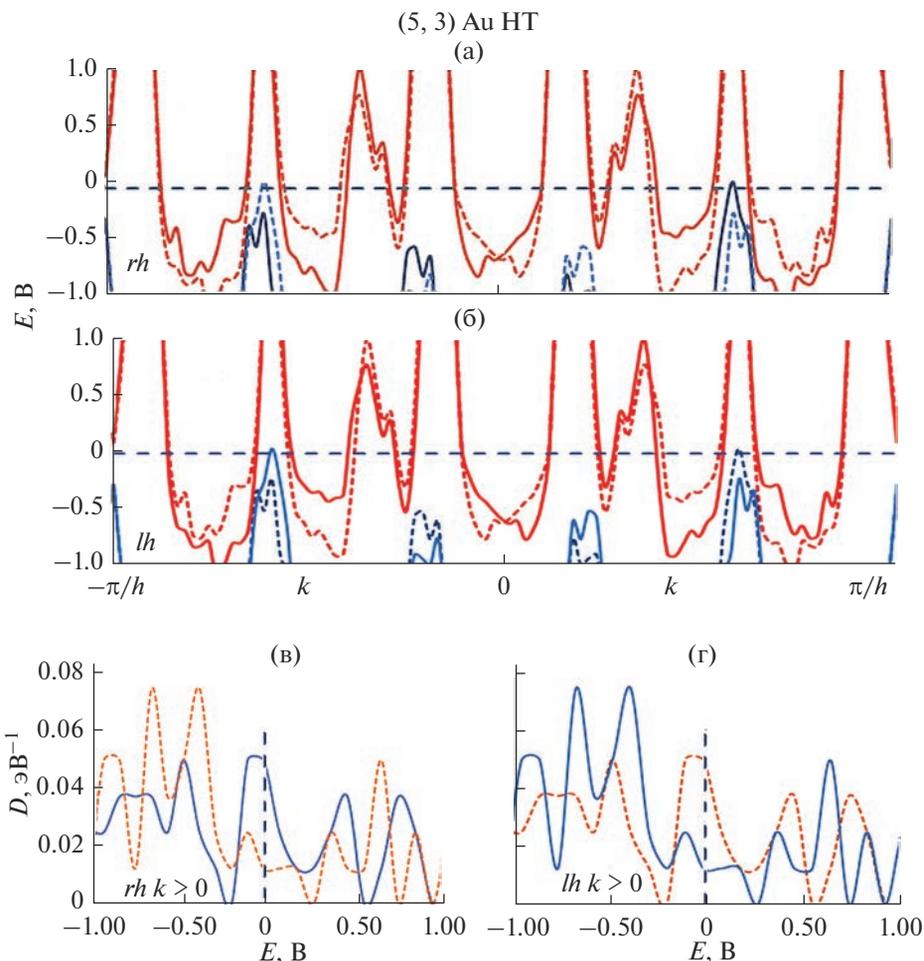


Рис. 3. Дисперсионные кривые и плотность состояний для области уровня Ферми в правовинтовом (rh) (а, в) и левовинтовом (lh) (б, г) энантиомерах золотой нанотрубки (5, 3).

С помощью такой нанотрубки можно реализовать перенос электронов с разными спинами в противоположных направлениях [38, 39]. Для этого требуется подать на нанотрубку переменное напряжение U , выбрав его знак так, чтобы в течение времени T электроны перемещались в направлении z ; при этом будет доминировать перенос α -электронов. Затем на такое же время T следует сменить напряжение на противоположное $-U$, чтобы направить поток β -электронов в направлении $-z$. Тогда за период $2T$ в системе будет нулевой суммарный перенос заряда, но переменное поле обеспечит транспорт электронов с разными спинами в противоположных направлениях.

Результаты расчетов электронной структуры правовинтовой нанотрубки rh (5, 3) легко преобразуются в зонные структуры и плотность состояний левовинтового аналога lh (5, 3) (рис. 3б, 3г). Для этого достаточно поменять местами сплошные и штриховые линии на рис. 3а и 3в. Для левовинтового энантиомера трубки lh (5, 3) и положительного направления z уже $N_F(\beta)|_{k > 0}$ в четыре ра-

за больше, чем $N_F(\alpha)|_{k > 0}$. Отсюда следует, что для левовинтовой золотой нанотрубки (5, 3) в положительном направлении оси z транспорт электронов со спинами β будет преобладать по сравнению со спинами α , а электроны с α -спинами — в противоположном направлении.

Деформация золотых нанотрубок возмущает их зонную структуру, в частности их спиновые свойства, что представляет интерес с точки зрения применения трубок в наноэлектромеханических системах [40]. На рис. 4 продемонстрирован отклик электронной структуры правовинтовой нанотрубки (5, 3) на моды осевого растяжения ($\Delta h_z > 0$) и сжатия ($\Delta h_z < 0$), а также кручения с увеличением ($\Delta \omega > 0$) и уменьшением ($\Delta \omega < 0$) спиральности трубки.

При сжатии и растяжении трубки в пределах $|\Delta h_z| \leq 2\%$ сохраняется преобладание электронов с α -спином на уровне Ферми. При этом наблюдается даже рост плотности состояний $N_F(\alpha)|_{k > 0}$ до 0.07 и 0.08 eV^{-1} при $\Delta h_z = 1$ и -2% . Плотность со-

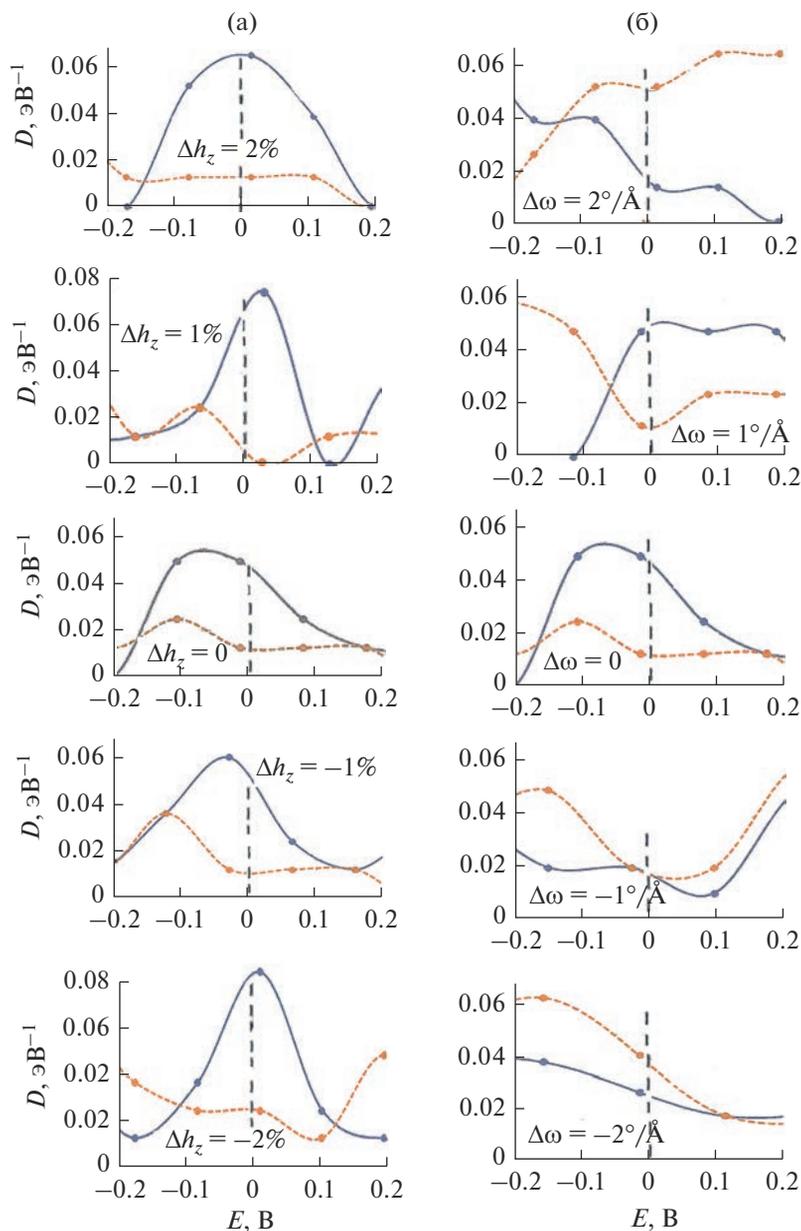


Рис. 4. Изменение плотности спиновых состояний на уровне Ферми правовинтовой золотой нанотрубки (5, 3) в зависимости от амплитуды и знака аксиальной Δh_z (а) и крутильной $\Delta\omega$ (б) деформаций.

стояний $N_F(\beta)|_{k>0}$ не возрастает, а убывает практически до нуля вблизи $\Delta h_z = 1\%$, что должно приводить к усилению спиновой селективности проводимости. Скручивание трубки вызывает сильное возмущение плотности спиновых состояний; при $\Delta\omega = \pm 2^\circ/\text{\AA}$ на уровне Ферми уже $N_F(\beta)|_{k>0}$ больше, чем $N_F(\alpha)|_{k>0}$, и с помощью крутильных деформаций можно управлять переносом спинов через золотую нанотрубку (5, 3).

На рис. 5 приведена спиновая плотность состояний $N(\alpha)|_{k>0}$ и $N(\beta)|_{k>0}$ вблизи уровня Ферми и $k > 0$ для трех других хиральных нанотрубок (5, n_2).

Можно видеть, что для трубок (5, 1) и (5, 2) значения $N_F(\beta)|_{k>0}$ в 2–5 раз больше, чем $N_F(\alpha)|_{k>0}$. Однако для направления оси z подвижность β меньше, чем у электронов с α -спином ($\tau_{\downarrow} < \tau_{\uparrow}$). Эти два фактора взаимно ослабляют спиновую селективность, которая в результате для них должна быть слабее, чем для трубки (5, 3). Для нанотрубки (5, 4) значения $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ практически совпадают, и результирующий эффект определяется только отношением $\tau_{\uparrow} > \tau_{\downarrow}$, благоприятствующим преимущественному транспорту α -электронов.

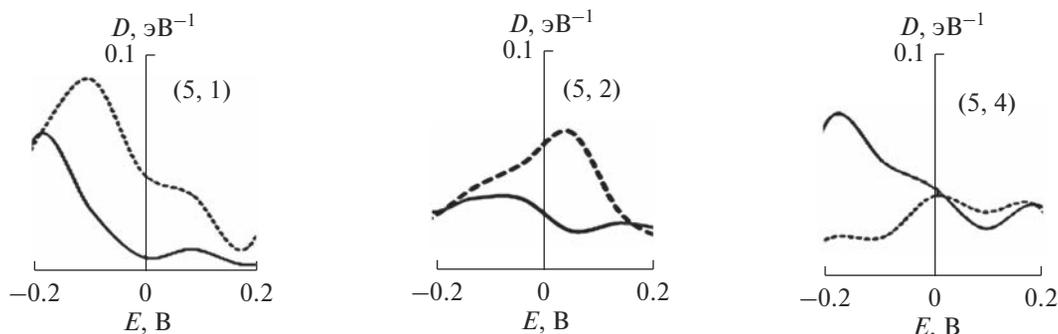


Рис. 5. Спиновая плотность состояний в области уровня Ферми $N(\alpha)|_{k>0}$ и $N(\beta)|_{k>0}$ для нанотрубок (5, 1), (5, 2) и (5, 4).

Таблица 1. Спиновая плотность состояний, полная плотность состояний и спиновая поляризуемость состояний на уровне Ферми в хиральных золотых нанотрубках $(5, n_2)$ и $(10, n_2)$

| Au НТ | $N_F(\alpha) _{k>0}$, эВ ⁻¹ | $N_F(\beta) _{k>0}$, эВ ⁻¹ | N_F , эВ ⁻¹ | P_F |
|-----------------|--|---|-----------------------------|--------|
| Au (5, n_2) | | | | |
| (5, 1) | 0.01 | 0.045 | 0.055 | -0.035 |
| (5, 2) | 0.025 | 0.06 | 0.085 | -0.035 |
| (5, 3) | 0.05 | 0.01 | 0.06 | 0.04 |
| (5, 4) | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.00 |
| Au (10, n_2) | | | | |
| (10, 1) | 0.01 | 0.045 | 0.055 | -0.035 |
| (10, 2) | 0.03 | 0.055 | 0.085 | -0.025 |
| (10, 3) | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.0 |
| (10, 4) | 0.045 | 0.035 | 0.08 | 0.01 |
| (10, 5) | 0.05 | 0.04 | 0.09 | 0.01 |
| (10, 6) | 0.03 | 0.05 | 0.08 | -0.02 |
| (10, 7) | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.0 |
| (10, 8) | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.0 |
| (10, 9) | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.0 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для высокой спиновой селективности проводимости требуется неотрицательная, а еще лучше большая положительная спиновая поляризуемость $P_F = N_F(\alpha)|_{k>0} - N_F(\beta)|_{k>0} \geq 0$. В ряду золотых нанотрубок $(5, n_2)$ и $(10, n_2)$ более всего этому условию удовлетворяют соединения (5, 3), (10, 4) и (10, 5) с $P_F > 0$, а также (5, 4), (10, 3), (10, 7), (10, 8) и (10, 9) с $P_F \approx 0$ (табл. 1). Параметры геометрического строения для этих нанотрубок приведены в [41].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kondo Y. // Science. 2000. V. 289. P. 606. <https://doi.org/10.1126/science.289.5479.606>
2. Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 205503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.205503>
3. Bridges C.R., DiCarmine P.M., Fokina A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 1127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.205503>
4. Hendren W.R., Murphy A., Evans P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 362203. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362203>
5. Wang H.W., Shieh C.F., Chen H.Y. et al. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 2689. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/041>
6. Bridges C.R., DiCarmine P.M., Seferos D.S. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 965. <https://doi.org/10.1021/cm203184d>
7. Shamraiz U., Raza B., Hussain H. et al. // Int. Mater. Rev. 2018. V. 64. P. 1743. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1554991>
8. Kohl J., Fireman M., O'Carroll D.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 235118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.235118>
9. Wang J., Zhang C., Zhang J. et al. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. P. 1600731. <https://doi.org/10.1002/adom.201600731>
10. Ye S., Marston G., McLaughlan J.R. et al. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 2117. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404358>
11. Ye S., Marston G., Markham A.F. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1151. P. 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1151/1/012018>

12. *Navyatha B., Kumar R., Nara S.A.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 924.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.033>
13. *Oshima Y., Mouri K., Hirayama H. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2006. V. 75. P. 053705.
<https://doi.org/10.1143/jpsj.75.053705>
14. *Del Valle M., Tejedor C., Cuniberti G.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 045408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045408>
15. *Manrique D.Zs., Cserti J., Lambert C.J.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 073103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.073103>
16. *D'yachkov E.P., D'yachkov P.N.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 26005.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07610>
17. *D'yachkov P.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 752. P. 137542.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137542>
18. *D'yachkov P.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 782. P. 139032.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139032>
19. *Yang S.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 16. P. 120502.
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
20. *Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al.* // *Nat. Rev. Phys.* 2021. V. 3. P. 328.
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
21. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6478.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
22. *Bercioux D., Lucignano P.* // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. P. 106001.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
23. *Naaman R., Waldeck D.H.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2015. V. 66. P. 263.
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
24. *Waldeck D.H., Naaman R., Paltiel Y.* // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 040902.
<https://doi.org/10.1063/5.0049150>
25. *Yeom J.* // *Acc. Mater. Res.* 2021. V. 2. P. 471.
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00059>
26. *Yang X., van der Wal C.H., van Wees B.J.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 6148.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02417>
27. *Yeganeh S., Ratner M.A., Medina E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 014707.
<https://doi.org/10.1063/1.3167404>
28. *Gutierrez R., Díaz E., Naaman R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 081404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081404>
29. *Gutierrez R., Díaz E., Gau C. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 22276.
<https://doi.org/10.1021/jp401705x>
30. *Eremko A.A., Loktev V.M.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 165409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.165409>
31. *Yang X., van der Wal C.H., van Wees B.J.* // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. P. 024418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.024418>
32. *Dalum S., Hedegård P.* // *Nano Lett.* 2019. V. 19. P. 5253.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01707>
33. *Rahman W., Firouzeh S., Mujica V. et al.* // *ACS Nano.* 2020. V. 14. P. 3389.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09267>
34. *Ghazaryan A., Paltiel Y., Lemeshko M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 11716.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02584>
35. *D'yachkov P.N., Lomakin N.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 4. P. 424.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602823>
36. *D'yachkov E.P., Lomakin N.A., D'yachkov P.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 7.
37. *D'yachkov P.N.* *Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical waves.* 2019. London: CRC Press, Taylor and Francis, 212 p.
38. *Shih P.-H., Gumbs G., Huang D. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 132. P. 154302.
<https://doi.org/10.1063/5.0107527>
39. *Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al.* // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. P. 871.
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>
40. *Craighead H.G.* *Science.* 2000. V. 290. P. 1532.
<https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532>
41. *D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1196.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070074>

УДК 539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ Fe_2O_2 И Fe_2O_4 С МОЛЕКУЛАМИ H_2 И O_2

© 2023 г. К. В. Боженко^{а, *}, А. Н. Утеньшев^а, Л. Г. Гуцев^а, Г. Л. Гуцев^б, С. М. Алдошин^а

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бDepartment of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, 32307 United States

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

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Квантово-химические расчеты геометрической и электронной структуры соединений, образующихся при взаимодействии кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с двухатомными молекулами H_2 и O_2 в газовой фазе, выполнены методом теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием базиса triple-zeta. Установлены закономерности изменения энергии связи H_2 и O_2 с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 в зависимости от числа атомов кислорода. Выявлено, что в двух из четырех рассмотренных реакций суммарные спины начальных реагентов и конечных продуктов их взаимодействия не совпадают, т.е. происходит спиновая релаксация. Сделан вывод о том, что наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 могут применяться в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

Ключевые слова: кластеры оксидов железа, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044457X23600457, **EDN:** GBLADU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают субнаноразмерные металлические катализаторы. Этот тип материалов в предыдущие годы рассматривали как узкоспециализированный и изучали в основном теоретически. Однако благодаря недавним достижениям в экспериментальных методах такие материалы в настоящее время становятся популярной прикладной областью исследований. Например, важным достижением в разработке катализаторов является использование так называемых каталитических коктейлей [1], представляющих собой динамическое равновесие между наночастицами, небольшими кластерами и атомами [2]. Это позволяет перейти от наноразмерного к молекулярному катализу, что значительно повышает эффективность каталитического процесса. Применение небольших кластеров перспективно там, где кластеры переходных металлов TM_n ($n = 4–10$) проявляют каталитические свойства, сравнимые с таковыми у платины [3]. Быстро развивающейся областью катализа является использование катализаторов, представленных единственным атомом. Катализаторы в основном получают диспергированием отдельных атомов и субнаноразмерных кластеров металла на поверхности твердых подложек или тонких пленок. Выбор носителя катализатора не менее важен, чем выбор одиночных

атомов и небольших кластеров в качестве селективных катализаторов с высокой активностью и эффективностью. Поскольку катализатор и его носитель химически связаны, последний может оказывать существенное влияние на каталитические свойства. К тому же носитель сам по себе может обладать каталитическими свойствами, например, промежуточные продукты реакции могут быть временно связаны носителем или границей раздела металл–носитель. Пример такого симбиоза представлен каталитической реакцией сдвига вода–газ на катализаторе $\text{Pt}_1\text{–Pt}_n/\alpha\text{-MoC}$, которая значительно усиливается подложкой [4]. Одноатомные катализаторы, включая атомы железа, в настоящее время широко известны и изучены [5]. Небольшие нанокластеры железа являются перспективными катализаторами [6], тогда как оксид железа может выступать в качестве носителя [7]. Кроме того, оксиды железа интересны в виде суперпарамагнитных наночастиц, используемых в современной области медицины – тераностике для контролируемой доставки лекарств [8]. В настоящее время структура, магнитные свойства и взаимодействие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа с окружающей средой практически не изучены, это связано со сложностью моделирования их магнитных свойств в широком диапазоне спиновых состояний. Особый интерес пред-

ставляют наночастицы оксидов переходных металлов, которые не имеют магнитного момента в основном состоянии, но приобретают его при взаимодействии с определенными молекулами. Такие наночастицы могут служить сенсорами для обнаружения этих молекул. Не случайно, что оксиды переходных металлов являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [9–18]. Небольшим кластерам оксидов железа как стехиометрического [19–24], так и нестехиометрического [25–36] состава посвящены многочисленные теоретические исследования. В работе [37] рассмотрена хемосорбция O_2 на малых нейтральных и анионных кластерах железа, а в [38] исследована реакционная способность $Fe_2O_{4-6}^+$ по отношению к N_2 . В работах [39, 40] показано, что монооксид углерода может быть легко окислен наночастицами Fe_2O_3 в отсутствие O_2 , а расчеты реакции нейтрального Fe_2O_3 с CO привели к пониманию механизма реакции окисления CO до CO_2 [41]. Однако в перечисленных работах практически отсутствуют исследования оксидов железа с четным числом атомов кислорода по установлению закономерностей в их реакционной способности.

В нашей предыдущей работе [42] были выполнены расчеты геометрической и электронной структуры кластеров Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_2O_5 и продуктов взаимодействия кластеров Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_2O_5 с H_2 и O_2 в газовой фазе. Исследования взаимодействия с гетероядерными двухатомными молекулами представлены в работах [43] и [44], где рассмотрена реакционная способность кластеров по отношению к молекулам CO и N_2 .

В настоящей работе изучены геометрические и электронные структуры кластеров, содержащих четное число атомов кислорода (Fe_2O_2 и Fe_2O_4) в различных спиновых состояниях, и продуктов их взаимодействия с молекулами H_2 и O_2 в газовой фазе. Определены закономерности изменения энергии связи молекул H_2 и O_2 с данными кластерами в зависимости от количества атомов кислорода в кластере. Эти расчеты позволили найти молекулы, взаимодействие с которыми приводит к изменению спиновой мультиплетности основного состояния рассмотренных кластеров оксида железа. Можно ожидать, что нанокластеры на их основе могут служить сенсорами для обнаружения вышеуказанных молекул.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности с обобщенным градиентным приближением (DFT-GGA), реализованным в программе GAUSSIAN-09 [45] с использованием базисного набора 6-311 + G^* [46]. Был применен

спин-поляризованный вариант теории, позволяющий адекватно описывать как ферромагнитные, так и антиферромагнитные состояния. Среди различных обменно-корреляционных функционалов, имеющихся в GAUSSIAN-09, нами выбран функционал BPW91¹, состоящий из обменной части по Беку [47] и корреляции по Пердю–Вангу [48]. Выбор этого функционала и базисного набора основан на предыдущей оценке их эффективности в серии монооксидов 3*d*-металлов MO [49, 50] и диоксидов MO_2 ($M = Sc, Zn$) [51], для которых было показано хорошее соответствие между экспериментом и результатами расчетов методами, выходящими за пределы приближения Хартри–Фока. Найдено хорошее согласие между результатами BPW91/6-311 + G^* -расчетов и экспериментальными данными для Fe_nO^- ($n = 2–6$) [52], MO_3 , MO_4 ($M = Sc, Zn$) [53], MnO_n^- ($n = 14$) [54, 55], $(FeO)_n$ ($n = 1–4$) [56] и Cr_3O_8 [57]. Установлено, что расчеты методом BPW91 надежно воспроизводят результаты расчетов методом связанных кластеров с включением однократных, двукратных и трехкратных возбуждений [CCSD(T)] для кластеров $(TiO_2)_n$ [58], $(CrO_3)_n$ [59] и FeO_2 [60]. Вычисление энергии атомизации и энергии связи ($MO_3)_n$ ($M = Cr, Mo, W; n = 1–4$) [61], а также энергетических свойств нанокластеров оксидов переходных металлов четвертой и шестой групп [62] показало хорошую точность при использовании потенциала BPW91 по сравнению с большим количеством других функционалов [63, 64].

Логика поиска основных состояний кластеров Fe_2O_2 , Fe_2O_4 и соединений, образующихся после их взаимодействия с H_2 и O_2 в газовой фазе, заключалась в следующем. Для каждого кластера находили методом перебора наиболее вероятные геометрические структуры и для каждой структуры выполняли полную оптимизацию геометрии состояний при всех возможных значениях спиновой мультиплетности. Такой подход позволил найти значение спиновой мультиплетности, соответствующей низшему по полной энергии состоянию каждого кластера. Поиск переходных состояний (ПС) вдоль координат реакций осуществляли с помощью стандартной процедуры, включенной в программу GAUSSIAN-09, с последующей проверкой корректности ПС посредством процедуры IRC, также включенной в эту программу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические структуры основных состояний рассчитанных кластеров, найденные согласно подходу, описанному выше, приведены на рис. 1, 2.

¹ В работе использовали неограниченный по спину вариант функционала BPW91 – функционал UBWP91.

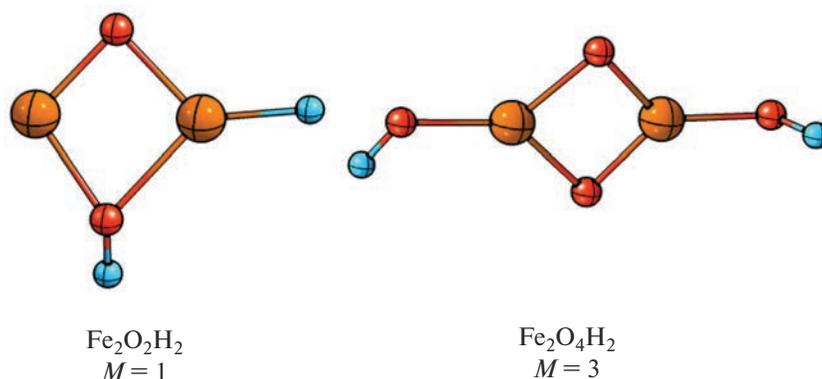


Рис. 1. Геометрия и спиновые мультиплетности $M = 2S + 1$ основных состояний кластеров $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

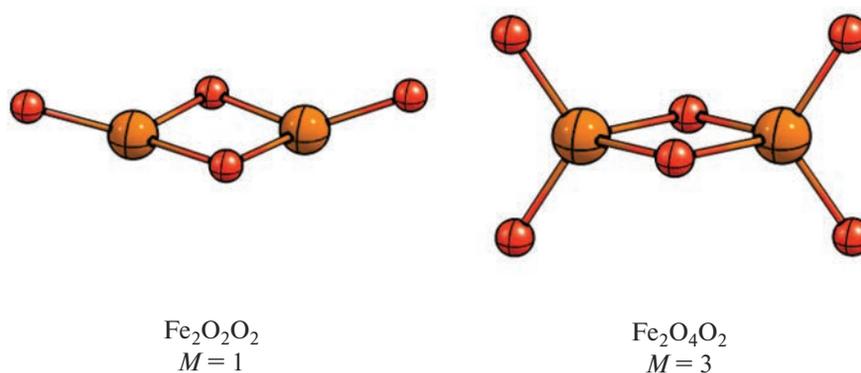


Рис. 2. Геометрия и спиновые мультиплетности $M = 2S + 1$ основных состояний кластеров $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$.

Прежде чем рассматривать изменения спиновых состояний реагентов при образовании продуктов реакций, отметим, что основные спиновые состояния Fe_2O_2 и Fe_2O_4 являются синглетами (рис. 3). Как следует из рис. 3, основным состоянием продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ также является синглет. Следовательно, спиновая мультиплетность основного состояния кластера Fe_2O_2 не изменяется при переходе к продукту $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$. В следующей реакции, как видно из рис. 3, основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ является триплетным, т.е. спиновая мультиплетность основного состояния кластера Fe_2O_4 отличается от спиновой мультиплетности продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ в основном состоянии. В реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ является синглетом с полным спином, равным нулю, совпадающим с полным спином реагентов. Основное состояние продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_6$ триплетное, т.е. полный спин системы отличается от суммы спинов реагентов. Таким образом, в реакциях $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_6$ полные спиновые магнитные моменты основных со-

стояний продукта и реагентов отличаются, что позволяет использовать наночастицы на основе кластеров Fe_2O_4 в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

Энергии взаимодействия молекул H_2 и O_2 с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4 , рассчитанные как разность полных энергий продуктов реакций и сумм полных энергий соответствующих реагентов, находящихся в основных состояниях, приведены в табл. 1. Видно, что энергия взаимодействия молекулы H_2 с кластерами оксида железа увеличивается при росте числа атомов кислорода в кластере (9.98 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и 49.60 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$). Обратная зависимость имеет место для энергии взаимодействия молекулы кислорода в рассмотренных кластерах. В этом случае энергия взаимодействия молекулы O_2 уменьшается при увеличении количества атомов кислорода в кластере (87.53 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{H}_2$ и 45.66 ккал/моль в $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$). Таким образом, при диссоционном присоединении (Дисс) молекул H_2 и O_2 к кластерам Fe_2O_2 и Fe_2O_4 наблюдаются разные закономерности изменения энергии взаимодействия

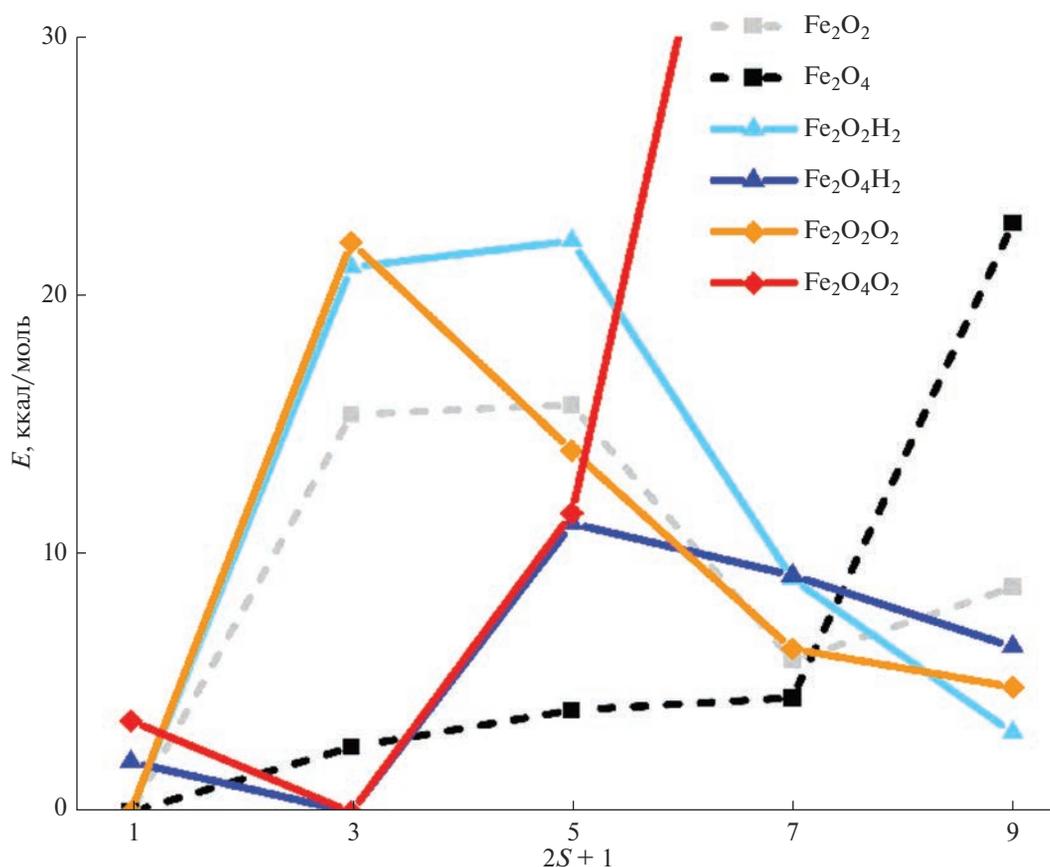


Рис. 3. Полные энергии (в ккал/моль) кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 , а также продуктов взаимодействия Fe_2O_2 и Fe_2O_4 с молекулами H_2 и O_2 как функции спиновой мультиплетности. Полные энергии даны по отношению к полным энергиям основных состояний соответствующих кластеров.

молекул H_2 и O_2 с кластерами как функции количества атомов кислорода в исходном кластере.

Поскольку взаимодействие молекул H_2 и O_2 с оксидами железа может протекать с высокими барьерами, мы рассчитали высоту барьеров на примере реакций $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. На рис. 4 и 5 приведены потенциальные кривые этих реакций, рассчитанные вдоль внутренней координаты реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate).

На рис. 4 представлено изменение полной энергии при движении по пути первой ступени реакции (кривая IRC) для синглетных состояний реагентов

и продукта реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Следующим шагом является миграция атомов водорода к терминальным атомам водорода с образованием двух гидроксильных групп (рис. 1). Однако основное состояние продукта последней реакции – триплетное, поэтому должна происходить спиновая релаксация продукта реакции в триплетное состояние. Согласно экспериментальным данным, спиновая релаксация возбужденных состояний может происходить в кратчайшее время (50–200 фс, значительно меньшее, чем время протекания самой реакции [65]. Теоретические расчеты показывают, что источником такой быстрой спиновой релаксации является спин-орбитальное взаимодей-

Таблица 1. Энергия взаимодействия двухатомных молекул H_2 и O_2 в продуктах реакций с кластерами Fe_2O_2 и Fe_2O_4

| Реакция | Энергия взаимодействия двухатомных молекул H_2 и O_2 , ккал/моль | |
|--|--|---------|
| | $n = 1$ | $n = 2$ |
| $\text{Fe}_2\text{O}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n}\text{H}_2$ | 9.98 | 49.60 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_{2n} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n}\text{O}_2$ | 87.53 | 45.66 |

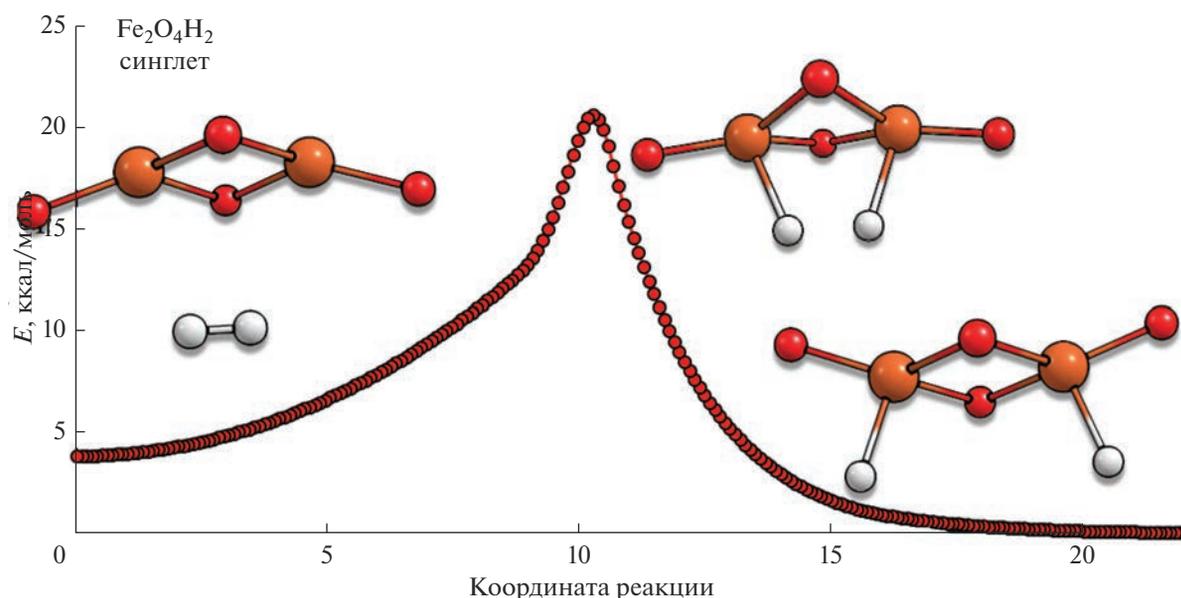


Рис. 4. Кривая IRC для синглетного состояния первой ступени реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

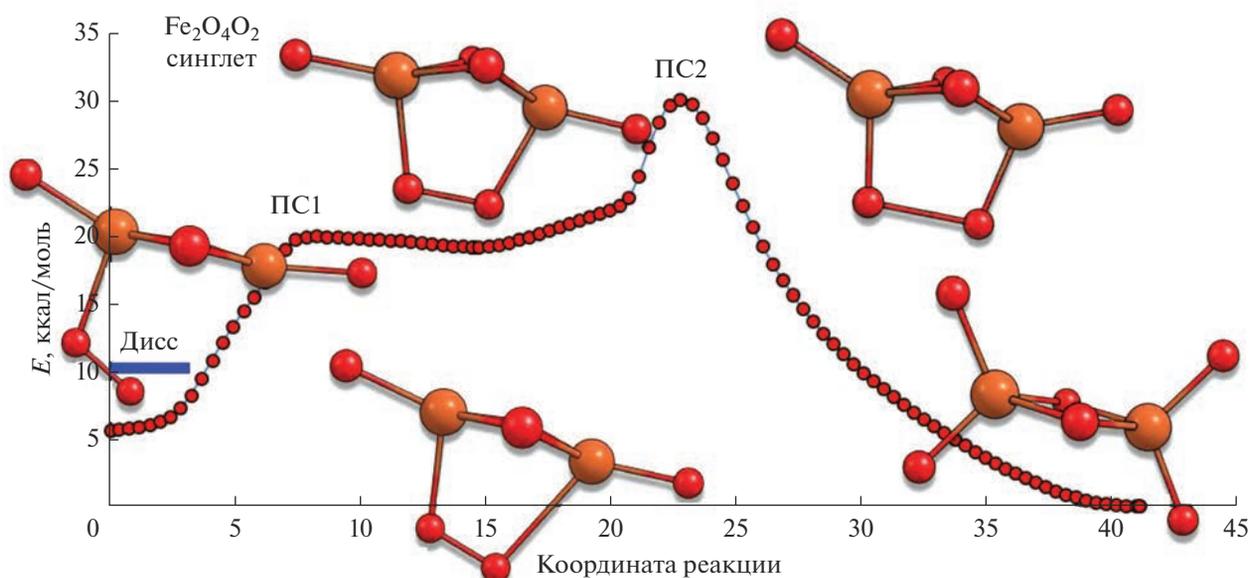


Рис. 5. Кривая IRC для синглетного состояния реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$.

стве [66, 67]. Первый активационный барьер данной реакции (рис. 4) ~ 20 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 29.2$ ккал/моль), второй барьер равен 11.5 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 20.6$ ккал/моль), и после преодоления второго барьера синглетное состояние релаксирует в триплетное основное состояние $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Общая двухступенчатая реакция является экзотермической с тепловым эффектом ~ 53 ккал/моль.

Реакции $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$ протекают по более сложному меха-

низму по сравнению с рассмотренной реакцией с молекулой H_2 . Они имеют по два переходных состояния. На рис. 5 показана кривая IRC для синглетного состояния реакции $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4\text{O}_2$. Мы также рассчитали IRC для триплетного состояния этой реакции. Поскольку оказалось, что ПС1 и ПС2 для триплетта лежат выше по энергии ПС1 и ПС2 для синглета на 5.9 и 1.1 ккал/моль, соответственно, здесь приводим IRC для синглетного состояния этой реакции. Как видно из

рис. 5, диссоционный предел этой реакции лежит на ~5.5 ккал/моль выше по энергии по сравнению с адсорбционным комплексом, энергия которого принята за точку отсчета, т.е. по мере сближения реагентов образуется адсорбционный комплекс, за счет чего энергия системы понижается, и ей приходится преодолевать первый активационный барьер ПС1 в ~10 ккал/моль, а затем следующий активационный барьер ПС2 в ~10.9 ккал/моль ($\Delta G_{298} = 10.9$ ккал/моль). Переход продукта этой реакции в основное триплетное состояние происходит после преодоления второго барьера. Указанная реакция экзотермическая с тепловым эффектом 10.3 ккал/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты геометрической и электронной структуры кластеров Fe_2O_2 и Fe_2O_4 и продуктов их реакций с молекулами H_2 и O_2 при всех возможных значениях спиновой мультиплетности состояний кластеров выполнены в приближении UBWP91/6-311 + G* по программе GAUSSIAN-09. Показано, что из четырех рассмотренных реакций в двух реакциях суммарные полные спиновые магнитные моменты основных состояний продуктов и исходных комплексов не совпадают. Такое изменение спиновых магнитных моментов основных состояний реагентов при переходе к продуктам имеет место в реакциях $Fe_2O_4 + H_2 \rightarrow Fe_2O_4H_2$ и $Fe_2O_4 + O_2 \rightarrow Fe_2O_4O_2$ со сравнительно невысокими активационными барьерами (~20 ккал/моль). Можно предположить, что наночастицы оксида железа, аналогичные по своим свойствам кластеру Fe_2O_4 , могут быть использованы в качестве сенсоров для обнаружения молекул H_2 и O_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность Суперкомпьютерному центру Воронежского государственного университета за предоставленную возможность выполнения расчетов на суперкомпьютере по данной теме.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119111390022-2 для Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S. et al.* // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 31. P. 100502.
<https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2021.100502>
2. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 11117.
<https://doi.org/10.1021/jo402038p>
3. *Yang S., Rao D., Ye J. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. P. 3484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.008>
4. *Zhang X., Zhang M., Deng Y. et al.* // *Nature.* 2021. V. 589. P. 396.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>
5. *Singh B., Gawande M.B., Kute A.D. et al.* // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 13620.
6. *Zhang H., Hwang S., Wang M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 14143.
https://doi.org/10.1021/JACS.7B06514/SUPPL_FILE/JA7B06514_SI_001.PDF
7. *Zhou J., Xu Z., Xu M. et al.* // *Nanoscale Adv.* 2020. V. 2. P. 3624.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00393J>
8. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W. et al.* // *Theranostics.* 2015. V. 5. № 11. P. 1249.
<https://doi.org/10.7150/thno.11544>
9. *Cox P.A.* *Transition Metal Oxides.* Oxford: Clarendon, 1992. 284 p.
10. *Rao C.N., Raveau B.* *Transition Metal Oxides.* N.Y.: Wiley, 1998. 392 p.
11. *Gong Yu., Mingfei Z., Andrews L.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6765.
12. *Fernando A., Weerawardene K.L.D.M., Karimova N.V., Aikens C.M.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 6112.
13. *Singh N., Jenkins G.J.S., Asadi R., Doak S.H.* // *Nano Rev.* 2010. V. 1. P. 358.
<https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5358>
14. *Lee N.D., Yoo D., Ling D. et al.* // *J. Cheon. Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 10637.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00112>
15. *Golovin Y.I., Klyachko N.L., Majouga A.G. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3746-5>
16. *Molek K.S., Anfuso-Cleary C., Duncan M.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 9238.
<https://doi.org/10.1021/jp8009436>
17. *Li S., Guenther C.L., Kelley M.S., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 8072.
<https://doi.org/10.1021/jp111031x>
18. *Kesavan V., Dhar D., Kolytyn Y. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. P. 85.
<https://doi.org/10.1351/pac200173010085>
19. *Jones N.O., Reddy B.V., Rasouli F., Khanna S.N.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006.

- V. 73. P. 119901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.119901>
20. *de Oliveira O.V., de Pires J.M., Neto A.C., dos Santos J.D.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 634. P. 25.
 21. *Gutsev G.L., Weatherford C.A., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 556. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.054>
 22. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.
 23. *Gutsev G.L., Belay K.G., Bozhenko K.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 27858.
<https://doi.org/10.1039/c6cp03241a>
 24. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G., Ramachandran B.R.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 137. P. 134.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.05.028>
 25. *Roy D.R., Robles R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
 26. *Wang Q., Sun Q., Sakurai M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999. V. 59. P. 12672.
 27. *Sun Q., Sakurai M.Q., Wang M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. P. 8500.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8500>
 28. *Kortus J., Pederson M.R.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. P. 5755.
 29. *López S., Romero A.H., Mejna-López J. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. P. 085107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085107>
 30. *Palotás K., Andriotis A.N., Lappas A.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81. P. 075403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075403>
 31. *Logemann R., de Wijs G.A., Katsnelson M.I., Kirilyuk A.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2015. V. 92. P. 144427.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.144427>
 32. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G., Ramachandran B.R.* // J. Comput. Chem. 2016. V. 37. P. 2527.
<https://doi.org/10.1002/jcc.24478>
 33. *Xue W., Wang Z.-C., He S.-G., Xie Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 15879.
 34. *Xie Y., Dong F., Heinbuch S. et al.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 114306.
 35. *Weichman M.L., DeVine J.A., Neumark D.M.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 054302.
<https://doi.org/10.1063/1.4960176>
 36. *Gutsev G.L., Belay K.G., Gutsev L.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 4546.
<https://doi.org/10.1039/C7CP08224J>
 37. *Roy D.R., Roblesand R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 2. P. 194305.
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
 38. *Xue W., Yin S., Ding X.-L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5302.
 39. *Li P., Miser D.E., Rabiei S. et al.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 43. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00297-7)
 40. *Khedr M.H., Abdel Halim K.S., Nasr M.I., El-Mansy A.M.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 430. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.119>
 41. *Reddy B.V., Rasouli F., Hajaligol M.R., Khanna S.N.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.023>
 42. *Боженко К.В., Утенышев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1789.
Bozhenko K.V., Utenyshev A.N., Gutsev L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003 2022. V. 67. № 12. P. 2003.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601751>
 43. *Kappes M.M., Staley R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1286.
 44. *Hagen J., Bernhardt T.M., Woste L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 10437.
 45. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT-2009.
 46. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
<https://doi.org/10.1063/1.470438>
 47. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
 48. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
 49. *Gutsev G.L., Andrews L., Bauschlicher C.W.* // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 109. P. 298.
<https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4>
 50. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5374.
 51. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11961.
<https://doi.org/10.1021/jp002252s>
 52. *Gutsev G.L., Bauschlicher C.W., Jr. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11135.
<https://doi.org/10.1063/1.1621856>
 53. *Pradhan K., Gutsev G.L., Weatherford C.A., Jena P.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 144305.
<https://doi.org/10.1063/1.3570578>
 54. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1473.
<https://doi.org/10.1063/1.481964>
 55. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 312. P. 598.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00976-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00976-8)
 56. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.
 57. *Li S., Zhai H.-J., Wang L.-S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 1. P. 11273.
<https://doi.org/10.1021/jp9082008>
 58. *Li S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6646.

59. *Zhai H.-J., Li S., Dixon D. A., Wang L.-S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5167.
<https://doi.org/10.1021/ja077984d>
60. *Grein F.* // *Int. J. Quantum. Chem.* 2009. V. 109. P. 549.
<https://doi.org/10.1002/qua.21855>
61. *Li S., Jamie M., Hennigan Dixon D.A., Peterson K.A.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 7861.
<https://doi.org/10.1021/jp810182a>
62. *Fang Z., Both J., Li S. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2016. V. 12. P. 3689.
63. *Yang K., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 164117.
<https://doi.org/10.1063/1.3382342>
64. *Gutsev G., Bozhenko K., Gutsev L. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40. P. 562.
<https://doi.org/10.1002/jcc.25739>
65. *Garcia J.M., Shaffer R.E., Sayres Scott G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 24624.
66. *Elliott P., Singh N., Krieger K. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 502. P. 166473.
67. *Zheng Z., Zheng Q., Zhao J.* // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105. P. 085142.

УДК 544.31

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОГАФНАТОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ

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

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

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

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Выполнены синтез и идентификация цирконатогафнатов неодима и гадолия структурного типа пироксидов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1800 К измерена теплоемкость образцов. С помощью высокотемпературной дифрактометрии определены температурные зависимости параметров кубических решеток и оценены коэффициенты термического расширения в диапазоне 298–1273 К. Методом лазерной вспышки измерена теплопроводность образцов и проведен расчет температурных зависимостей теплопроводности с учетом пористости образцов.

Ключевые слова: цирконатогафнаты, теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0044457X23600974, EDN: YENMIQ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконаты и гафнаты лантаноидов структурного типа пироксидов признаны перспективными высокотемпературными теплозащитными материалами для газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [1–3]. В отличие от стабилизированного иттрием диоксида циркония YSZ, который применяется в качестве термобарьерного материала и имеет температурный предел эксплуатации ~1200°C [4], у пироксидов общей формулы Ln₂M₂O₇ (M = Zr, Hf) отсутствуют структурные переходы в области существования вплоть до температур ~1800–2400°C [5, 6]. Предполагается, что цирконаты и гафнаты лантаноидов обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью по отношению к оксидам группы CMAS (оксиды кальция, магния, алюминия и кремния), являющимся основными загрязнителями атмосферного воздуха и представляющим наибольшую опасность для высокотемпературных защитных покрытий [7–10]. Кроме того, теплопроводность цирконатов (~1.0–1.6 Вт/(м К)) ниже, чем стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония YSZ (~2.5 Вт/(м К)) [1, 11–13]. Гафнаты менее изучены, и только для гафната лантана приводится значение теплопроводности 1.3 Вт/(м К) при 1000°C [3], что также ниже, чем у YSZ. Авторы [14] методом лазерной вспышки изучали теплопроводность некоторых цирконатов структурного типа пироксидов (La, Nd, Eu

и Gd) и обнаружили ее понижение в ряду La₂Zr₂O₇...Gd₂Zr₂O₇. Дилатометрические исследования, проведенные в той же работе, показали, что коэффициенты термического расширения (КТР) в интервале температур 300–1700 К составляют ~(8–11) × 10⁻⁶ К⁻¹, причем повышение КТР наблюдается при переходе от цирконата лантана к цирконату гадолия. Термическое расширение цирконатов и гафнатов лантаноидов структурного типа пироксидов исследовали методом высокотемпературной дифракции в работах [15, 16]. Установлено, что в области температур 400–1600 К относительные коэффициенты термического расширения возрастают, за исключением КТР гафната самария, однако авторы оценивают достоверность метода в ±5%. При этом наименьшие КТР наблюдали также для соединений лантана, а максимальными значениями характеризовались соединения гадолия. Термическое расширение гафнатов лантаноидов (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) исследовано методом высокотемпературной дифракции в интервале температур 300–1300 К и наряду с измерениями высокотемпературной теплоемкости при 300–1350 К представлено в работах [17–23]. Показано, что относительные коэффициенты линейного термического расширения увеличиваются в ряду La₂Hf₂O₇...Tb₂Hf₂O₇ от 10 до 14 × 10⁻⁶ К⁻¹ при 1273 К. Теплоемкость цирконатов лантаноидов измерена ранее и приведена в работе [24]. Темпе-

ратурные зависимости теплоемкости имеют первоочередное значение не только для расчета термофизических свойств, например, теплопроводности, но и для оценки на основе термодинамического моделирования высокотемпературной стойкости веществ в условиях контакта с агрессивными средами, в том числе CMAS [10]. Теплопроводность цирконатов неодима и гадолиния была измерена в работе [25] методом лазерной вспышки при 300–1000 К и показано, что она практически в два раза ниже, чем у YSZ. Теплопроводность гафната неодима измеренная в работе [26], изменяется от 3 Вт/(м К) при 300 К до 2 Вт/(м К), а затем возвращается к начальному значению при 1000 К. Теплопроводность гафната гадолиния, найденная в работе [27] в диапазоне 300–1500 К, претерпевает плавное понижение от 2.7 до 2.0 Вт/(м К) без экстремумов.

В рядах цирконатов и гафнатов лантаноидов физико-химические свойства (теплоемкость, КТР, теплопроводность и др.) изменяются дискретно от соединения к соединению. Изучение взаимных твердых растворов открывает путь к созданию материалов с плавным регулированием целевых параметров. Ранее нами исследованы термодинамические свойства твердых растворов $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$, $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ и $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$ и показано, что параметры структуры и их термодинамические свойства подчиняются правилу аддитивности [28]. Свойства твердых растворов типа $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$ в литературе не описаны, имеется лишь информация о синтезе $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ [29–31], а также об изучении физико-химических свойств керамик в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2\text{–HfO}_2$ [32].

Целью настоящей работы является изучение теплоемкости цирконатогафнатов неодима и гадолиния, цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния в интервале температур 310–1800 К, термического расширения и теплопроводности цирконатогафнатов неодима и гадолиния в области 298–1273 К, а также дополнительное изучение теплоемкости цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния в более широком диапазоне температур (310–1800 К) по сравнению с выполненными ранее измерениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цирконатогафнаты неодима и гадолиния получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сесквиоксиды неодима и гадолиния (99.99 мас. %), оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.99 мас. %) и диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. % HCl , ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Синтез и измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии и термического расширения методом высокотемпературной рентгеновской дифракции описаны ранее в работах [19, 33]. Исследование фазового состава образцов проводили на станции Белок/РСА Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ – Курчатов) [34], оборудованной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0.7516 \text{ \AA}$, Si-монокроматор). Измерения проводили при комнатной температуре. Образец закрепляли в криопетле с помощью вакуумного масла. Съемку проводили в геометрии пропускания, расстояние между образцом и детектором составляло 150 мм, а угол отклонения равен 29.5° от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Размер пучка фотонов $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Время съемки одного образца составляло 5 мин. Дифрактограммы приведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [35], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB_6 (NIST № 660a, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 4.1569162(1) \text{ \AA}$ при $T = 22.5^\circ\text{C}$). Определение фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел [36]. Элементный анализ на соотношение металлов выполняли методом ICP на приборе Thermo Scientific iCAP XR. Морфологию поверхности изучали с помощью электронного микроскопа Tescan Amber. Термический анализ и измерение теплоемкости образцов в интервале 310–1800 К проводили на установке термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch. Термическое расширение изучали, используя дифрактометр Bruker D8 Discover A25 с высокотемпературной приставкой НТК 1200N. Измерения температуропроводности проводили на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash. Молекулярную массу соединений рассчитывали на основе рекомендаций [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований синтезированы образцы цирконатогафнатов неодима и гадолиния. Для измерения теплоемкости индивидуальных цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния использовали те же образцы, что и в работах [19, 22, 24]. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что полученные образцы были однофазными, имели структурный тип пироклора ($Fd\bar{3}m$), не содержали примесей и не являлись наноразмерными. Параметры кубической решетки и состав образцов приведены в табл. 1. Дифрактограммы цирконатогафнатов неодима и гадолиния приведены на рис. 1. Морфология поверхности образцов приведена в приложении (рис. S1) и соответствует удовлетворительной закристаллизованности полученных образцов. Анализ дифракционных отражений по Шереру пока-

Таблица 1. Состав, параметры кристаллической структуры, молекулярные массы и рентгеновская плотность синтезированных цирконатов, гафнатов и цирконатогафнатов неодима и гадолиния структурного типа пирохлора $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Nd, Gd}$; $\text{B} = \text{Zr, Hf}$

| Соединение | Содержание металла, ат. % | | | | a , Å | М. м., г/моль | ρ_T , г/см ³ |
|------------------------------------|---------------------------|------|------|------|--------------|------------------|---------------------------------|
| | Nd | Gd | Zr | Hf | | | |
| $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 50.2 | — | 49.8 | — | 10.664(4) | 582.9238 | 6.383 |
| $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ | 50.0 | — | — | 50.0 | 10.651(4) | 751.4898 | 8.259 |
| $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ | 50.9 | — | 24.4 | 24.8 | 10.64788(3)* | 670.1898 | 7.372 |
| $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | — | 49.1 | — | 50.9 | 10.518(8) | 608.9438 | 6.950 |
| $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ | — | 50.1 | — | 49.9 | 10.455(4) | 783.4758 | 9.104 |
| $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ | — | 49.1 | 25.4 | 25.5 | 10.52370(3)* | 696.2098 | 7.933 |

* Получено на синхротронном излучении.

зал, что ОКР имеют размеры >100 нм и, следовательно, не являются наноразмерными, полученные при выполнении настоящей работы данные не требуют внесения поправок на размерность образцов.

Найденные в результате химического анализа соотношения металлов в образцах (табл. 1) включают неопределенности химического анализа (до ± 0.8 ат. %). Возможные отклонения от стехиометрии до 1 ат. %, по оценкам [38], не могут внести существенных искажений в теплоемкость и тем более в теплопроводность и термическое расширение.

Молярную теплоемкость цирконатов, гафнатов и цирконатогафнатов неодима и гадолиния измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1800 К. Экспериментальные результаты приведены в приложении (табл. S1–S6). Сглаживание экспериментальных данных и расчет термодинамических функций выполнены с помощью программы CpFit [39, 40] (табл. 2–4). Температурные зависимости теплоемкости изученных образцов также представлены в виде уравнения Майера–Келли [41], параметры которого приведены в табл. 5. На рис. 2 приведены температурные зависимости молярной теплоемкости цирконатогафнатов неодима (1) и гадолиния (3). Видно, что в пределах погрешности метода ДСК, определяемой как $\pm 2.5\%$, экспериментальные кривые практически совпадают с аддитивно рассчитанными из теплоемкости двойных оксидов зависимостями $1/2[C_p(\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 2) и $1/2[C_p(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 4). Теплоемкость цирконатогафната неодима (1) на рис. 2 располагается выше теплоемкости цирконатогафната гадолиния (3), несмотря на увеличение массы последнего. Такая величина теплоемкости $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ обеспечивается вкладом в нее взаимодействия 4f-электронной оболочки с кристаллическим полем (аномалия Шоттки), а относитель-

ное понижение теплоемкости $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ связано с лантаноидным сжатием [42].

Термическое расширение. Температурные зависимости параметров кристаллических решеток цирконатогафнатов неодима и гадолиния изучали методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К. Результаты измерений представлены в табл. 6 и на рис. 3. Температурные зависимости параметров решеток $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ удовлетворительно описываются линейными уравнениями:

$$a(\text{Å}) = (10.6171 \pm 0.0006) + (1.0688 \pm 0.0096) \times 10^{-6} T, \quad R^2 = 0.9999, \quad (1)$$

$$a(\text{Å}) = (10.5440 \pm 0.0011) + (1.1794 \pm 0.0147) \times 10^{-6} T, \quad R^2 = 0.9992. \quad (2)$$

Относительные линейные коэффициенты термического расширения рассчитывали из соотношения:

$$a_{298} (\text{K}^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT). \quad (3)$$

Полученные значения ($\alpha_{298} = 10.04 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\alpha_{298} = 11.05 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$) не зависят от температуры в исследованном интервале, так как уравнения (1) и (2) имеют линейный вид и не содержат членов второй и более высоких степеней, в то время как наклоны температурных зависимостей параметров, определяющих линейные коэффициенты термического расширения (уравнение (3)), разные.

Значения текущего коэффициента термического расширения (α_T):

$$a_T (\text{K}^{-1}) = (1/a_T)(da/dT) \quad (4)$$

приведены в табл. 6, как и величины относительного линейного расширения TE :

$$TE (\%) = 100 \times (a_T - a_{298})/a_{298}. \quad (5)$$

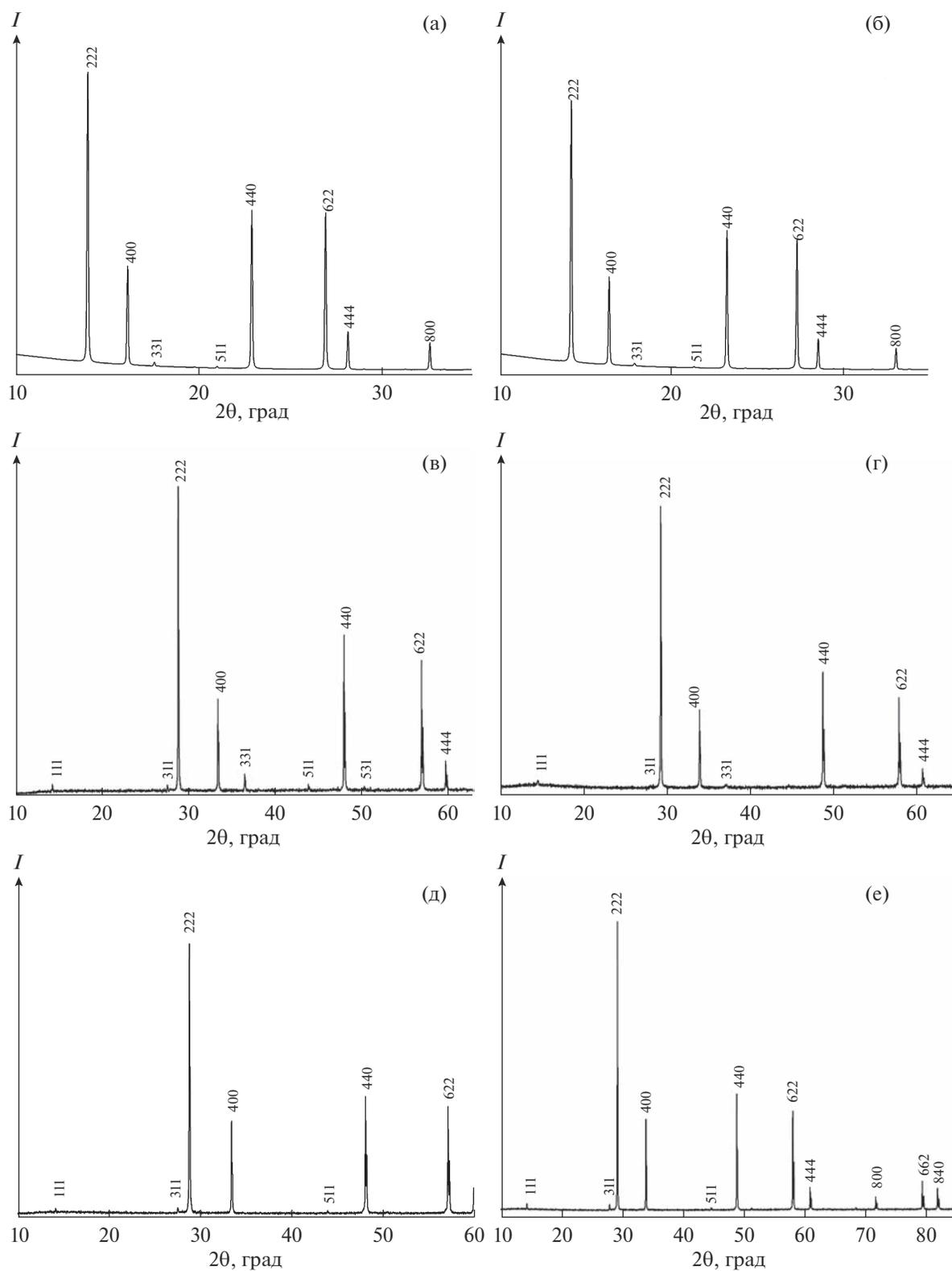


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.64788(3) \text{ \AA}$ (а); $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.52370(3) \text{ \AA}$ (б); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $a = 10.664(4) \text{ \AA}$ (в); $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $a = 10.651(4) \text{ \AA}$ (г); $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $a = 10.518(8) \text{ \AA}$ (д); $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $a = 10.455(4) \text{ \AA}$ (е), структурный тип пироклора $Fd\bar{3}m$. Данные (а), (б) получены на синхротронном излучении, остальные – в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции цирконатов неодима и гадолиния

| T, K | $C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К) | $S^\circ(T) - S^\circ(298.15),$ Дж/(моль К) | $H^\circ(T) - H^\circ(298.15),$ Дж/моль | $\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К) |
|---------------|--------------------------------|--|--|---------------------------------|
| $Nd_2Zr_2O_7$ | | | | |
| 298.15 | 231.3 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 232.0 | 1.433 | 428.6 | 0.00433 |
| 318 | 238.0 | 15.13 | 4660 | 0.476 |
| 350 | 246.8 | 38.38 | 12420 | 2.894 |
| 400 | 257.1 | 72.04 | 25030 | 9.465 |
| 450 | 264.6 | 102.8 | 38080 | 18.15 |
| 500 | 270.3 | 131.0 | 51460 | 28.04 |
| 600 | 278.7 | 181.0 | 78940 | 49.47 |
| 700 | 285.0 | 224.5 | 107100 | 71.44 |
| 800 | 290.0 | 262.9 | 135900 | 93.02 |
| 900 | 294.4 | 297.3 | 165100 | 113.8 |
| 1000 | 298.3 | 328.5 | 194800 | 133.8 |
| 1100 | 301.9 | 357.1 | 224800 | 152.8 |
| 1200 | 305.4 | 383.6 | 255100 | 170.9 |
| 1300 | 308.7 | 408.1 | 285800 | 188.2 |
| 1400 | 311.9 | 431.1 | 316900 | 204.8 |
| 1500 | 315.0 | 452.7 | 348200 | 220.6 |
| 1600 | 318.1 | 473.2 | 379900 | 235.8 |
| 1700 | 321.2 | 492.6 | 411800 | 250.3 |
| 1800 | 324.1 | 511.0 | 444100 | 264.3 |
| $Gd_2Zr_2O_7$ | | | | |
| 298.15 | 222.5 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 223.1 | 1.378 | 412.3 | 0.004253 |
| 318 | 228.7 | 14.55 | 4480 | 0.4562 |
| 350 | 237.0 | 36.88 | 11940 | 2.776 |
| 400 | 246.9 | 69.21 | 24050 | 9.091 |
| 450 | 254.5 | 98.74 | 36590 | 17.44 |
| 500 | 260.6 | 125.9 | 49470 | 26.94 |
| 600 | 270.2 | 174.3 | 76030 | 47.56 |
| 700 | 278.0 | 216.5 | 103450 | 68.75 |
| 800 | 284.7 | 254.1 | 131600 | 89.61 |
| 900 | 290.9 | 288.0 | 160400 | 109.8 |
| 1000 | 296.7 | 319.0 | 189800 | 129.2 |
| 1100 | 302.4 | 347.5 | 219700 | 147.8 |
| 1200 | 308.0 | 374.1 | 250200 | 165.5 |
| 1300 | 313.4 | 398.9 | 281300 | 182.5 |
| 1400 | 318.7 | 422.3 | 312900 | 198.8 |
| 1500 | 323.8 | 444.5 | 345000 | 214.5 |
| 1600 | 328.6 | 465.6 | 377700 | 229.5 |
| 1700 | 333.3 | 485.6 | 410800 | 244.0 |
| 1800 | 337.7 | 504.8 | 444300 | 258.0 |

Таблица 3. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции гафнатов неодима и гадолиния

| T , К | $C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К) | $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К) | $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль | $\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К) |
|---------------|---------------------------------|---|---|----------------------------------|
| $Nd_2Hf_2O_7$ | | | | |
| 298.15 | 232.8 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 233.3 | 1.442 | 431.2 | 0.00467 |
| 320 | 238.4 | 16.67 | 5150 | 0.576 |
| 350 | 245.0 | 38.33 | 12400 | 2.900 |
| 400 | 253.9 | 71.65 | 24890 | 9.437 |
| 450 | 260.8 | 102.0 | 37760 | 18.06 |
| 500 | 266.3 | 129.7 | 50940 | 27.86 |
| 600 | 275.0 | 179.1 | 78030 | 49.06 |
| 700 | 281.7 | 222.0 | 105900 | 70.77 |
| 800 | 287.5 | 260.0 | 134300 | 92.09 |
| 900 | 292.8 | 294.2 | 163400 | 112.7 |
| 1000 | 297.6 | 325.3 | 192900 | 132.4 |
| 1100 | 302.2 | 353.9 | 222900 | 151.3 |
| 1200 | 306.6 | 380.4 | 253300 | 169.3 |
| 1300 | 310.9 | 405.1 | 284200 | 186.5 |
| 1400 | 315.2 | 428.3 | 315500 | 202.9 |
| 1500 | 319.5 | 450.2 | 347200 | 218.7 |
| 1600 | 323.7 | 470.9 | 379400 | 233.8 |
| 1700 | 328.0 | 490.7 | 412000 | 248.3 |
| 1800 | 332.4 | 509.5 | 445000 | 262.3 |
| $Gd_2Hf_2O_7$ | | | | |
| 298.15 | 223.1 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 223.7 | 1.382 | 413.3 | 0.00433 |
| 320 | 229.5 | 16.01 | 4947 | 0.550 |
| 350 | 236.9 | 36.92 | 11950 | 2.780 |
| 400 | 246.5 | 69.21 | 24050 | 9.097 |
| 450 | 253.6 | 98.68 | 36560 | 17.44 |
| 500 | 259.0 | 125.7 | 49380 | 26.93 |
| 600 | 266.6 | 173.6 | 75690 | 47.49 |
| 700 | 271.8 | 215.1 | 102600 | 68.54 |
| 800 | 276.0 | 251.7 | 130000 | 89.20 |
| 900 | 279.7 | 284.4 | 157800 | 109.1 |
| 1000 | 283.1 | 314.1 | 185900 | 128.1 |
| 1100 | 286.5 | 341.2 | 214400 | 146.3 |
| 1200 | 289.7 | 366.3 | 243200 | 163.6 |
| 1300 | 292.7 | 389.6 | 272400 | 180.1 |
| 1400 | 295.6 | 411.4 | 301800 | 195.9 |
| 1500 | 298.3 | 431.9 | 331500 | 210.9 |
| 1600 | 300.9 | 451.2 | 361400 | 225.3 |
| 1700 | 303.3 | 469.5 | 391600 | 239.2 |
| 1800 | 305.4 | 486.9 | 422100 | 252.5 |

Таблица 4. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции цирконатогафнатов неодима и гадолиния

| T , К | $C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К) | $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К) | $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль | $\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К) |
|-----------------------------|---------------------------------|---|---|----------------------------------|
| $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ | | | | |
| 298.15 | 228.8 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 229.4 | 1.417 | 423.9 | 0.00400 |
| 318 | 234.9 | 14.95 | 4604 | 0.4720 |
| 350 | 243.0 | 37.87 | 12250 | 2.870 |
| 400 | 252.7 | 70.98 | 24660 | 9.330 |
| 450 | 260.0 | 101.2 | 37480 | 17.88 |
| 500 | 266.0 | 128.9 | 50640 | 27.62 |
| 550 | 271.0 | 154.5 | 64070 | 38.00 |
| 600 | 275.5 | 178.3 | 77730 | 48.71 |
| 700 | 283.0 | 221.3 | 105700 | 70.36 |
| 800 | 289.3 | 259.5 | 134300 | 91.66 |
| 900 | 294.7 | 293.9 | 163500 | 112.3 |
| 1000 | 299.7 | 325.2 | 193200 | 132.0 |
| 1100 | 304.3 | 354.0 | 223400 | 150.9 |
| 1200 | 308.7 | 380.7 | 254100 | 169.0 |
| 1300 | 313.2 | 405.6 | 285200 | 186.2 |
| 1400 | 317.6 | 428.9 | 316700 | 202.7 |
| 1500 | 322.1 | 451.0 | 348700 | 218.5 |
| 1600 | 326.7 | 471.9 | 381100 | 233.7 |
| 1700 | 331.3 | 491.9 | 414000 | 248.3 |
| 1800 | 336.0 | 511.0 | 447400 | 262.4 |
| $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ | | | | |
| 298.15 | 224.3 | 0 | 0 | 0 |
| 300 | 224.8 | 1.389 | 415.4 | 0.00433 |
| 318 | 230.1 | 14.65 | 4511 | 0.4645 |
| 350 | 237.8 | 37.08 | 12000 | 2.793 |
| 400 | 246.9 | 69.46 | 24130 | 9.136 |
| 450 | 253.7 | 98.95 | 36650 | 17.50 |
| 500 | 259.0 | 126.0 | 49480 | 27.02 |
| 600 | 267.1 | 174.0 | 75810 | 47.61 |
| 700 | 273.1 | 215.6 | 102800 | 68.70 |
| 800 | 277.9 | 252.4 | 130400 | 89.40 |
| 900 | 281.9 | 285.3 | 158400 | 109.4 |
| 1000 | 285.5 | 315.2 | 186700 | 128.5 |
| 1100 | 288.8 | 342.6 | 215500 | 146.7 |
| 1200 | 291.9 | 367.9 | 244500 | 164.1 |
| 1300 | 295.0 | 391.4 | 273800 | 180.7 |
| 1400 | 298.1 | 413.3 | 303500 | 196.5 |
| 1500 | 301.1 | 434.0 | 333500 | 211.7 |
| 1600 | 304.1 | 453.5 | 363700 | 226.2 |
| 1700 | 306.9 | 472.0 | 394300 | 240.1 |
| 1800 | 309.7 | 489.7 | 425100 | 253.5 |

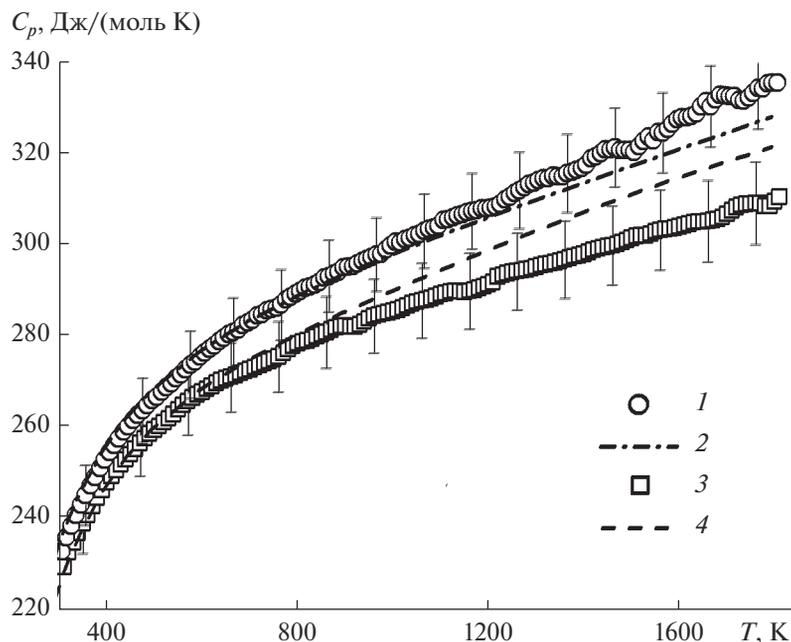


Рис. 2. Экспериментальная молярная теплоемкость цирконатогафната неодима (1); $1/2[C_p(\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (2); гадолиния (3) и $1/2[C_p(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (4).

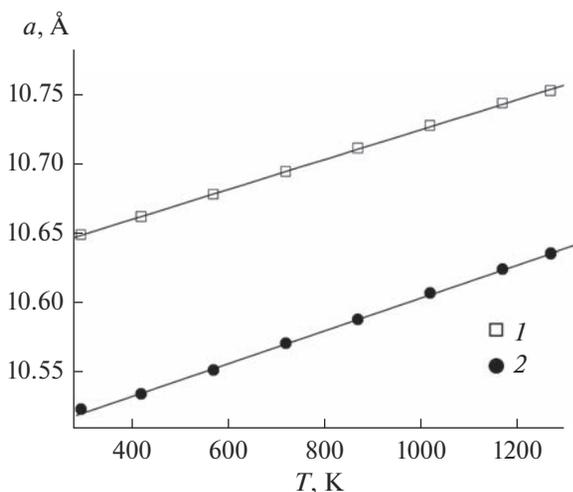


Рис. 3. Температурные зависимости параметров a кубических решеток $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ (1) и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ (2).

Температуропроводность и теплопроводность.

Температуропроводность цирконатогафнатов неодима и гадолиния измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–1273 К и вместе с рассчитанной теплопроводностью приведена в табл. 7 и на рис. 4. Расчет теплопроводности проводили по соотношениям:

$$k' = C_p \rho \alpha, \quad (6)$$

где k' – теплопроводность образца с плотностью ρ , α – его температуропроводность.

Переход к теплопроводности для беспористых образцов осуществляли в соответствии с рекомендациями [43]:

$$k'/k = 1 - 4/3\phi; \quad \phi = 1 - \rho/\rho_T, \quad (7)$$

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Майера–Келли $C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = A + B \times T - C/T^2$ для цирконатогафнатов, цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния, $T = 310\text{--}1800$ К

| Соединение | A | B | C | R^2 |
|------------------------------------|-------|-----------|-----------|--------|
| $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 274.6 | 0.0283167 | 4618800.8 | 0.9993 |
| $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ | 262.5 | 0.0342277 | 3406703.9 | 0.9989 |
| $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ | 262.3 | 0.0413104 | 4150150.3 | 0.9993 |
| $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 252.1 | 0.0487308 | 3948357.2 | 0.9997 |
| $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ | 262.9 | 0.0246751 | 4157392.9 | 0.9953 |
| $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ | 262.9 | 0.0267559 | 4237955.2 | 0.9995 |

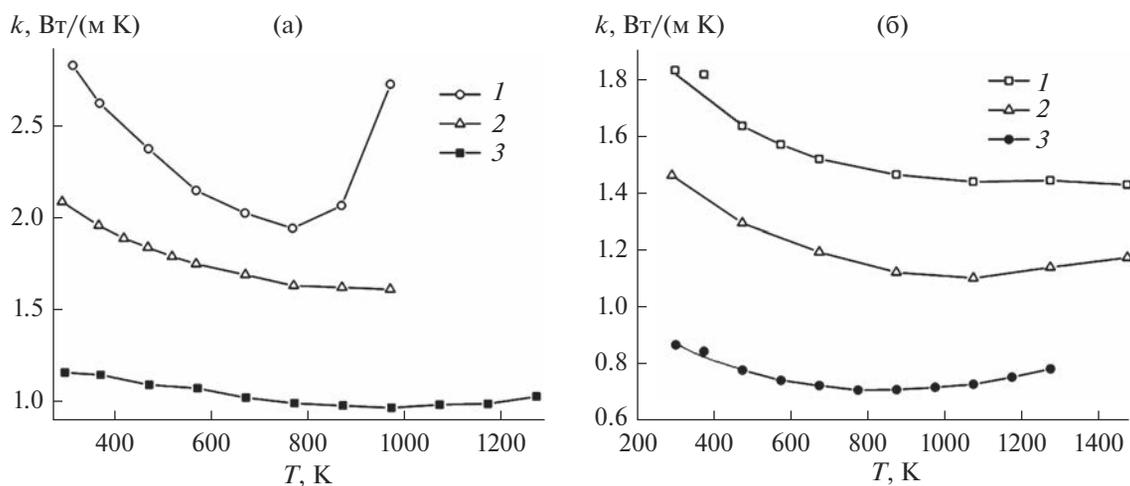


Рис. 4. Теплопроводность а) $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1) [26], $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2) [25], $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ (3); б) $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1) [27], $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2) [25], $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ (3).

где k – теплопроводность беспористого образца, ϕ – пористость, ρ_T – теоретическая (рентгеновская) плотность образца.

Плотность образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания.

Таблица 6. Термическое расширение $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$. Температурная зависимость параметра a , текущего коэффициента линейного термического расширения (α_T) и линейное относительное термическое расширение (TE)

| T , К | a , Å | $\alpha_T \times 10^{-6}$, K^{-1} | TE , % |
|-----------------------------|---------|---|----------|
| $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ | | | |
| 298 | 10.649 | 10.04 | 0.00 |
| 423 | 10.662 | 10.03 | 0.13 |
| 573 | 10.678 | 10.01 | 0.29 |
| 723 | 10.694 | 9.99 | 0.45 |
| 873 | 10.711 | 9.98 | 0.62 |
| 1023 | 10.727 | 9.96 | 0.78 |
| 1173 | 10.743 | 9.95 | 0.94 |
| 1273 | 10.752 | 9.94 | 1.03 |
| $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ | | | |
| 298 | 10.525 | 11.05 | 0.00 |
| 423 | 10.536 | 11.04 | 0.11 |
| 573 | 10.553 | 11.02 | 0.28 |
| 723 | 10.572 | 11.00 | 0.47 |
| 873 | 10.589 | 10.98 | 0.64 |
| 1023 | 10.608 | 10.96 | 0.83 |
| 1173 | 10.625 | 10.95 | 1.00 |
| 1273 | 10.636 | 10.93 | 1.11 |

На рис. 4 представлены экспериментальные кривые теплопроводности в диапазоне 300–1300 К для гафнатов (кривая 1), цирконатов (кривая 2) и цирконатогафнатов (кривая 3) неодима (а) и гадолиния (б). Отметим, что теплопроводность уменьшается с повышением температуры до ~1000 К в результате уменьшения влияния фононной проводимости, которая характерна для диэлектрических поликристаллических материалов, тогда как при более высоких температурах преобладает тепловое излучение [44]. Как видно из рис. 4а и 4б, в обоих случаях теплопроводность понижается в ряду гафнат–цирконат–цирконатогафнат, а также при переходе к более тяжелому лантаноиду, что согласуется с теоретическими представлениями и объясняется уменьшением пробега фононов в результате искажения кристаллической структуры из-за различий в величине ионных радиусов Zr^{4+} и Hf^{4+} . Наиболее четко влияние искажения решетки, вызванного внедрением ионов с разными массами, наблюдается для высокоэнтропийных оксидов [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цирконатогафнаты неодима и гадолиния структурного типа пироклора ($Fd3m$) синтезированы и охарактеризованы с помощью РФА, РЭМ и элементного анализа. В интервале температур 310–1800 К измерена молярная теплоемкость $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$, а также $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$), теплоемкость которых исследована ранее в области 310–1300 К, и установлено отсутствие структурных превращений. Температурные зависимости теплоемкости представлены в численной форме и в виде уравнения Майера–Келли. Определены температурные зависимости параметров a кубических решеток цирко-

Таблица 7. Температуропроводность образцов плотностью ρ и пористостью ϕ и теплопроводность беспористых образцов цирконатогафнатов и гафнатов неодима и гадолиния

| Nd ₂ ZrHfO ₇ , $\rho = 5.34 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.270$ | | | Gd ₂ ZrHfO ₇ , $\rho = 6.15 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.312$ | | |
|--|-------------------------------|-------------|--|-------------------------------|-------------|
| T, К | α , мм ² /с | k, Вт/(м К) | T, К | α , мм ² /с | k, Вт/(м К) |
| 298.7 | 0.406 | 0.99 | 300.1 | 0.307 | 0.86 |
| 373.0 | 0.370 | 0.98 | 373.2 | 0.277 | 0.84 |
| 473.2 | 0.332 | 0.93 | 473.4 | 0.241 | 0.77 |
| 573.3 | 0.314 | 0.91 | 573.4 | 0.222 | 0.74 |
| 673.4 | 0.291 | 0.87 | 673.4 | 0.211 | 0.72 |
| 773.4 | 0.276 | 0.85 | 773.4 | 0.202 | 0.70 |
| 873.5 | 0.267 | 0.83 | 873.5 | 0.199 | 0.70 |
| 973.7 | 0.259 | 0.82 | 973.7 | 0.198 | 0.71 |
| 1073.6 | 0.259 | 0.84 | 1073.6 | 0.198 | 0.73 |
| 1173.4 | 0.256 | 0.84 | 1173.7 | 0.202 | 0.75 |
| 1273.4 | 0.262 | 0.87 | 1273.7 | 0.207 | 0.78 |

натогафнатов неодима и гадолиния и показано, что относительные линейные коэффициенты теплового расширения в области 298–1273 К остаются практически постоянными. Температуропроводность цирконатогафнатов неодима и гадолиния и гафнатов неодима и гадолиния измерена в диапазоне 298–1273 К, рассчитаны значения теплопроводности. Обнаружено, что теплопроводность цирконатогафнатов меньше, чем двойных оксидов. Полученные данные могут быть использованы при разработке термобарьерных и защитных покрытий для газотурбинных установок и авиадвигателей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук, МК–2479.2022.1.3.

Измерения теплоемкости Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ выполнены при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для А.В. Гуськова

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600974>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vassen R., Cao X., Tietz F. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
2. *Mikusiewicz M., Migas D., Moskal G.* // J. Surf. Coat. Technol. 2018. V. 354. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
3. *Liang P., Dong S., Zeng J. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07235>
4. *Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
5. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
6. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов: цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
7. *Wang Y., Ma Z., Liu L., Liu Y.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 1380. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0514-x>
8. *Chen H-F., Zhang C., Song P. et al.* // Rare Metals. 2020. V. 39. P. 498. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01307-1>
9. *Cong L., Li W., Song Q. et al.* // Corros. Sci. 2022. V. 209. P. 110714. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110714>
10. *Poerschke D.L., Levi C.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006>
11. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. V. 85. P. 3031. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
12. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 249. P. 259. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00235-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00235-3)

13. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 269. P. L9. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00629-4](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00629-4)
14. *Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1338. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
15. *Govindan Kutti K.V., Rajagopalan S., Mathews C.K.* // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
16. *Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Auvathraman R.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 168. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80639-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80639-G)
17. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1017. <https://doi.org/1134/S0036023621070056>
18. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 861. <https://doi.org/1134/S0036023621060103>
19. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 20733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>
20. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 1015. <https://doi.org/10.1134/S0020168521100046>
21. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1710. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110085>
22. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
23. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S0020168521070074>
24. *Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
25. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 3031. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
26. *Shlyakhtina A.V., Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E. et al.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 155. P. 111971. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111971>
27. *Yang P., An Y., Yang D. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 13. P. 21367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.234>
28. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S0044453720020120>
29. *Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И., Гавриш А.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 589.
30. *Зоз Е.И., Гавриш А.М., Гулько Н.В.* // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 109.
31. *Зоз Е.И., Яковенко Н.Г., Николаенко А.А.* // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 310.
32. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 695. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032>
33. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
34. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
35. *Svetogorov R.D.* Computer program Dionis – Diffraction Open Integration Software: RF, Certificate of State Registration No. 2018660965, 30.08.2018.
36. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // J. Appl. Crystallogr. 1976. V. 9. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
37. *Meija T.B., Coplen M., Berglund W.A. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. P. 265. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
38. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892. <https://doi.org/2020.09072>
39. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
40. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
41. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
42. *Tari A.* // Sci. World. 2003. P. 211. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
43. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3003. <https://doi.org/10.1023/a:1017970924312>
44. *Chen H., Gao Y., Liu Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.081>
45. *Guo X., Yu Y., Ma W. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 24. P. 36084. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.122>

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ФТОРИДА НИТРИЛА FNO_2

© 2023 г. М. И. Никитин^а, К. Г. Сморгачев^а, А. С. Алиханян^{а, *}

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

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

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Рассмотрены и проанализированы противоречивые литературные данные о термической устойчивости, некоторых методах синтеза и термодинамических характеристиках фтористого нитрила. Получены надежные оценки энтальпий реакций: $2\text{FNO}_2 = 2\text{FNO} + \text{O}_2$, $\Delta_f H^\circ(0) \geq 173.5$; $\text{NO}_2 + 2\text{CoF}_3(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{Co}_2\text{F}_5(\text{к})$, $\Delta_f H^\circ(0) = -7.4$; $3/2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NaF}(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{NO} + \text{NaNO}_3(\text{к})$, $\Delta_f H^\circ(0) = 11.3$ кДж/моль. Рекомендована новая величина энтальпии образования фторида нитрила $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -161 \pm 15$ кДж/моль. На примере взаимодействия FNO_2 с $\text{V}_2\text{O}_5(\text{к})$ показана невозможность образования кристаллического пентафторида ванадия.

Ключевые слова: оксогалогениды азота, фторид нитрила, равновесия, энтальпии реакций, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X23600676, **EDN:** FFFRKK

ВВЕДЕНИЕ

Известны два оксид-фторида азота с одним атомом фтора и связью F–N: фтористые нитрозил FNO и нитрил FNO_2 . Эти вещества применяются в синтезе как органических, так и неорганических соединений [1] в качестве фторирующих агентов [2] и для введения в молекулы нитрозо- и нитрогрупп [3]. Фторид нитрила является сильным окислителем и рассматривается как перспективный компонент ракетного топлива [4]. Однако необходимая для количественных оценок этих свойств энтальпия образования FNO_2 , в отличие от FNO [5], определена, по-видимому, недостаточно надежно и приводит к принципиальному различию рассчитанных значений равновесного содержания продуктов реакций с его участием и экспериментально полученных. В настоящей работе рассмотрены такие примеры с целью уточнения энтальпии образования газообразного FNO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Первичные экспериментальные данные по целевому определению энтальпии образования газообразного FNO_2 фактически отсутствуют. Это недоступная работа [6], в которой измерена энтальпия $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 = 2\text{FNO}_2$, и частное сообщение в [7] об определении энтальпии его растворения в воде.

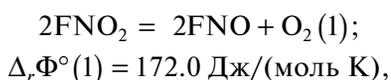
Обе работы проанализированы в [8], где приведено значение $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -102.9 \pm 20.9$ кДж/моль. Столь большая экспериментальная погрешность, не характерная для калориметрических измерений, уже свидетельствует о возможных методических ошибках и ненадежности полученных результатов. Уточнение термодинамических функций $\text{NO}_2(\text{г})$ в [9] практически не изменило величину $\Delta_f H^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -102.9 \pm 20$ кДж/моль, так как, по-видимому, был проведен только пересчет энтальпий реакций из [8] к 0 К.

Рассмотренные ниже экспериментальные данные состоят из набора измерений и полуколичественных наблюдений о реакциях с участием фторида нитрила. Они привычны для синтетиков и, как правило, приводятся в литературе. Это температуры синтеза и разложения веществ (в вакууме и при атмосферном давлении), их фазовое состояние, выход целевого продукта, визуально наблюдаемые изменения цвета и состояния поверхности реагентов. Расчеты с их использованием имеют характер оценок. Подробно они рассмотрены в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [10] фторид нитрила относится к термически нестойким соединениям азота с фтором и кислородом, диссоциирующим при 473–573 К. Из ок-

софторидов устойчив только фторид нитрозила FNO. Рассмотрим разложение FNO₂ при 573 К до наиболее близкого по составу устойчивого соединения FNO по реакции:



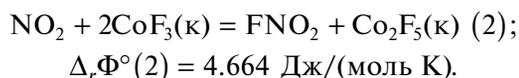
для которой $\Delta_rH^\circ(1, 0) = 80.5 \text{ кДж/моль}$ [9]¹. Из условия стехиометрии $P(\text{FNO}) = 2P(\text{O}_2)$, общее давление $P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2) + P(\text{FNO}_2)$ равно 1 атм., величина $K^\circ(1) = 44 - P(\text{FNO}_2) = 0.0033 \text{ атм.}$ Таким образом, качественное утверждение о термической нестойкости FNO₂ хорошо согласуется с расчетом, а возможно, и основано на нем.

Авторы данной работы не обнаружили в литературе подтверждения справедливости этих экспериментальных данных. Более того, многие реакции с участием фторида нитрила, в том числе и некоторые его синтезы, проводятся как раз при $T \sim 573 \text{ К}$. Несмотря на неустойчивость, его выход оказывается высоким. Объяснить это можно значительно завышенной энтальпией образования FNO₂.

Необходимым условием для проведения эффективного синтеза FNO₂ является малая величина парциального давления продуктов его диссоциации по реакции (1). При 573 К в заданном соотношении $(P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2))/P(\text{FNO}_2) < 0.1$ и $P(\text{FNO}_2) = 1$ парциальное давление FNO равно 0.066 атм., O₂ – 0.033 атм. Соответственно, $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-4}$ и $\Delta_rH^\circ(1) = 140.5 \text{ кДж/моль}$. Уменьшение парциального давления в 10 раз дает $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-5}$ и $\Delta_rH^\circ(1) = 151.5 \text{ кДж/моль}$. Это возможно, если величина $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2)$ на 30–35 кДж/моль является более отрицательной, чем принятая в [9]. Еще большее отличие (на 46.5 кДж/моль) получается при $(P(\text{FNO}) + P(\text{O}_2))/P(\text{FNO}_2) < 0.01$, $P(\text{FNO}_2) = 1$, $P(\text{FNO}) = 0.00666$, $P(\text{O}_2) = 0.00333 \text{ атм.}$, когда $K^\circ(1) = 1.48 \times 10^{-7}$ и $\Delta_rH^\circ(1) \geq 173.5 \text{ кДж/моль}$. Последняя величина приводит к $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2(\text{г})) \leq -149.4 \text{ кДж/моль}$, которую следует рассматривать только как оценку сверху.

Простой и эффективный синтез фторида нитрила фторированием диоксида азота $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{CoF}_3(\text{к}) = 2\text{FNO}_2 + 2\text{CoF}_2(\text{к})$ при 573 К и атмосферном давлении был предложен в [13]. Использовали проточный реактор с перемешиванием предварительно фторированного в нем до трифторида кобальта(II). Соотношение количеств исходных продуктов составляло 0.87 моль NO₂/9 моль CoF₃(к). Синтез продолжали 30 мин. Выход по FNO₂ составил 89.5%. С учетом диссоциации в реакторе N₂O₄ до NO₂ и существования смешанного

фторида кобальта Co₂F₅(к) [14] реакцию фторирования NO₂ следует записать в виде:



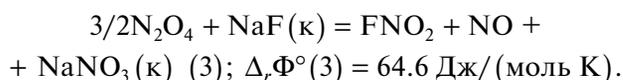
В охлаждаемом жидким азотом приемнике продуктов, выходящих из реактора, конденсировался почти чистый FNO₂ с небольшой примесью NO₂. Оценить соотношение давлений, численно равное константе равновесия реакции (4), можно по величине выхода FNO₂: $K^\circ(2) = 89.5/10.5 = 8.5$.

Предполагается, что 100%-ный выход не достигается вследствие протекания обратной реакции по схеме (2). Активности Co₂F₅(к) и CoF₃(к) приняты равными единице благодаря большому избытку фторида кобальта(III). Энтальпия реакции (2) $\Delta_rH^\circ(2) = -7.4 \text{ кДж/моль}$. $\Delta_rH^\circ(\text{FNO}_2(\text{г}), 0) = -59.5 \pm 11.0 \text{ кДж/моль}$. В расчете использована найденная в [14] энтальпия образования кристаллического трифторида кобальта, скорректированная с учетом существования соединения Co₂F₅(к), $\Delta_rH^\circ(\text{CoF}(\text{к}), 0) = -872.3 \pm 10 \text{ кДж/моль}$. При этом разность $[2\Delta_rH^\circ(\text{CoF}_3(\text{к}), 0) - \Delta_rH^\circ(\text{Co}_2\text{F}_5(\text{к}), 0)] = -189.1 \text{ кДж/моль}$ [15].

Следует отметить, что анализ равновесия реакции (2) планировался для решения обратной задачи – проверки разности энтальпий образования фторидов кобальта. Последняя величина найдена только в работе [15] и сама нуждается в подтверждении.

Очевидно, для решения задачи нужно использовать реакцию, константа равновесия и термодинамические свойства всех участников которой, кроме FNO₂, надежно и достаточно точно определены.

В [16] рекомендуется синтез фторида нитрила по реакции $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaF}(\text{к}) = \text{FNO}_2 + \text{NaNO}_3(\text{к})$. Взаимодействие проводили в стеклянном реакторе, содержащем обезвоженный прогревом в вакууме фторид натрия, на который при температуре жидкого азота намораживался N₂O₅. Количество N₂O₅ определяли объемом вакуумной системы так, чтобы при протекании и завершении реакции при последующем повышении температуры до 308 К давление в стеклянном реакторе не превышало атмосферное. Доведение реакции до состояния равновесия сопровождалось разложением N₂O₅ и достигалось за несколько циклов нагрева–охлаждения с откачкой, как сказано в [16], кислорода. Таким образом, в равновесии находились газообразные N₂O₄, N₂O₃, NO₂ и NO и кристаллические NaF и NaNO₃. С их участием можно рассмотреть только одно независимое уравнение реакции, например:



¹ В этом и последующих расчетах использованы энтальпии образования и термодинамические функции участников реакций, взятые из работ [9, 11, 12].

Таблица 1. Общее ΣP_i и парциальные давления (атм), константы равновесия при 300 К и энтальпия реакции (3) при 0 К кДж/моль

| T, К | N ₂ O ₄ | FNO ₂ | NO | NO ₂ | N ₂ O ₃ | ΣP_i | $K^\circ(3)$ | $\Delta_f H^\circ(3)$ |
|------------------|-------------------------------|------------------|------|-----------------|-------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Выход 30.2–28.7% | | | | | | | | |
| 270 | 0.04 | 0.42 | 0.42 | 0.02 | 0.01 | 0.92 | 22.0 | 10.50 |
| 280 | 0.04 | 0.42 | 0.42 | 0.04 | 0.01 | 0.93 | 22.0 | 10.89 |
| 290 | 0.04 | 0.42 | 0.42 | 0.06 | 0.009 | 0.94 | 22.0 | 11.28 |
| 300 | 0.04 | 0.42 | 0.42 | 0.08 | 0.007 | 0.97 | 22.0 | 11.67 |
| 310 | 0.04 | 0.42 | 0.42 | 0.1 | 0.006 | 1.0 | 22.0 | 12.06 |
| Выход 32.2–31.3% | | | | | | | | |
| 270 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.01 | 0.008 | 0.87 | 176 | 5.84 |
| 280 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.02 | 0.007 | 0.88 | 176 | 6.05 |
| 290 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.03 | 0.005 | 0.88 | 176 | 6.27 |
| 300 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.04 | 0.004 | 0.89 | 176 | 6.49 |
| 310 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.06 | 0.003 | 0.91 | 176 | 6.70 |

В табл. 1 приведены парциальные давления основных компонентов газовой фазы, полученные исходя из следующих соображений и допущений. Общее давление $\Sigma P_i \leq 1$ атм. определяли техническими возможностями аппаратуры, поэтому парциальные давления основных продуктов реакции (3) – FNO₂ и NO в соответствии со стехиометрией приняты равными и близкими к 0.5 атм. Теоретический выход фторида нитрила составляет 33.3% на один атом азота из N₂O₄. В предположении достаточно большого практического выхода рассмотрены два варианта равновесия, когда равновесное парциальное давление N₂O₄ мало по сравнению с давлением продуктов реакции (3) и равно 0.01 или 0.04 атм. Давления NO₂ и N₂O₃ рассчитаны по константам равновесий оксидов азота с их участием. При температурах синтеза NaF(к) и NaNO₃(к) вряд ли образуют твердый раствор, поэтому при расчете $K^\circ(3)$ их активности приняты равными единице.

Благодаря узкому интервалу довольно низких температур, изменение $K^\circ(3)$ в 8 раз приводит к изменению $\Delta_f H^\circ((3), 0)$ всего лишь на 5–6 кДж/моль, тем не менее окончательно принято среднее значение $\Delta_f H^\circ((3), 0) = 11.3$ кДж/моль из первого варианта. Это приводит к $\Delta_f H^\circ(FNO_2(g), 0) = -162.0$ кДж/моль.

Рекомендованная величина энтальпии образования фторида нитрила $\Delta_f H^\circ(FNO_2(g), 0) = -161 \pm 15$ кДж/моль равна среднему арифметическому значению, полученному по энтальпиям реакций (2), (3). Оценка энтальпии реакции (1), основанная на качественном противоречии литературных данных, служит только подтверждением сделанного выбора. Объективно определить погрешность полученного значения крайне затруднительно, по-

этому приведенное значение имеет характер экспертной оценки.

Использованные выше для расчета $\Delta_f H^\circ(FNO_2(g), 0)$ работы выбраны с максимальной осторожностью. Критерием отбора служила прежде всего надежность оценок констант равновесия исследованных в них реакций. Пример, который мог привести к существенной ошибке, рассмотрен ниже.

В [17] исследовано взаимодействие оксида ванадия(V), помещенного в стеклянную трубку, с потоком фторида нитрила при слабом нагревании. Отмечено изменение цвета препарата с темно-красного на желтый, объясненное как образование VOF₃(к). На следующей стадии цвет менялся на белый, вещество плавилось, быстро реагировало с FNO₂, переносилось потоком в холодную зону и конденсировалось. По мнению авторов [17], происходило образование промежуточного продукта кристаллического VF₅, быстро превращающегося в легколетучий (NO₂)VF₆. Оксофторид ванадия(V) также давал похожее соединение (NO₂)VOF₃. Состав двух последних соединений был подтвержден методом химического анализа. Анализ промежуточных продуктов не проводили.

Из приведенной информации достоверными являются изменение цвета, плавление белого вещества и образование нитрильных комплексов. Оценить интервал температур опыта (“слабое нагревание”) можно из табл. 1 работы [17] (комнатная 270–310 К). При таких температурах давление насыщенного пара VF₅ может находиться в интервале от 0.2 атм. до нескольких атмосфер [18].

Расчет давления VF₅ по реакции:



возможен с использованием $\Delta_f H^\circ(FNO_2(g), 0)$ из [9] VF₅ при условиях: $a(V_2O_5) = 1$; $P(FNO_2) = 1$ атм.;

Таблица 2. Энергия разрыва связей D_0° в молекулах трифторида и оксофторидов азота

| Энергия связи, кДж/моль | Молекула | | | Данные |
|----------------------------|-----------------|------------------|------------|---------------------|
| | NF ₃ | FNO ₂ | FNO | |
| N–F | 240.3 – | 217.3 275.0 | 230.7 – | [9] Наст. работа |
| N–O | – – | 287.1 344.9 | 567.4 – | [9] Наст. работа |

$T = 500$ К. С учетом стехиометрии $K^\circ(4) = p^2 \times (5p)^{10} \times (1.25p)^{2.5} / P(\text{FNO}_2)^{10} = 1.291 \times 10^7 \times p^{14.5} / P(\text{FNO}_2)^{10} = 3.833 \times 10^{32}$, где $p = P(\text{VF}_5) = 56$ атм.

Такое давление явно проявилось бы визуально в виде быстрого испарения исходного препарата, образования толстых налетов и т.п. Скорее всего, белое вещество в [17] и было легкоплавким нитрильным комплексом $(\text{NO}_2)\text{VF}_6$.

С новым значением энтальпии образования FNO_2 при этих же условиях $K^\circ(4) = 6.132 \times 10^{-29}$ и $P(\text{VF}_5) = 3.6 \times 10^{-3}$ атм. Таким образом, можно допустить существование VF_5 как промежуточного участника реакций, но не как конденсированной фазы с единичной активностью.

В табл. 2 представлены некоторые энергетические характеристики оксофторидов и трифторида азота, характеризующие их способность к диссоциации. Видно, что новая величина энтальпии образования FNO_2 приводит к увеличению энергии разрыва связей на 58 кДж/моль. При этом равновесные давления фтора, оксидов азота и кислорода (особенно при умеренно высоких температурах) оказываются на порядки меньше ожидаемых по расчету с использованием прежних данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованная величина энтальпии образования FNO_2 может быть использована при планировании экспериментов с целью ее подтверждения и уточнения. Возможен количественный пересмотр эффективности FNO_2 как окислителя, фторирующего и нитрующего агента.

Квантово-механические расчеты энергии разрыва связей молекул, состоящих только из p -элементов с малым порядковым номером в Периодической системе Д.И. Менделеева (по сравнению с фторидами d -элементов), не слишком трудоемки и дают надежные результаты. Поэтому интересным представляется их сопоставление с экспериментальными оценками, сделанными в этой работе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haupt A.* Organic and Inorganic Fluorine Chemistry Methods and Applications. De Gruyter, 2021. ISBN 978-3-11-065929-0
2. *Schmutzler R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968. V. 7. P. 440. <https://doi.org/10.1002/anie.196804401>
3. *Liu J.* Characteristics of Nitrating Reagents. In: Nitrate Esters Chemistry and Technology. Singapore Springer, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5_2
4. *Beighley C.M., Fish W.R., Anderson R.E.* // *Space Engineering. Astrophysics and Space Science Library.* V. 15. Dordrecht, Springer, 1970. https://doi.org/10.1007/978-94-011-7551-7_13
5. *Johnston H.S., Henry J.B.Jr.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 24. P. 6402. <https://doi.org/10.1021/ja01533a018>
6. *Breazeale J.D., MacLaren R.O.* Thermochemistry of Oxygen-Fluorine Bonding. Tech. Summary Report, Contract № Nonr 3433(00), ARPA Order № 184-62, Unaited Technology Corporation, Sunnyval, Calif., 1963.
7. *Hetherington G., Robinson P.L.* // *Special Publication.* V. 10. The Chem. Soc., London, 1957.
8. JANAF <https://janaf.nist.gov/>
9. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. 82 с.
10. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. III. 639 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5.

- Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения. <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>
12. *Puranik P.G., Rao E.V.* // *Indian J. Phys.* 1961. V. 35. P. 177. <http://hdl.handle.net/10821/2421>
13. *Davis R.A., Rausch D.A.* // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 6. P. 1300. <https://doi.org/10.1021/ic50010a048>
14. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 1. С. 81.
15. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 3. С. 302.
16. *Ogg R.A., Ray J.D.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. № 4. P. 797. <https://doi.org/10.1063/1.1743081>
17. *Aynsley E.E., Hetherington G., Robinson P.L.* // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 1119. <https://doi.org/10.1039/JR9540001119>
18. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Галкина Н.П. М.: Атомиздат, 1976.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.32.654.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Н. Н. Бушуев^а, *, Г. К. Татосян^а

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

*e-mail: nbushuev@mustr.ru

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 13.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Методами рентгенофазового, термогравиметрического и рентгеноспектрального анализа, а также электронной микроскопии исследованы процессы сокристаллизации сульфатов калия, неодима и стронция из водных растворов. Установлено существование широкой области твердого раствора на основе тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрационном интервале 100–20 мол. % системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определены параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов. Впервые установлено существование двух модификаций: тригональной $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$) и моноклинной $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/c_1$). Гетеровалентное замещение ионов по схеме $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$ стабилизирует структуру образцов твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: сульфат стронция, моногидрат двойного сульфата калия и неодима, твердые растворы, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X2360038X, **EDN:** FWWELM

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы La, Ce, Nd и их соединения широко используются в изготовлении материалов электроники, лазеров, квантовых генераторов, люминофоров, специальной керамики, магнитных материалов [1–6]. Поиск минеральных и техногенных источников сырья, содержащих редкоземельные элементы, является важной актуальной задачей. В фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты, образующихся в результате сернокислотного разложения кольских апатитов, содержится до 2 мас. % Sr и 1.5–2 мас. % La, Ce и Nd. На долю Nd приходится 0.5–0.7 мас. % [7]. Процесс совместной кристаллизации сульфатов калия и неодима с сульфатом стронция практически не изучен и представляет научный и практический интерес при разработке технологии попутного извлечения редкоземельных элементов и утилизации фосфогипсовых отходов.

Цель настоящей работы — исследование совместной кристаллизации сульфата калия, неодима и стронция и возможности абсорбции ионов K и Nd кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [8], где исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, использовали исходные нитратные растворы калия, лантана и строн-

ция. В отличие от работы [8], нами были приготовлены водные растворы из безводного KCl и кристаллогидратных форм $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реактивных марок “х. ч.”. Содержание кристаллогидратной и адсорбированной влаги в исходных образцах $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уточняли методом термогравиметрии и масс-спектрографии с целью получения 2 М водных растворов по методике [9].

Приготовленные 2 М растворы KCl, NdCl_3 и SrCl_2 смешивали в расчетных мольных отношениях, моделируя систему $[\text{KCl} + \text{NdCl}_3] - \text{SrCl}_2$ с шагом 5 мол. %. К полученным растворам при непрерывном перемешивании приливали расчетное количество 2 М серной кислоты марки “х. ч.”. После 2 ч перемешивания полученные осадки сульфатов отфильтровывали, промывали небольшим количеством этилового спирта для удаления влаги и подвергали физико-химическим исследованиям: рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу, термогравиметрии и электронной микроскопии.

Фазовый состав определяли при помощи рентгеновского дифрактометра ARL Equinox-100 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение), элементный химический состав — с использованием рентгеновского спектрометра EDX-7000. Рентгенографическое определение и уточнение параметров элементарных ячеек образцов твердых растворов проводили с

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

| Состав, мол. % | | Параметр | | | | |
|--|---|---------------|---------------|---------------|-----------------|----------|
| $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | пр. гр. |
| 100 | 0 | 7.139(2) | — | 6.638(2) | 293.0(2) | $P3_121$ |
| 90 | 10 | 7.160(2) | — | 6.627(2) | 294.2(2) | $P3_121$ |
| 80 | 20 | 7.160(2) | — | 6.626(2) | 294.2(2) | $P3_121$ |
| 70 | 30 | 7.161(2) | — | 6.622(1) | 294.1(1) | $P3_121$ |
| 60 | 40 | 7.165(1) | — | 6.618(1) | 294.2(1) | $P3_121$ |
| 50 | 50 | 7.164(1) | — | 6.619(2) | 294.1(2) | $P3_121$ |
| 40 | 60 | 7.173(1) | — | 6.599(1) | 294.0(1) | $P3_121$ |
| 30 | 70 | 7.175(1) | — | 6.599(1) | 294.2(1) | $P3_121$ |
| 20 | 80 | 7.180(2) | — | 6.594(1) | 294.4(1) | $P3_121$ |
| 10 | 90 | 8.363(1) | 5.355(1) | 6.866(1) | 307.5(1) | $Pnma$ |
| 0 | 100 | 8.362(1) | 5.352(1) | 6.872(1) | 307.6(1) | $Pnma$ |

помощью фокусирующей камеры-монокроматора G-670 HUBER ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерений $2\theta 0.005^\circ$) и программного комплекса WinXP-POW (version 2.20.2006) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарных ячеек не превышала 0.002 Å .

Термогравиметрический анализ (ДТА—ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли на синхронном термоанализаторе Netzch STA 409 PC в динамическом потоке воздуха (30 мл/мин) при нагревании до 1200°C со скоростью 1 град/мин. Микроскопическое исследование проводили в аналитическом центре ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV и камеры X-max 20mm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно исследованию фазового состава образцов, систему $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как бинарную. В области концентраций 100—20 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существует однофазная область твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В области 10—0 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствует только твердый раствор ромбической модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, принадлежащей к структурному типу ромбического безводного сульфата SrSO_4 [8]. В области 20—10 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют две фазы: твердый раствор на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и твердый раствор на основе ромбической модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В табл. 1 приведены определенные нами параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Как видно из табл. 1, незначительное увеличение параметра a от 7.14 до 7.18 Å и уменьшение параметра c от 6.64 до 6.59 Å приводит к сохранению объема элементарных ячеек $293\text{--}294 \text{ Å}^3$ во всем концентрационном интервале твердого раствора на основе структуры тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Рентгеноспектральный элементный анализ образцов, содержащих K, Nd, Sr и S, подтверждает закономерное увеличение содержания Sr при уменьшении содержания K и Nd в соответствии с изменением состава твердых образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Сохранение объема элементарных ячеек во всем концентрационном интервале существования твердого раствора на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ может объясняться среднеарифметической близостью ионных радиусов K^+ (1.39 Å) и Nd^{3+} (1.01 Å), замещаемых на ионы Sr^{2+} (1.20 Å) [10].

В табл. S1 приведены рентгенографические характеристики образца твердого раствора состава 50 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 50$ мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.164(1)$, $c = 6.619(2) \text{ Å}$, $V = 294.1(2) \text{ Å}^3$.

В работе [6] определены параметры элементарной ячейки моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $a = 10.0500(5)$, $b = 8.5250(4)$, $c = 10.359(5) \text{ Å}$, $\beta = 118.48^\circ$, $V = 780.12 \text{ Å}^3$, пр. гр. $P2_1/c$. Синтез кристаллов в моноклинной модификации осуществляли путем смешивания эквивалентных объемов растворов сульфата неодама $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и роданида калия KCNS и дальнейшего медленного выпаривания при комнатной температуре в течение 3 нед. Структура моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с координатами атомов приведена в ICSD-421816 [11].

В отличие от моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, нами синтезирована тригональная модификация этого соединения. Следует отметить, что в работе [12] была приведена рентгенограмма моногидрата $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного в результате длительной многодневной кристаллизации при комнатной температуре из водных растворов сульфатов калия и неодима. Структуры и параметры элементарной ячейки этой модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ в работе [12] не определяли. Сравнивая рентгенограммы синтезированной нами тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и рентгенограммы $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ из работы [12], можно сделать вывод об их структурной близости. Нами определены параметры элементарной ячейки тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: $a = 7.139(2)$, $c = 6.638(2)$ Å, $V = 293.0(2)$ Å³, пр. гр. $P3_121$. В табл. S2 приведены рентгенографические характеристики синтезированной нами тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В результате выполненных нами исследований впервые установлено существование двух модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: моноклинной и тригональной. Принадлежность тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к общей пр. гр. $P3_121$ с близкими параметрами элементарных ячеек приводит к образованию в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ широкой области твердых растворов. Параметры элементарной ячейки тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 7.178$, $c = 659$ Å, $V = 296$ Å³) впервые установлены в работе [13]. Тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ характеризуется своей неустойчивостью. В течение 120 мин тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ полностью разрушается с образованием ромбической модификации SrSO_4 . Незначительное частичное гетеровалентное замещение двух ионов Sr на ионы K и La приводит к стабилизации твердого раствора на основе тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, который может существовать неограниченное время [8, 14].

Тригональная модификация моногидрата калия и лантана $\text{KLa}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.172(2)$, $c = 13.296(2)$ Å [8] предполагает строгое чередование атомов K и La по позициям атома Ca в структуре известного соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ICSD-73262) [11]. Структура $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведена в работах [6, 8] и ICSD-421804 [11]. Структура $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ построена из тетраэдров SO_4 и чередующихся полиэдров LaO_9 и KO_8 . Восемь атомов O тетраэдров SO_4 и один кислородный атом воды H_2O входят в координационную сферу полиэдра LaO_9 . Полиэдр KO_8 не содержит атома кислорода молекулы воды и включает только 8 атомов O, одновременно принадлежащих тетраэдрам SO_4 .

В отличие от структуры тригональной модификации $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предполагается статистическое размещение атомов K и Nd по позициям атомов Ca в структуре тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ или по позициям атомов Sr в структуре тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Изоструктурные тригональные модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют общий вид рентгенограмм и описываются одинаковым набором межплоскостных расстояний и индексов hkl . Кислородный атом воды H_2O входит в координационную сферу полиэдров KO_9 и NdO_9 . Такое статистическое размещение молекул воды по позициям равноценных полиэдров KO_9 и NdO_9 в структуре тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению в 2 раза параметра c его элементарной ячейки по сравнению с параметром c тригональной структуры $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: от $c = 13.296$ Å для $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8] до $c = 6.638$ Å для $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании полученных рентгенографических характеристик химическую формулу тригональной модификации кристаллогидрата калия и неодима более правильно записывать в виде $(\text{K}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, как это делается для $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ со статистическим распределением атомов K и Nd по позициям атомов Ca в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 1 представлены рентгенограммы, теоретически рассчитанные по координатам атомов соответствующих структур $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421804), $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421816) и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ICSD-73262), тригональной модификации $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, изоструктурной тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографические характеристики тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. S2. Изоструктурность тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предполагает более высокую абсорбционную активность кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Абсорбция ионов P3Э в присутствии ионов щелочных металлов Na и K может объясняться в 50 раз меньшей растворимостью $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с растворимостью $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

В работе [6] приведены рентгенографические характеристики близких по структуре моноклинных модификаций $\text{KSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421803), $\text{KEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421801), $\text{KGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421802), $\text{KDy}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421800) и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICSD-421816) [11]. Абсорбцион-

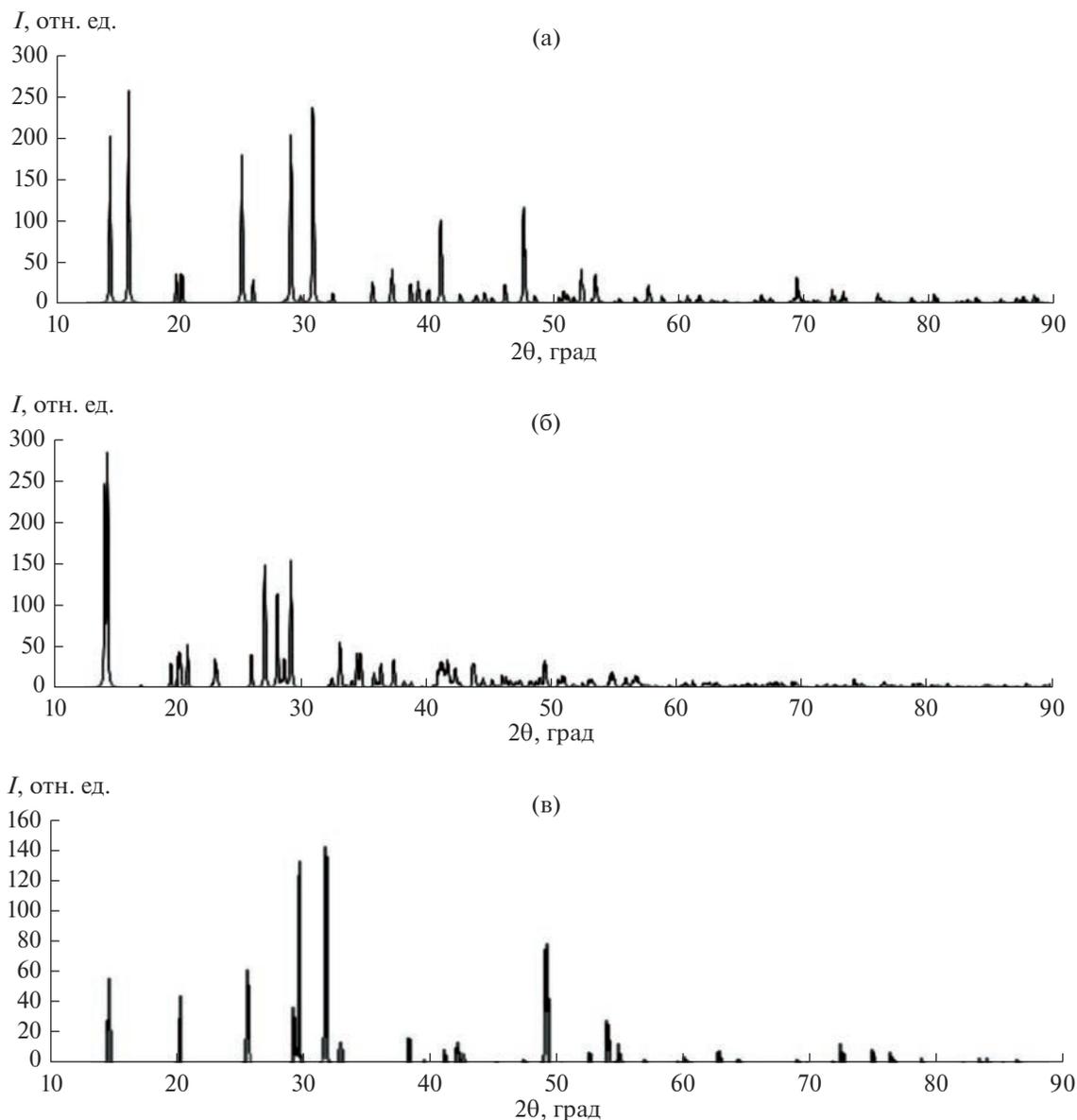


Рис. 1. Теоретические рентгенограммы: а – тригональная модификация $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, б – моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в – тригональная модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

ная активность матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ к изоморфному захвату этих соединений не исследована.

В работах [15, 16] изучена возможность кристаллизации близких по структуре моноклинной и тригональной модификаций $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В нашей работе подтверждена возможность кристаллизации моноклинной и тригональной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация моноклинной или тригональной модификаций зависит от условий синтеза, температуры и времени.

В работе [17] методом гидротермального синтеза получены кристаллы моноклинной безводной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$: $a = 8.551(1)$, $b = 7.159(1)$, $c = 10.771(1)$ Å, $\beta = 92.42(1)^\circ$, структура которой

отличается от кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На рис. 2 приведены фотографии кристаллов исходных образцов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 50 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Видно, что кристаллы образца твердого раствора состава 50 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 50 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ значительно меньше кристаллов исходных образцов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Гетеровалентное замещение атомов Sr на атомы K и Nd приводит к увеличению дефектности кристаллов и уменьшению их размеров. Ромбическая огранка кристаллов исходного образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ объясняется метастабильным состоянием гекса-

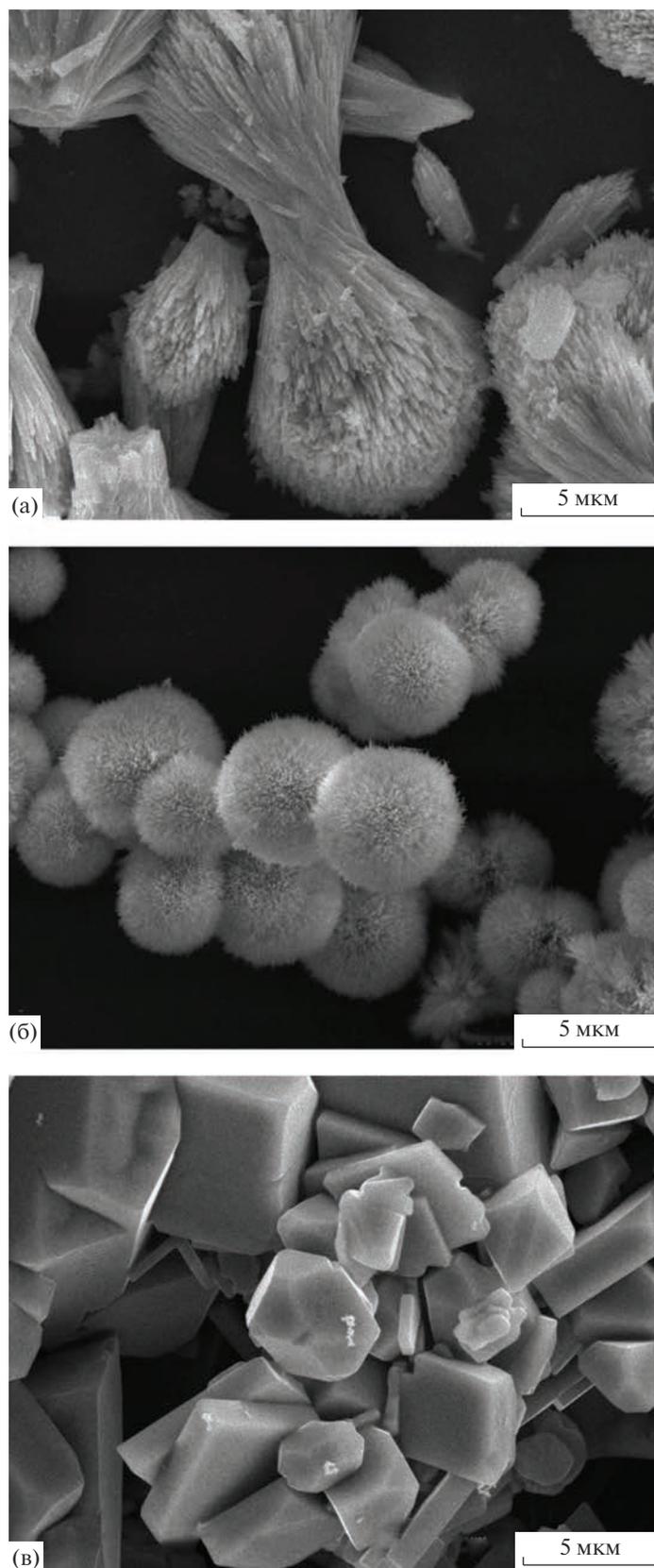


Рис. 2. Фотографии кристаллов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), 50 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 50$ мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (в).

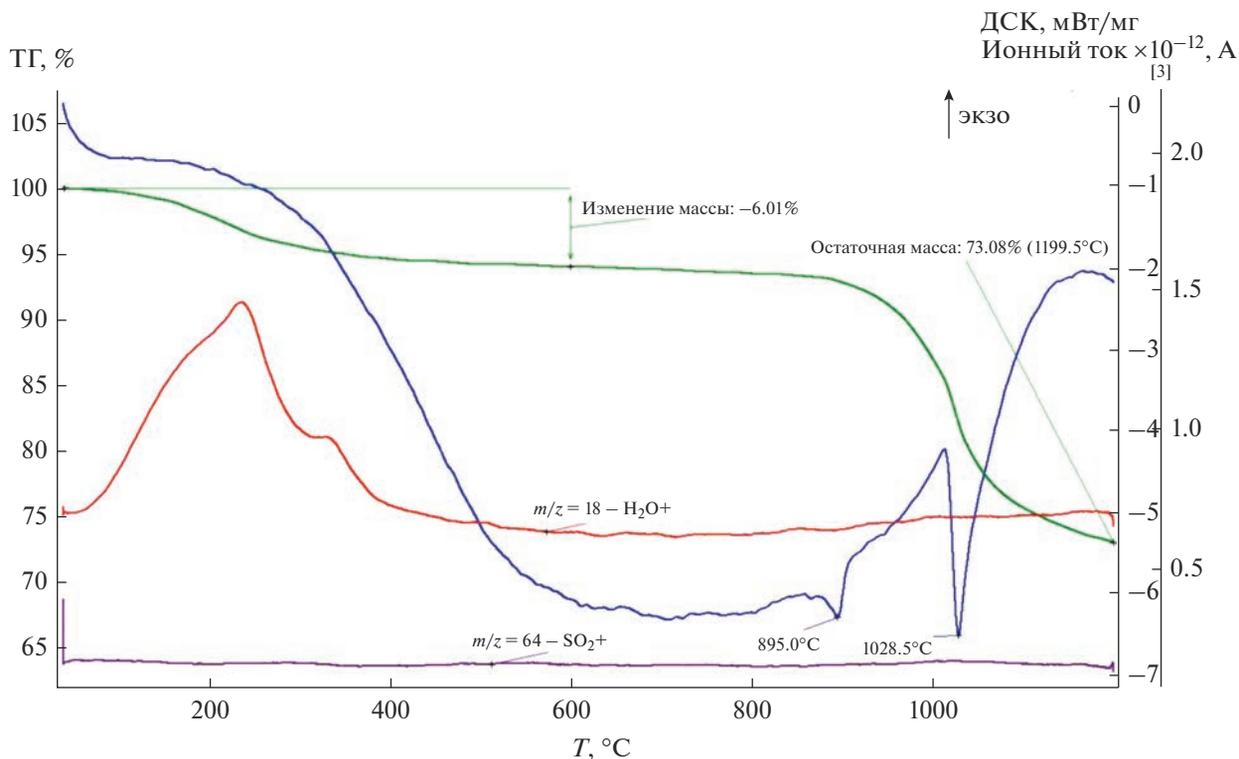


Рис. 3. Термограмма ДТА–ТГ образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

гональной модификации и переходом ее в ромбическую модификацию $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в течение 120 мин после начала кристаллизации. Игольчатый вид кристаллов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кристаллов твердого раствора 50 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 50 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о тригональном характере их структуры.

На рис. 3 приведена ДТА–ТГ-термограмма исходного образца $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Видно, что основное количество кристаллогидратной воды начинает удаляться при температуре 240°C и полностью завершается при 550°C . Удаление кристаллогидратной воды при 240°C характерно практически для всех образцов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Разложение безводного $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ протекает при температуре 895°C по схеме, аналогичной разложению $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ [18], с образованием соединения состава $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$, оксидов неодима и триоксида серы. Полное разложение $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$ завершается при температуре 1028°C с выделением газообразных оксидов серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено существование двух модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: тригональной с пр. гр. $P3_121$ и моноклинной с пр. гр. $P2_1/c$. Определены пара-

метры элементарной ячейки тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изоструктурной тригональным модификациям $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Структурное родство и близость параметров элементарных ячеек приводят к образованию широкой области твердых растворов в бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес в неорганической химии и разработке технологии попутного извлечения редкоземельных элементов кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Л.Д. Исхаковой и к. х. н. Ю.А. Великодному за помощь в проведении рентгенографических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiustel T., Nikol Y., Ronda C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3084.
2. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 73.
<https://doc.org/10.11.34/S0036023606010141>
3. *Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.
<https://doc.org/1031857/S0044457X21080183>
4. *Buyer C., Ensling D., Shlind J.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 6. P. 513.
<https://doi.org/10.3390/cryst11060575>
5. *Feldmann C., Justel T., Ronda C.* // *Adv. Funct. Matter.* 2003. V. 13. P. 511.
6. *Kazmierczak C., Hening A.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 9. P. 2087.
<https://doc.org/10.1016/j.jssc2010.07.024>
7. *Бушув Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В.* Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМб, 1990. 31 с.
8. *Бушув Н.Н., Тюльбендзян Г.С., Егорова А.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
<https://doc.org/10.31857/S00444457X21030041>
9. *Татосян Г.К., Бушув Н.Н.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2022. Т. 36. № 257. С. 75.
10. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925.
11. *Hellenbrandt M.* // *Crystallogr. Rev.* 2004. V. 10. P. 17.
12. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 15. № 9. С. 2526.
13. *Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 33. P. 2219.
<https://doi.org/10/1246/bcsj.66.2219>
14. *Бушув Н.Н., Сысов А.А., Великодный Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 463.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601675>
15. *Бушув Н.Н.* Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
16. *Bushuev N.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1982. Т. 27. № 3. P. 344.
17. *Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R.* // *J. Struct. Chem.* 1988. V. 29. P. 242.
18. *Бушув Н.Н., Егорова А.Н., Плотко И.И.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 11. С. 1202.
<https://doc.org/10.31857/S0002337X22100050>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2+544.344.015.032.1.032.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ
В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

© 2023 г. В. Ф. Попова^а, Е. А. Тугова^{б, *}

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

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия

*e-mail: katugova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

В системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ выше 1515°C установлена область формирования непрерывного ряда твердых растворов двухслойных алюминатов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, относящихся к фазам Руддлсдена–Поппера. Сложные алюминаты $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$). Представлена схема фазовых трансформаций системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при высоких температурах и с областью распада ниже критической температуры $T_{\text{кр}} = 1515^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: фазы Руддлсдена–Поппера, сложные алюминаты $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, термическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0044457X23600391, EDN: LSYUK

ВВЕДЕНИЕ

С развитием новых направлений в различных областях науки и техники значительно вырос интерес к материалам, устойчивым к действию высоких температур и агрессивных сред. К числу перспективных материалов для создания высоко-температурной керамики, обладающих ценными физическими свойствами (электрическими, магнитными и т.д.), относятся сложные алюминаты $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$) и твердые растворы на их основе [1–12]. Оксиды $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Ho}$), являющиеся крайними соединениями частного разреза $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, кристаллизуются в структурном типе $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $I4/mmm$) и относятся к слоистым перовскитоподобным фазам Руддлсдена–Поппера [13–15]. Сложности, возникающие при использовании указанных соединений в широкой области температур и при других внешних воздействиях, в первую очередь могут быть связаны с возможностью их распада, потерей структурной устойчивости. Анализ работ [7, 16–19], посвященных исследованию рассматриваемых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, показал ограниченность данных о процессах их образования и устойчивости.

На рис. 1а приведена обобщенная схема процессов образования сложных алюминатов $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, иллюстрирующая различный механизм формирования рассматриваемых оксидов [14,

19–21]. Анализ фазовых равновесий в частных разрезах $\text{LaAlO}_3\text{—LaSrAlO}_4$ [20] и $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{—Ho}_2\text{O}_3$ [21] показал, что различие в механизмах образования тройных соединений $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{La, Ho}$, определяется устойчивостью фазы LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ho}$) со структурой перовскита. Ортоалюминат лантана LaAlO_3 устойчив до температуры конгруэнтного плавления. Согласно [19, 21–23], алюминат гольмия HoAlO_3 разлагается в твердой фазе начиная с 1200°C. Вследствие этого крайние члены системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ имеют различный характер формирования (рис. 1а). Согласно данным работы [19], при формировании твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ важным является близость состава твердого раствора к составу индивидуальных соединений $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ или $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, которые, в свою очередь, формируются многостадийно по разным механизмам с последующим изовалентным замещением ионов La^{3+} и Ho^{3+} в этих соединениях (рис. 1б).

Целью настоящего исследования является определение термической устойчивости сложных алюминатов в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ в интервале температур 1100–1900°C. Выбор данной системы определяется особенностями механизма образования и плавления крайних соединений рассматриваемой системы.

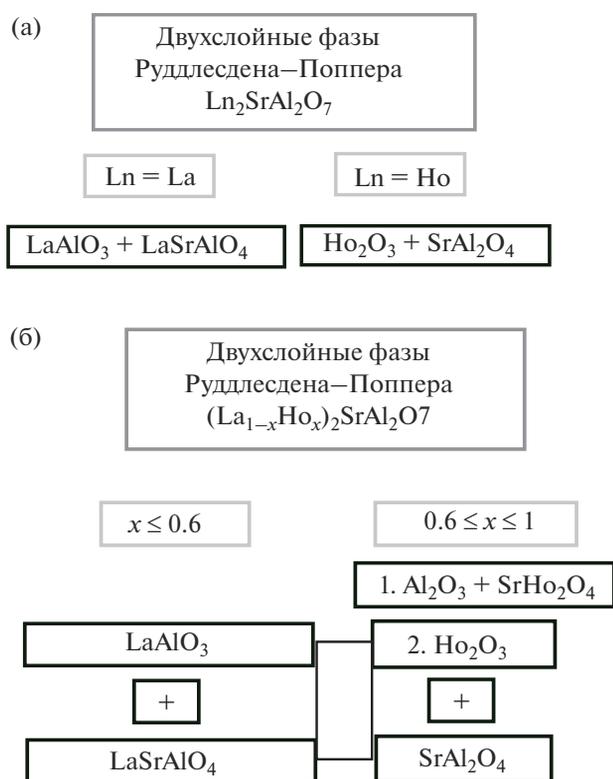


Рис. 1. Общая схема лимитирующих реакций формирования алюмосодержащих двухслойных фаз Руддлесдена–Поппера (а) и твердых растворов на их основе (б) при твердофазном синтезе, построенная по данным работ [14, 19–21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных перовскитоподобных соединений $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ во всем концентрационном интервале составов проводили методом твердофазных химических реакций. Для приготовления исходных смесей системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ использовали следующие реактивы: оксиды La_2O_3 и Ho_2O_3 марки “сст” с содержанием основного компонента 99.99%, SrCO_3 квалификации “ос. ч. 7-2” и

тонкодисперсный Al_2O_3 (Johnson Matthey, 99.99%, 1–15 мкм). Исходные компоненты, взятые из расчета на составы в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ через 10 мол. %, гомогенизировали путем механического перемешивания в дистиллированной воде, высушивали и прессовали в таблетки под давлением 500 МПа. Термообработку полученных образцов в интервале температур 1100–1900°C проводили на воздухе в печи с платинородиевым нагревателем и в атмосфере аргона в вакуумной микрочапе Галахова [24].

Фазовый состав и последовательность фазовых превращений образцов системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку рентгеновских дифрактограмм выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Идентификацию фаз и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием комплекса PDWin 4.0 и базы порошковых дифракционных данных PDF2. Равновесие в системе считали достигнутым, когда рентгеновские дифрактограммы последовательно нагретых образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ не показывали никаких изменений.

Температуры плавления образцов системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ определяли методом визуально-термического анализа на высокотемпературном микроскопе с иридиевым держателем образца [25]. Исследования проводили на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм). Температуру появления жидкой фазы определяли по началу взаимного смещения частиц порошкообразного образца в соответствии с методикой, описанной в работах [25, 26].

Плотность $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ определяли пикнометрическим методом при температуре 25°C с точностью 0.02 г/см³. Рентгеновскую плотность $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ рассчитывали из полученных параметров элементарных ячеек синтезированных фаз (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и данные рентгеновской (d_x) и пикнометрической (d_n) плотности фаз системы $(1-x)\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7-x\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

| Фаза | Параметры элементарной ячейки, Å | | Плотность, г/см ³ | |
|---|----------------------------------|--------------|------------------------------|-------------------|
| | $a \pm 0.001$ | $c \pm 0.01$ | d_x | d_n |
| $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.771 | 20.20 | 6.14 | 6.10 (6.127 [20]) |
| $(\text{La}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.755 | 20.03 | 6.44 | – |
| $(\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{0.4})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.746 | 19.99 | 6.53 | – |
| $(\text{La}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.736 | 19.92 | 6.66 | – |
| $(\text{La}_{0.4}\text{Ho}_{0.6})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.725 | 19.82 | 6.79 | – |
| $(\text{La}_{0.3}\text{Ho}_{0.7})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.725 | 19.75 | 6.89 | – |
| $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.709 | 19.45 | 7.24 | 7.04 |

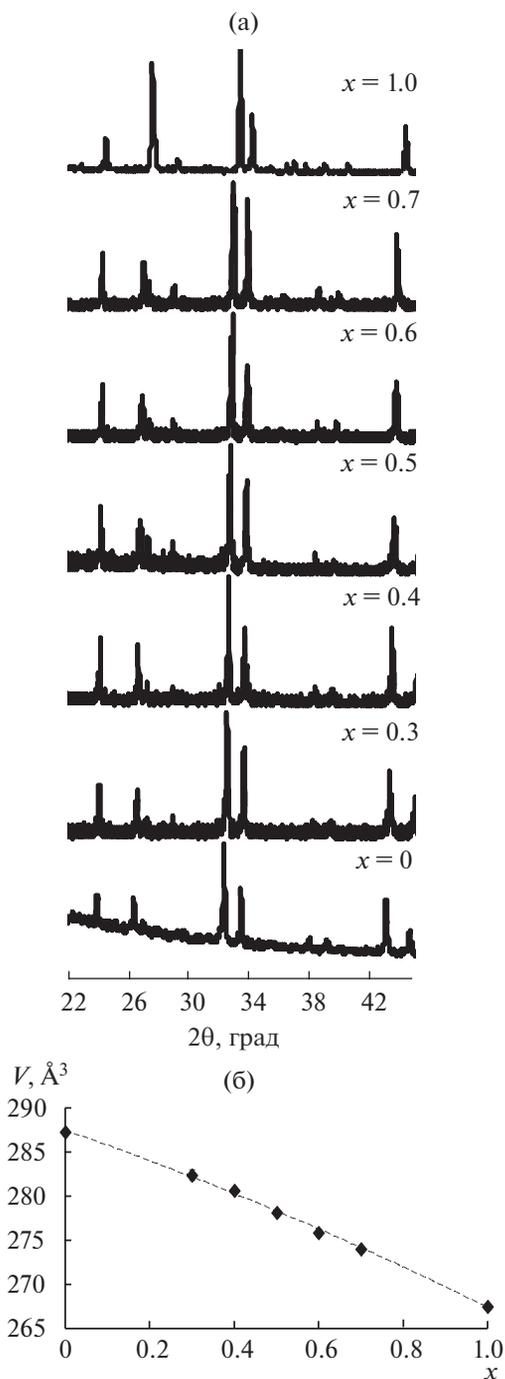


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы алюминатов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (а), изменение объема элементарной ячейки V с увеличением содержания гольмия в твердом растворе $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (б). Все приведенные на рис. 2а рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработка образцов системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$, состоящей из смеси оксидов и карбона-

та стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава $(1-x)La_2SrAl_2O_7-xHo_2SrAl_2O_7$ ($0 < x < 1$), при температурах до 1500°C даже в случае продолжительной изотермической выдержки, как показали результаты рентгенодифракционного исследования, не привела к получению целевого однофазного продукта. Формирование плотноспеченных однофазных образцов состава $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ фиксировали при термической обработке при 1530°C в течение 30 ч (рис. 2а). Идентичность рассматриваемых рентгеновских дифрактограмм и сдвиг рефлексов в сторону больших углов при увеличении концентрации алюмината гольмия указывают на образование непрерывного ряда твердых растворов в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$. Все максимумы соответствуют рефлексам структурного типа $Sr_3Ti_2O_7$, в котором кристаллизуются сложные алюминаты $La_2SrAl_2O_7$ и $Ho_2SrAl_2O_7$. Аддитивный характер изменения параметров элементарной ячейки и значений плотности $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ с увеличением x подтверждает выполнение закона Ретгерса и формирование однофазных твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (табл. 1, рис. 2б).

Для расчетного определения пределов смешимости в субсолидусной области системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ при температурах ниже 1530°C была рассмотрена зависимость поведения энергии Гиббса G^M -фазы переменного состава от соотношения компонентов при температурах $1100-1530^\circ\text{C}$. На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе $(1-x)La_2SrAl_2O_7-xHo_2SrAl_2O_7$ при 1300°C ($x_1 = 0.23$, $x_2 = 0.8$ [19]) были определены параметры Q_1 и Q_2 субрегулярной модели:

$$G^M = x(1-x)^2Q_1 + x^2(1-x)Q_2 + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x),$$

$$\frac{\partial G^M}{\partial x} = (1-4x+3x^2)Q_1 + (2x-3x^2)Q_2 + RT(\ln x - \ln(1-x)),$$

$$\left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_1} = \left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_2},$$

$$\left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_1} = \frac{G^M(x_2) - G^M(x_1)}{x_2 - x_1}.$$

После этого решали прямую задачу термодинамики фазовых равновесий [27–30] для расчетного построения кривых бинадального и спинодального расслаивания твердых растворов субсолидусной области схемы фазовых превращений в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ (рис. 3).

Дальнейшее исследование термической устойчивости сложных алюминатов в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ состояло в определении температуры солидуса для твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$.

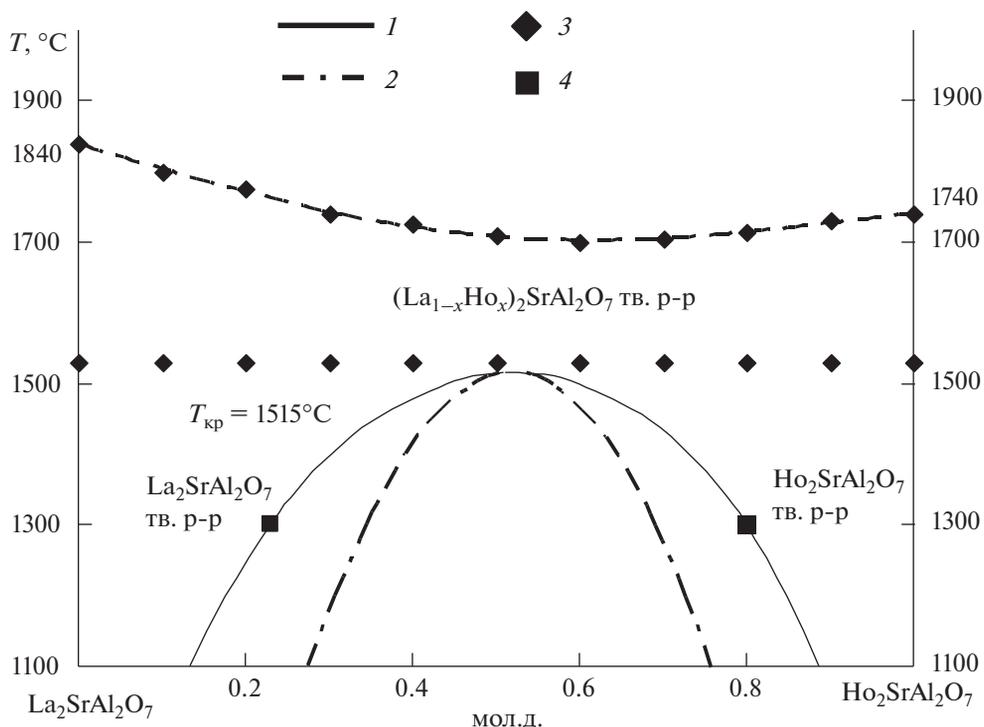
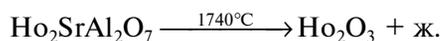


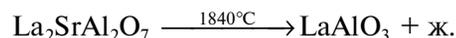
Рис. 3. Схема фазовых трансформаций в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Рассчитанные кривые бинодального (1) и спиноподального (2) распада твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, 3 – экспериментальные данные, 4 – данные, по которым осуществлялась настройка модели [19].

В результате термического анализа определена линия солидуса (рис. 3).

Вид высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в разрезе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ системы $\text{LaO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$ определяется инконгруэнтным характером плавления оксидов $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Согласно [21], соединение $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ плавится инконгруэнтно:



Сложный оксид $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, по данным работы [20], плавится по перитектической реакции:



Описанные выше особенности плавления определяют вид высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$: переход в политермическое сечение четырехкомпонентной системы $\text{LaAlO}_3\text{--LaSrAlO}_4\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrAl}_2\text{O}_4$ и усложнение состава продуктов кристаллизации из области сосуществования жидких и твердых фаз (табл. 2).

Таким образом, по данным термодинамического моделирования бинодального и спиноподального

Таблица 2. Температуры и характер плавления образующихся при разложении фаз в системах $\text{HoO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$ и $\text{LaO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$

| Соединение | Характер и температура плавления, °C | | Соединение | Характер и температура плавления, °C | |
|--------------------------------------|---|-----------|--------------------------------------|---|-----------|
| | $\text{LaO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$ | | | $\text{HoO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$ | |
| LaSrAlO_4 | Конгруэнтный | 1720 [20] | HoSrAlO_4 [31] | — | |
| $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | Инконгруэнтный | 1840 [20] | $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | Инконгруэнтный | 1740 [21] |
| LaAlO_3 | Конгруэнтный | 2100 [20] | HoAlO_3 | Конгруэнтный | 1980 [23] |
| | | | SrAl_2O_4 | 1790, 2015 [21] | |
| | | | Ho_2O_3 | 2382 [21] | |

распада твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ методами отжига и закалки с последующими рентгенофазовым и визуально-политермическим анализами определения температур плавления полученных алюминатов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ была построена схема фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$, представленная на рис. 3. Вид схемы фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ определяется характером фазовых превращений и устойчивостью фаз, образующихся в системах $HoO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}$ и $LaO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}$ в широком интервале температур. В подсолидусной части системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ расположено поле непрерывного ряда твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$, подтвержденное рентгенодифракционным исследованием. Ниже рассчитанной критической температуры $T_{кр}$ находится область распада твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. Нижняя кривая высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ соответствует линии солидуса, определенной с помощью высокотемпературного микроскопа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия твердофазного синтеза однофазного твердого раствора $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ по субрегулярной модели определены кривые бинодального и спинодального расслаивания твердых растворов субсолидусной области. Показано, что критическая точка расположена ниже экспериментально определенной области существования однофазного твердого раствора $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. Экспериментально определена линия солидуса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем В.В. Гусарову. Авторы благодарны О.Н. Карпову за участие в обсуждении полученных результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luan X., Zhou H., Zhang H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 5494. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.067>
2. Liu B., Liu X.Q., Chen X.M. // J. Alloys Compd. 2018. V. 758. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.117>
3. Yuan J., Dong Sh., Jiang J. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 197. P. 110032. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110032>
4. Yuan F., Liao W., Huang Y. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 12. P. 125307. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaafc3>
5. Feng J., Xiao B., Zhou R. et al. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3380. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.004>
6. Chahar S., Devi R., Dalal M. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 1. P. 606. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.215>
7. Tugova E.A., Gusarov V.V. // Rare Metals. 2014. V. 33. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0096-z>
8. Kovalenko A.N. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2016. V. 7. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970>
9. Yi L., Li L., Liu X.Q. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3531. <https://doi.org/10.1111/jace.13145>
10. Devi S., Taxak V.B., Sangwan D. et al. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 5983. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07778-w>
11. Dias A., Viegas J.I., Moreira R.L. // J. Alloys Compd. 2017. V. 725. P. 77. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.07.155>
12. Yi L., Liu X.Q., Li L. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2013. V. 10. P. 177. <https://doi.org/10.1111/ijac.12106>
13. Fava J., Le Flem G. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. № 1. P. 75. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90123-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90123-3)
14. Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V.V. et al. // J. Solid State Sci. 2003. V. 5. № 2. P. 343. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3)
15. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000128>
16. Zvereva I., Smirnov Yr., Choynet J. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. № 1. P. 95. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00099-4)
17. Zvereva I.A., Tugova E.A., Popova V.F. et al. // Chim. Techno Acta. 2018. V. 5. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.1.05>
18. Зверева И.А., Исаева А.С., Шуане Ж. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 6. С. 915.
19. Исаева А.С., Кожина И.И., Тойка А.М. и др. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 31. № 1. С. 147. http://www.isc.nw.ru/Rus/GPCJ/Content/2006/isaeva_32_1.pdf
20. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 766.

21. *Попова В.Ф., Тугова Е.А., Исаева А.С. и др.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 686. <https://doi.org/10.1134/S1087659607050124>
22. *Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 5. С. 1132.
23. *Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М.: Наука, 1983. 280 с.
24. *Галахов Ф.Я.* Закалочная печь на температуру до 2500°C // Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 184.
25. *Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др.* // Вестн. АН СССР. 1962. № 3. С. 46.
26. *Тугова Е.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060241>
27. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смешимости. М.: Наука, 1977. 252 с.
28. *Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В.* Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.
29. *Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. №8. С. 1911.
30. *Гусаров В.В., Семин Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2092.
31. *Тугова Е.А.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1766.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАЗРЕЗАХ
СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛЬЦИЯ–ИЗОПРОПАНОЛ–ВОДА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...–39°C

© 2023 г. Е. А. Фролова^а, Д. Ф. Кондаков^а, И. А. Кириленко^а, И. В. Балакаева^а, В. П. Данилов^{а, *}

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

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

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O при температурах ниже 0°C и противогололедные свойства композиций из нитрата кальция и изопропанола с соотношением компонентов от 1 : 3 до 3 : 1, определены температуры, состав эвтектик со льдом и плавящая способность нитратно-изопропанольных композиций при температурах –5 и –10°C. Выявлены композиции, характеризующиеся хорошими противогололедными свойствами.

Ключевые слова: водно-солевые системы, нитратно-изопропанольные композиции, плавящая способность по отношению ко льду, эвтектики

DOI: 10.31857/S0044457X23600494, EDN: UCRRYB

Результаты изучения фазовых равновесий в водно-солевых системах используют для синтеза новых химических веществ и материалов и для обоснования химико-технологических процессов [1–6]. Для борьбы с гололедом на дорогах и аэродромах в России в настоящее время применяют противогололедные реагенты на основе солей и солевых композиций [7, 5]. Ранее установлено, что введение в водно-солевые системы спиртов (этиленгликоля, глицерина, пропиленгликоля) увеличивает ассортимент новых противогололедных реагентов. В работе [18] изучены фазовые равновесия в водно-солевой системе, содержащей изопропиловый спирт (*i*-PrOH), который хорошо растворим в воде, замерзает при температуре –90°C и не проявляет вредных свойств по отношению к человеку, его применяют в пищевой и фармацевтической промышленности [15]. Нитрат кальция отличается хорошими противогололедными свойствами, малой коррозионной активностью по отношению к металлам и цементобетонным покрытиям. В работе [25] приведены результаты изучения фазовых равновесий в системе нитрат кальция–изопропанол–вода при температурах 0...–39°C. Сочетание хорошей плавящей способности и малой коррозионной активности к металлам и цементобетонным покрытиям у нитрата кальция с хорошими противогололедными свойствами и отсутствием вредных свойств у изопропанола должно способствовать разработке эффективных некоррозионных к ме-

таллам и цементобетону нетоксичных противогололедных реагентов на основе композиций нитрата кальция с изопропанолом.

Цель работы – изучение фазовых равновесий в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода с соотношением нитрата кальция и изопропанола от 3 : 1 до 1 : 3 при температурах от 0°C до температур полного затвердевания композиций, построение графиков в системе температура кри-

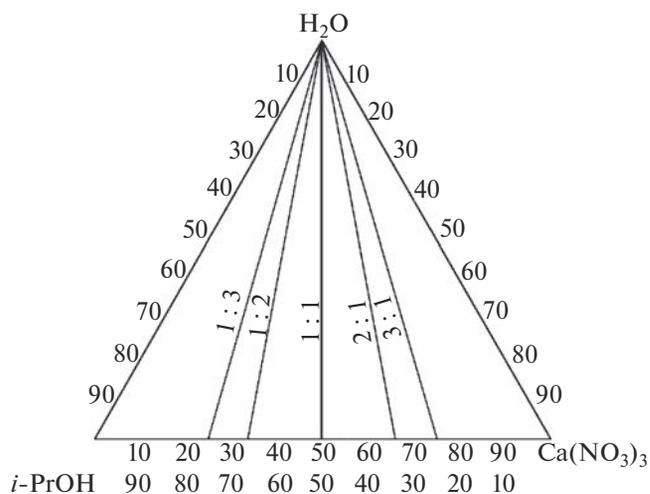


Рис. 1. Изучаемые разрезы системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O .

Таблица 1. Температуры кристаллизации растворов системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O (разрезы с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и *i*-PrOH 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) в зависимости от суммарной концентрации компонентов в водном растворе (политермы кристаллизации)

| Концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + <i>i</i> -PrOH в водном растворе, мас. % | $T_{\text{кр}}$, °C | Твердая фаза |
|--|----------------------|---|
| Разрез 3 : 1 | | |
| 10.0 | –4.0 | Лед |
| 20.0 | –9.5 | » |
| 30.0 | –16.0 | » |
| 40.0 | –27.0 | » |
| 43.0 | –31.0 | Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика) |
| 45.0 | –28.0 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH |
| 50.0 | –14.0 | » |
| Разрез 1 : 1 | | |
| 10.0 | –4.0 | Лед |
| 20.0 | –9.5 | » |
| 30.0 | –17.5 | » |
| 40.0 | –25.5 | » |
| 45.0 | –30.0 | » |
| 49.0 | –33.0 | Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика) |
| 50.0 | –30.0 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH |
| 60.0 | –8.0 | » |
| Разрез 1 : 3 | | |
| 10.0 | –4.0 | Лед |
| 20.0 | –9.0 | » |
| 30.0 | –16.0 | » |
| 40.0 | –22.5 | » |
| 50.0 | –29.5 | » |
| 60.0 | –37.0 | » |
| 62.5 | –39.0 | Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика) |
| 63.0 | –33.0 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH |
| 65.0 | –26.0 | » |
| 70.0 | –10.0 | » |

сталлизации–растворимость (политерм кристаллизации), расчет величин плавящей способности композиций из нитрата кальция и изопропанола по отношению ко льду.

Фазовые равновесия в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода изучали визуально–политермическим методом [20] на специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром ТН–8М. Охлаждение проводили жидким азотом в сосуде Дьюара. В качестве исходных веществ использовали нитрат кальция и изопропанол квалификации “ч. д. а”. По экспериментальным данным строили политермы кристаллизации. Плавящую способность

по отношению ко льду композиций различного состава в равновесных условиях рассчитывали по политермам кристаллизации по формулам $A = (100 - C_t)/C_t$, где A – плавящая способность композиции при температуре t , C_t – концентрация раствора при температуре t [25]. Соотношение изопропанола и нитрата кальция в изучаемых разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3 (рис. 1).

В табл. 1 и на рис. 2 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и *i*-PrOH 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3. Данные по всем разрезам, а также по системам нитрат кальция–вода и изопропанол–вода включены в табл. 2. Темпе-

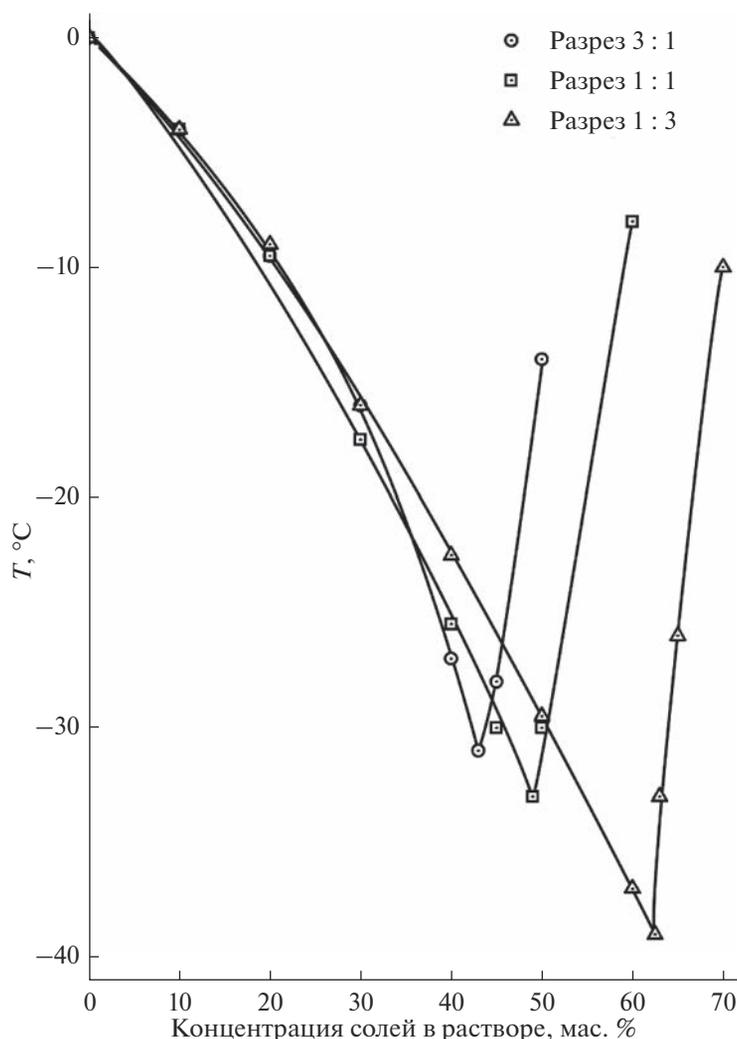


Рис. 2. Политермы кристаллизации растворов системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ (разрезы с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $i\text{-PrOH}$ 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3).

ратура эвтектики в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ изменяется в пределах $-31 \dots -39^\circ\text{C}$. Введение изопропанола в систему нитрат кальция–вода приводит к понижению температур эвтектик (от

-29 до -39°C) и к небольшому (до 25%) увеличению плавящей способности по отношению ко льду нитратно-изопропанольной композиции по сравнению с нитратом кальция. Эти композиции могут

Таблица 2. Противогололедные свойства композиций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$

| Соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : i\text{-PrOH}$ | Параметры эвтектики | | Плавящая способность композиции ко льду при $T, ^\circ\text{C}$ | |
|---|---------------------|---------------------|---|---------|
| | $T, ^\circ\text{C}$ | $C, \text{мас. \%}$ | -5.0 | -10.0 |
| 3 : 1 | -31.0 | 43.0 | 7.0 | 3.8 |
| 2 : 1 | -32.0 | 45.0 | 7.1 | 3.8 |
| 1 : 1 | -33.0 | 49.0 | 7.1 | 3.8 |
| 1 : 2 | -37.0 | 58.0 | 7.1 | 3.8 |
| 1 : 3 | -39.0 | 62.5 | 7.2 | 3.9 |
| Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ | -29.0 | 42.0 | 5.6 | 3.2 |
| Система $i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ | -90.0 | 100.0 | 7.3 | 4.0 |

быть использованы в качестве основы для разработки противогололедных реагентов, поскольку характеризуются хорошими противогололедными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810. <https://doi.org/10.31857/50044457X2210035X>
2. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Шодикулов Ж.М. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 502. <https://doi.org/10.31857/50044457X22040201>
3. Елохов А.М., Кудряшова О.С. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1632. <https://doi.org/10.31857/50044457X2260035X>
4. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785. <https://doi.org/10.31857/50044457X21060076>
5. Бобожонов Ж.Ш., Шукуров Ж.С., Тогашев А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 921. <https://doi.org/10.31857/50044457X21070035>
6. Кистанова Н.С., Мукинова А.Р., Конева И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1620. <https://doi.org/10.31857/50044457X2111012X>
7. Борисюк Н.В. // Зимнее содержание городских дорог. М.: МАДИ, 2005. С. 115.
8. Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестаченко А.Ю. // Дороги и мосты. 2016. № 2. С. 5.
9. Орлов В.А. Теория и практика борьбы с гололедом. М.: Воздушный транспорт, 2010. 110 с.
10. Васильев А.П., Ушаков В.В. Анализ современного зарубежного опыта зимнего содержания дорог и разработка предложений по его использованию в условиях России. М.: Информавтор, 2003. 60 с.
11. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешишникова Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/50044457X21040115>
12. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172. <https://doi.org/10.31857/50044457X22080116>
13. Achkeeva M.V., Romanuk N.V., Frolova E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. P. 481. <https://doi.org/10.1134/S0040579515040028>
14. Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Авдюшкина Л.И. и др. // Хим. технол. 2013. Т. 14. № 4. С. 193.
15. Изопропиловый спирт // Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 212 с.
16. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Хим. технол. 2013. Т. 14. № 6. С. 321.
17. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшкина Л.И. и др. // Хим. технол. 2017. Т. 18. № 1. С. 15.
18. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Хим. технол. 2023. Т. 24. № 3. С. 82. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-3-82-84>
19. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Фролова Е.А. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 2. С. 61.
20. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984. <https://doi.org/10.34/S0044457X19006X>
21. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. P. 859.
22. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 3. С. 98.
23. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Балакаева И.В. и др. // Хим. технол. 2022. Т. 23. № 6. С. 247. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-6-247-249>
24. Данилов В.П. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 13. С. 589. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-589-595>
25. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 7. С. 296. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-7-296-302>

УДК 541.122:541.49+546.593

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

© 2023 г. И. В. Миронов^a, *, В. Ю. Харламова^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Изучено взаимодействие комплексов золота(III) ($\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$, $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ и $\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}^+$) с сывороточным альбумином человека (HSA) в водном растворе (pH 7.4, $C_{\text{NaCl}} = 0.2 \text{ M}$, $C_{\text{Au}} = (2-10) \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{HSA}} < 6 \times 10^{-4} \text{ M}$) при 25°C. Во всех случаях наблюдается восстановление золота(III) до золота(I), которое образует комплекс с HSA. При избытке HSA время полного превращения для изученных комплексов не превышает 1 ч. Дополнительно показано, что скорость редокс-взаимодействия комплексов золота(III) с цистеином намного выше, чем с метионином.

Ключевые слова: азотсодержащие лиганды, комплексообразование, тиолы

DOI: 10.31857/S0044457X23600639, EDN: LSVTRF

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы золота находят широкое практическое применение, в частности в медицине. Экспериментально показано, что они обладают цитотоксическим действием и являются перспективными противоопухолевыми препаратами, во многих случаях превосходящими комплексы платины(II) [1–8]. Общепринятого представления о механизме их действия нет, хотя предполагается, что в основе лежит образование прочных связей с тиольными группами цистеиновых остатков ферментов [7]. Наибольшее распространение имеет гипотеза, что комплексы золота ингибируют тиоредоксинредуктазу [6, 9], что приводит к окислительному стрессу клетки. Согласно другой гипотезе, ингибируется Na^+/K^+ -аденозинтрифосфатаза [10, 11].

Чаще всего для биологических исследований используют комплексы золота(III) с полиидентатными N-содержащими лигандами [3–5, 9, 12]. Однако практическое использование комплексов золота(III) в реальных физиологических условиях неминуемо сопряжено с их взаимодействием с компонентами из окружающей среды. В первую очередь это относится к цистеину и его остаткам в составе пептидов и белков. Подобные тиолсодержащие компоненты являются сильными восстановителями для золота(III) и лигандами для золота(I), с которыми они образуют высокоустойчивые тиолатные комплексы, высоколабильные в отношении обмена лигандами [13]. Поскольку константы устойчивости комплексов золота(I) с

тиолатами близки, в результате быстрого обмена вид лигандов в составе комплекса золота(I) определяется тиолами, присутствующими в данный момент в растворе вокруг него. При смене тиолатного окружения изменяется и лигандный состав комплексов. Таким образом, большинство комплексов золота(III) в физиологических условиях необратимо модифицируются, превращаясь в лабильные тиолатные комплексы золота(I), содержащие в качестве лигандов анионы тиолсодержащих компонентов из окружающей среды.

В работах [14, 15] на примере комплексов золота(III) с 1,10-фенантролином (phen) и 2,2'-бипиридилом (bipy), перспективных в качестве противоопухолевых препаратов (имеющих низкие IC_{50}), показано, что при взаимодействии с избытком цистеина (H_2Cys) или глутатиона (GSH_3) в нейтральной среде они быстро переходят в высокоустойчивые тиолаты золота(I) $\text{Au}(\text{RS})_2$. Однако концентрация глутатиона достаточно высока ($>10^{-3} \text{ M}$) только в цитоплазме, в то время как при медицинском применении комплекс золота(III) вначале попадает в кровь. В плазме крови концентрация свободных тиолов с низким молекулярным весом (H_2Cys , GSH_3 , дипептиды цистеина) мала ($\sim 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) [16], при этом на таком же уровне находится допустимая концентрация золота [17–19]. Комплексы золота(III) могут взаимодействовать со свободными тиолами, однако большее значение в этих условиях имеет взаимодействие с белками, в частности с альбумином, составляющим

~50% всех белков крови. Помимо транспортной функции для золота(I), альбумин также может выступать в качестве восстановителя для золота(III). В сывороточном альбумине человека (HSA или САЧ) только один аминокислотный остаток (из 585) относится к неокисленному цистеину Cys₃₄SH. Концентрация HSA может составлять 35–50 г/л, что соответствует в среднем $\sim 6 \times 10^{-4}$ М. По данным [16], при физиологических условиях (рН 7–7.4) тиольная группа в AlbCys₃₄SH протонирована меньше, чем в свободном цистеине, что способствует комплексообразованию с золотом(I). Еще 34 остатка цистеина окислены и образуют дисульфидные связи –RSSR–. В состав альбумина также входит шесть остатков тиоэфира метионина H₃C–S–(CH₂)₂–CH(NH₃)⁺–COO[–] (HMet), который тоже способен восстанавливать золото(III) до золота(I), но не образует с золотом(I) устойчивых комплексов [20]. Другие аминокислоты восстанавливают золото(III) очень медленно [21, 22].

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия комплексов золота(III), перспективных в качестве противоопухолевых препаратов, с сывороточным альбумином человека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор H₂AuCl₄ [23], хлористый натрий (ос. ч.), соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер с рН 6.86 (фиксанал), L-цистеин (H₂Cys, Реахим, Россия, >98%), L-метионин (HMet, ПанЭко, Россия, >98%), фармакологический сывороточный альбумин человека (10%-ный раствор в 0.9% NaCl, Нижфарм, Россия), бычий сывороточный альбумин (BSA, Serva, США), 1,10-фенантролин (phen · H₂O), 2,2'-бипиридил (Reanal, Венгрия, ч. д. а.), раствор NaOH (без CO₂), бидистиллированную воду. Концентрацию H₂AuCl₄ устанавливали по УФ-поглощению раствора ($\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 314 нм, среда 0.1 М HCl).

Комплексы золота(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридиллом (Au(phen)(OH)₂⁺ и Au(bipy)(OH)₂⁺) получали в растворе согласно [14, 15].

Эксперименты проводили при 25 и 37°C (водяной термостат U2) и $I = 0.20$ М (NaCl), что близко к составу физиологического раствора. Фосфатный буфер с рН 7.4 готовили из рН-метрического стандарта (рН 6.86) добавлением щелочи. Растворы цистеина, метионина и бычьего сывороточного альбумина готовили непосредственно перед экспериментом из сухих реактивов, растворы HSA – разбавлением исходного 10%-ного альбумина до нужной концентрации с добавлением NaCl до 0.2 М и буфера. В экспериментах к раствору, имеющему общий объем 3–5 мл и содержащему альбумин,

0.2 М NaCl и буфер (0.02 М), добавляли рассчитанный объем раствора комплекса золота(III), быстро перемешивали и начинали сканирование спектров через определенные промежутки времени. Мертвое время составляло 9–15 с. Изменение порядка (добавление альбумина к раствору комплекса в NaCl и буфере) значительного влияния на результаты не оказывало.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ “Спектр”) в диапазоне длин волн 220–400 нм, $l = 0.1$ – 1 см, раствор сравнения – вода. Спектры флуоресценции растворов снимали на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку при рассмотрении процессов взаимодействия имеют значение рН раствора и степень протонирования форм, мы используем обозначения, показывающие количество ионов H⁺ в молекуле (H₂Cys, GSH₃, HMet) вместо обычных Cys, GSH и Met.

Взаимодействие комплексов золота с белками

В литературе есть много данных о связывании золота(I) с различными белками [17, 24–30], что обусловлено многолетним использованием его комплексов в терапии ревматоидного артрита. Предполагается, что в белке золото(I) координировано к тиольной (S[–]) группе неокисленного цистеина, в случае альбумина – к AlbCys₃₄S[–] [29, 31]. Учитывая отмеченное выше большое различие концентраций альбумина и золота(I) (6×10^{-4} и 2×10^{-5} М), можно утверждать, что при рН ~ 7 золото(I) присутствует в плазме крови в виде прочного бис-комплекса (AlbCys₃₄S)AuX. В реальных условиях лиганд X – это либо простой тиолат (анион цистеина, глутатиона, дипептида цистеина), либо Cl[–]. Вследствие высокой концентрации альбумина и высокой устойчивости комплекса золота(I) в основном связано с белком в течение всего времени транспортировки [32], несмотря на высокую лабильность комплексов золота(I) при обмене лигандами.

Работы о взаимодействии с белками комплексов золота(III) проводили в связи с их противоопухолевыми свойствами [28, 29, 31, 33–36]. Причем нередко используемые концентрации белка и золота резко отличаются от тех, что встречаются в реальных системах. Например, концентрацию альбумина выбирают очень низкой, а соотношение золота/альбумин значительно >1. Очевидно, что такие резкие отличия от реальных условий могут полностью изменить картину взаимодействия, не говоря уже об их количественных характеристиках.

В работах [14, 15] показано, что в условиях, близких к физиологическим, комплексы золота(III) легко взаимодействуют с простыми тиолсодержащими кислотами. Процесс может включать несколько стадий (замещение лигандов, внутрисферное восстановление и др.), но при значительном избытке тиола в нейтральной области pH продуктами восстановления золота(III) всегда были высокоустойчивые мономерные *bis*-комплексы золота(I) $Au(RS^*)_2$. Основным продуктом окисления тиола в этих условиях является дисульфид RSSR. Мы используем обозначение RS^* для суммы форм с разным числом протонов (ΣRSH_i), которое может изменяться в зависимости от pH как в свободном лиганде, так и в комплексе вследствие наличия NH_2 - и COO^- -групп, не участвующих в координации к золоту(I), но способных к протонированию.

При взаимодействии золота(III) с белком (альбумином), несмотря на внешнее сходство с обычными тиолами из-за наличия $Cys_{34}SH$, способного восстанавливать золото(III), общий процесс, по видимому, может иметь отличия как при восстановлении золота(III), так и при последующем комплексообразовании золота(I). В частности, крайне маловероятна координация золота(I) сразу к двум молекулам белка. В упомянутых выше работах такие случаи также не отмечены [17, 24–30, 35].

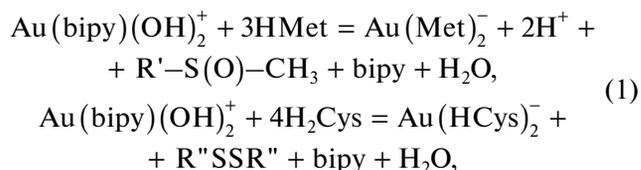
Наиболее вероятен, на наш взгляд, следующий порядок взаимодействия. Комплекс золота(III) взаимодействует с $AlbCys_{34}SH$ обычным образом, как с тиолсодержащими кислотами с низким молекулярным весом (цистеин, глутатион). Очевидной особенностью механизма является необходимость образования “прохода” к $-Cys_{34}SH$ в глобуле белка [32]. После этого остаток $AlbCys_{34}S^-$ замещает лиганд в комплексе золота(III), затем протекает внутрисферный двухэлектронный редокс-процесс, в результате которого остаток $-Cys_{34}S^-$ окисляется до сульфеновой кислоты, а золото(III) восстанавливается до золота(I). Однако образовавшийся остаток сульфеновой кислоты $AlbCys_{34}SO^-$, очевидно, является намного более слабым лигандом для золота(I) по сравнению с $AlbCys_{34}S^-$. Поэтому в результате быстрого обмена лигандами, в качестве которых могут выступать анионы свободных тиолсодержащих кислот с низким молекулярным весом или даже Cl^- , золото(I) оказывается координированным к остатку цистеина другой молекулы альбумина, образуя высокоустойчивый комплекс $(AlbCys_{34}S)AuX$. Таким образом, в предполагаемом идеальном случае во взаимодействии с одним атомом золота вовлекаются две молекулы белка: одна идет на восстановление золота(III) до золота(I), вторая — на комплексообразование с золотом(I). Однако вследствие возможных допол-

нительных процессов восстановления соотношение может оказаться несколько ниже, чем 2 : 1.

*Редокс-взаимодействие $Au(bipy)(OH)_2^+$
с H_2Cys и $HMet$*

Как указано выше, в молекуле альбумина есть немало групп, способных восстанавливать золото(III). Во-первых, это остаток неокисленного цистеина. Окисление $AlbCys_{34}SH$ в альбумине простыми двухэлектронными восстановителями малого размера, как H_2O_2 , описано в [16]. Скорость процесса ожидаемо в несколько (4–6) раз ниже, чем скорость окисления свободного цистеина в растворе при таком же значении pH, что связано со стерическими затруднениями доступа молекулы окислителя к $-Cys_{34}SH$. Продуктом окисления является сульфеновая кислота $AlbCys_{34}SOH$, которая по сравнению с сульфеновой кислотой свободного цистеина намного более устойчивая и долгоживущая. С увеличением размера молекулы окислителя скорость снижается [16].

Золото(III) может быть восстановлено до золота(I) метионином (6 остатков на 1 молекулу HSA), который в результате окисляется до сульфоксида $R'-S(O)-CH_3$ [37–39]. Однако есть основания считать, что это более медленный процесс по сравнению с восстановлением цистеином. На рис. 1 показано изменение УФ-спектра раствора $Au(bipy)(OH)_2^+$ под действием одинаковых избытков (5 : 1) свободного метионина и цистеина при $C_{Au} = 1.0 \times 10^{-4}$ М. В случае H_2Cys процесс восстановления протекает более чем на 90% за 15 с, в то время как для Met концентрация комплекса за 20 мин снизилась только на 25%. Общие уравнения процессов для метионина и цистеина можно представить в виде:



где $R' = -(CH_2)_2-CH(NH_3^+)-COO^-$, $R'' = -CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$. Несмотря на разную стехиометрию реакций (1), лимитирующей стадией в обоих случаях является внутрисферный редокс-процесс. Сравнение скоростей в предположении первого порядка показывает, что k_1^* реакции со свободным цистеином в ~700 раз выше, чем для реакции со свободным метионином. Аналогичная величина k_1^* реакции $Au(bipy)(OH)_2^+$ с HSA ($C_{HSA} = 3.85 \times 10^{-4}$ М) также в 8–10 раз выше, чем с метионином (см. ниже).

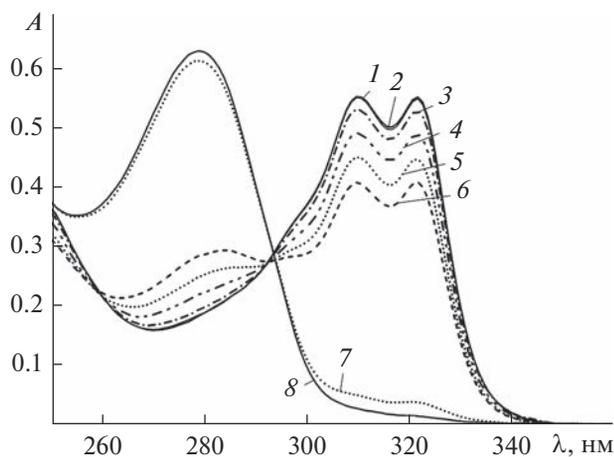


Рис. 1. Изменение спектров растворов при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с метионином (1–6) и цистеином (7, 8). Время после смешения: 0 с (1); 30 с (2); 2 мин (3); 5 мин (4); 10 мин (5); 20 мин (6); 15 с (7); 30 с (8). $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{RSH}} : C_{\text{Au}} = 5 : 1$, pH 7.4, 0.2 М NaCl, $l = 0.5$ см.

По данным [20], в комплексе $\text{Au}(\text{Met})_2^-$ остаток метионина координирован к золоту(I) через атом азота аминогруппы. Устойчивость этого комплекса невелика и сравнима с устойчивостью глицинатного комплекса. В комплексе $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ остаток цистеина координирован к золоту(I) через атом S тиольной группы, аминогруппа в координации не участвует и находится в протонированном (NH_3^+) состоянии. Его устойчивость очень высока: для равновесия $\text{AuCl}_2^- + 2\text{Cys}^* = \text{Au}(\text{HCys})_2^- + 2\text{Cl}^-$ при pH 7.0 и $C_{\text{NaCl}} = 0.16$ М условная константа $\lg b_2^* = 19.9$. Таким образом, полагать, что золото(I) координировано в альбумине к остатку метионина или другой аминокислоты, можно только в случае, когда все остатки $\text{AlbCys}_{34}\text{SH}$ уже израсходованы на восстановление золота(III) или на комплексообразование с золотом(I), т.е. при $C_{\text{HSA}}/C_{\text{Au}} < 2$, что невозможно в реальных физиологических условиях.

Редокс-взаимодействие комплексов золота(III) с HSA

Эксперименты проводили с комплексами золота(III) $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ и $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$, поскольку именно они и их производные больше всего исследовались в качестве противоопухолевых средств и показали хорошие результаты [40]. Два эксперимента также были выполнены с $\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}^{2+}$, где dien — это диэтилентриамин ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$). При повышении pH координированный dien де-

протонируется, одновременно происходит замещение Cl^- на OH^- [41]. При pH 7.4 и $C_{\text{NaCl}} = 0.2$ М комплекс существует в виде смеси $\text{Au}(\text{dien-H})\text{Cl}^+$ и $\text{Au}(\text{dien-H})(\text{OH})^+$ (далее обозначена как “Audien”). Кроме того, на выбор комплексов влияла возможность определения их концентрации из УФ-спектров, несмотря на высокое поглощение HSA при $\lambda < 300$ нм ($\epsilon_{\text{max}} = 3.0 \times 10^4$ М $^{-1}$ см $^{-1}$ при $\lambda_{\text{max}} = 278$ нм). Так, $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ и phen имеют собственное интенсивное поглощение, сравнимое с поглощением HSA ($\epsilon_{\text{max}} = 2.5 \times 10^4$ М $^{-1}$ см $^{-1}$ при $\lambda = 268$ нм для комплекса и $\epsilon_{\text{max}} = 2.8 \times 10^4$ М $^{-1}$ см $^{-1}$ при $\lambda = 264$ нм для phen), а комплексы $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ и Audien имеют значительное поглощение при $\lambda > 300$ нм. Тем не менее из-за высокого поглощения HSA его концентрация в наших экспериментах была снижена по сравнению с физиологической.

В нескольких экспериментах вместо HSA использовали BSA (бычий сывороточный альбумин). Основная цель такой замены состояла в том, чтобы убедиться в отсутствии значимого влияния возможных посторонних микропримесей в HSA (которого по массе намного больше, чем золота) на характеристики изучаемых процессов. Очевидно, что вид и содержание примесей в BSA и HSA, полученных от разных производителей, не могут быть одинаковыми. С другой стороны, BSA и HSA очень похожи по составу, и можно ожидать, что при отсутствии влияния микропримесей характер превращений комплексов золота в обоих случаях будет как минимум близким. На рис. 2 показано изменение во времени величины $r = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]/C_{\text{Au}}$ при взаимодействии с HSA и BSA при их одинаковых концентрациях (1%). Удовлетворительное совпадение данных для BSA и HSA свидетельствует об отсутствии влияния невыявленных компонентов, способных взаимодействовать с золотом(III).

Несмотря на то, что BSA доступен и часто используется в исследованиях, из-за биологической роли рассматриваемых комплексов золота(III) нас больше интересовали взаимодействия с участием HSA. Кроме того, из-за наличия в составе молекулы BSA двух остатков триптофана он имеет более высокое поглощение в УФ-области по сравнению с HSA (один остаток Trp), что является дополнительным серьезным осложнением исследования при перекрывании спектров комплекса и белка.

На рис. 3 показана типичная картина изменения спектра $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ при взаимодействии с HSA. Полоса поглощения комплекса почти полностью исчезает за ~ 1 ч при 25°C. Одновременно наблюдается увеличение A в области 280 нм, что согласуется с высвобождением бипиридила при

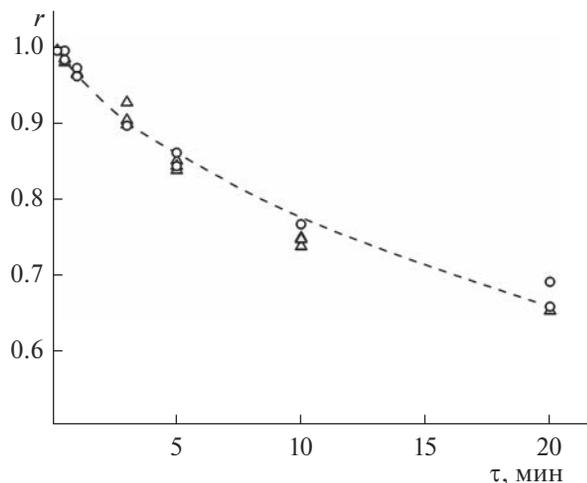


Рис. 2. Изменение $r = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+] / C_{\text{Au}}$ при взаимодействии с HSA (Δ) и BSA (\circ). $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{HSA}} = C_{\text{BSA}} = 1.5 \times 10^{-4}$ М (1%). рН 7.4, 0.2 М NaCl.

восстановлении золота(III) до золота(I) [15]. Добавление к раствору в конце GSH_3 в соотношении $C_{\text{GSH}_3} / C_{\text{Au}} = 1.5$ не приводит к появлению известного спектра полимерного комплекса золота(I) $(\text{AuGS}^*)_m$ [23], который должен был образоваться в этих условиях, если бы золото(I) не было связано с HSA. Добавление цистеина в таких же условиях приводит к появлению небольшого количества белой мути, свидетельствующей о том, что по крайней мере часть золота(I) переходит в плохо растворимый цистеинат AuHSCys .

На рис. 4 показаны изменения спектра раствора в результате аналогичного взаимодействия с альбумином комплекса золота(III) $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$. Значительное УФ-поглощение phen и $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ позволяет практически без потери точности проследить изменение их концентрации во времени, несмотря на перекрытие УФ-спектров со спектром HSA. На рис. 4 величина $\Delta A = A - A_{\text{HSA}}$, где A_{HSA} – УФ-поглощение 1.5%-ного раствора HSA при рН 7.4 и 0.2 М NaCl.

Как оказалось, остаточный спектр $\Delta A(\lambda)$ с высокой точностью является линейной комбинацией известных спектров phen и $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ [14]:

$$\Delta A(\lambda) / l = \varepsilon(\lambda)_{\text{phen}} a_{\text{phen}} + \varepsilon(\lambda)_{\text{к-с}} a_{\text{к-с}} \quad (2)$$

Для расчетов использовали множественную регрессию. Стандартное отклонение аппроксимации $SD = \{[\sum (\Delta A(\lambda_i)_{\text{эксп}} - \Delta A(\lambda_i)_{\text{расч}})^2] / (N - 2)\}^{1/2}$ описания экспериментальной зависимости $\Delta A(\lambda)$ суммой (уравнение (2)) составляло 0.004–0.005 при числе точек $N = 100$ –150, что сопоставимо с экспериментальной погрешностью определения

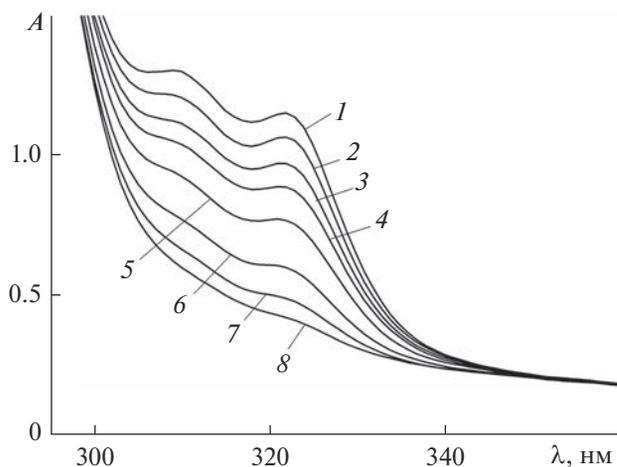


Рис. 3. Изменение спектра раствора во времени при взаимодействии $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ с HSA: 9 с (1); 1 мин (2); 2 мин (3); 3 мин (4); 5 мин (5); 10 мин (6); 20 мин (7); 40 мин (8). $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, HSA 2.5% (3.85×10^{-4} М), рН 7.4, 0.2 М NaCl, $l = 1$ см.

оптической плотности. Рассчитанные спектры также показаны на рис. 4 (кружки). Таким образом, для описания всех спектров растворов в ходе реакции $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ с HSA другие поглощающие формы не требуются. Следовательно, образующийся комплекс золота(I) в данной области

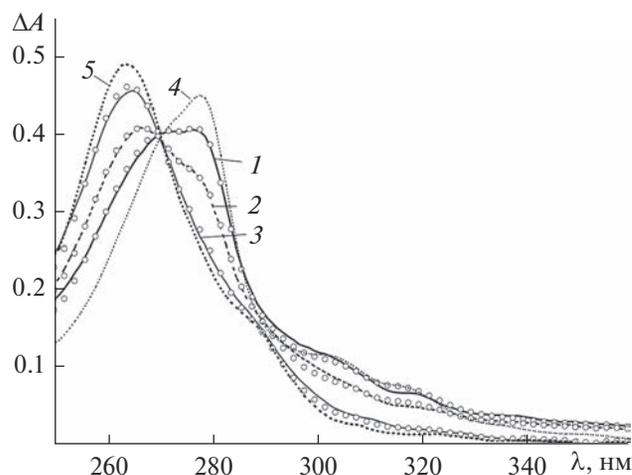


Рис. 4. Изменение спектра раствора во времени при взаимодействии $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ с HSA. Для удобства показаны только три спектра из семи: 40 с (1); 20 мин (2); 2 ч (3). Сплошные линии – эксперимент, кружки – расчет по уравнению (2) (показана каждая вторая точка), 4 и 5 – спектры форм $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ и phen при той же концентрации. $C_{\text{Au}} = 1.76 \times 10^{-4}$ М, HSA 1.5% (2.26×10^{-4} М), рН 7.4, 0.2 М NaCl.

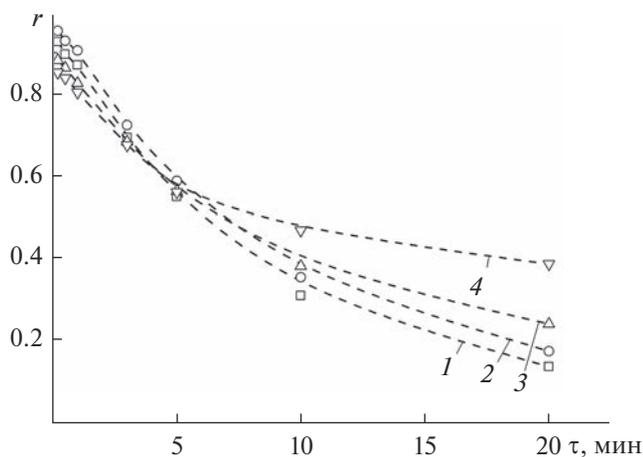


Рис. 5. Изменение во времени отношения $r = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]/C_{\text{Au}}$ при взаимодействии с HSA 2.5% (3.85×10^{-4} М). $C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М (1); 5.0×10^{-5} М (2); 1.0×10^{-4} М (3); 2.0×10^{-4} М (4). pH 7.4, 0.2 М NaCl.

практически не поглощает. Постоянные коэффициенты a_{phen} и $a_{\text{к-с}}$ в уравнении (2) равны концентрациям phen и $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ в этих растворах. Независимая проверка полученных результатов состоит в том, что сумма ($a_{\text{phen}} + a_{\text{к-с}}$) должна быть равна общей исходной концентрации phen, что действительно выполнялось ($\pm 3\%$). Еще один вывод, следующий из этой обработки, состоял в том, что в ходе взаимодействия спектр HSA заметно не изменялся. Поскольку УФ-поглощение HSA обусловлено в основном остатками триптофана, тирозина и фенилаланина, можно заключить, что во взаимодействии золота(III) с HSA они не участвуют.

На рис. 5 показано изменение величин $r = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]/C_{\text{Au}}$ во времени при взаимодействии бипиридилного комплекса с HSA (2.5% или 3.85×10^{-4} М) для концентраций C_{Au} от 2.0×10^{-5} до 2.0×10^{-4} М. Несмотря на десятикратное различие исходных концентраций C_{Au} , отличие в изменениях r не очень велико и на начальном этапе (до 5 мин) практически отсутствует. В целом наибольшее отклонение наблюдается для максимальной концентрации $C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-4}$ М. Заметим, что в этом случае $2C_{\text{Au}} > C_{\text{HSA}}$, т.е. в соответствии с описанным выше предполагаемым порядком взаимодействия золота(III) с HSA альбумин находится в недостатке. Для меньших концентраций $C_{\text{Au}} \sim 80\%$ исходного золота(III) в комплексе восстанавливается под действием 2.5%-ного альбумина до золота(I) в течение 20 мин.

При 37°C скорость процесса с участием $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ ожидаемо выше, чем при 25°C , хотя по-

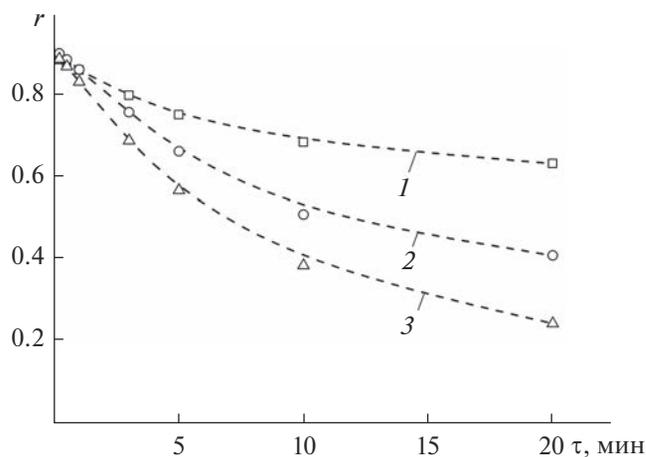


Рис. 6. Изменение $r = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]/C_{\text{Au}}$ при взаимодействии с HSA. $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, C_{HSA} : 1 – 0.5% (7.7×10^{-5} М); 2 – 1.5% (2.3×10^{-4} М); 3 – 2.5% (3.85×10^{-4} М). pH 7.4, 0.2 М NaCl.

вышение не такое большое – в 1.7 раза для 2.5%-ного HSA и $C_{\text{Au}} = 1 \times 10^{-4}$ М.

На рис. 6 показано изменение концентрации $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]$ при взаимодействии с HSA различной концентрации (0.5, 1.5 и 2.5%) для $C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М. Скорость процесса закономерно возрастает с ростом концентрации альбумина. Как в примере выше, для самой низкой концентрации HSA (0.5%) отношение $C_{\text{HSA}}/C_{\text{Au}} < 2$.

Из описанной выше предполагаемой картины взаимодействия комплекса золота(III) с альбумином следует, что это довольно сложный многостадийный процесс, включающий образование “проходов” [32] для доступа комплекса к $-\text{Cys}_{34}\text{SH}$, внутрисферное восстановление золота(III) до золота(I) и комплексообразование золота(I) с другой молекулой альбумина. Поэтому трудно рассчитывать на получение единого закона скорости процесса, хотя данные, представленные на рис. 5 и 6, эмпирически приблизительно соответствуют второму порядку для $C_{\text{Au}} \leq 1 \times 10^{-4}$ М: $dC_{\text{к-с}}/d\tau \sim -k_2 [\text{HSA}]C_{\text{к-с}}$, где $C_{\text{к-с}} = [\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]$, а $k_2 \sim 270 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что при 25°C и $C_{\text{HSA}} \gg C_{\text{Au}}$ для 2.5%-ного

HSA от исходного комплекса $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+]$ через 20 мин останется $\sim 13\%$. В частности, в примере на рис. 5 для $C_{\text{Au}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М остаток составляет 14%. Для обычной физиологической концентрации HSA 5% остаток комплекса составит 1.5%, а при 37°C еще почти вдвое меньше.

Следует отметить, что при недостатке HSA ($C_{\text{HSA}}/C_{\text{Au}} < 2$) процесс сильно замедляется. Так, в примере на рис. 3 (избыток HSA) комплекс золота(III) практически полностью восстанавливает-

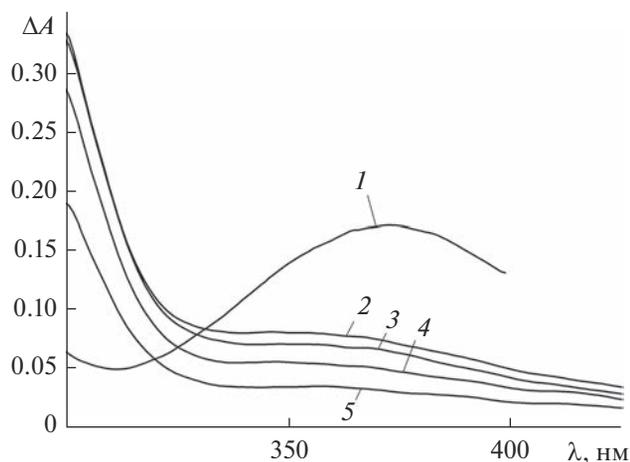


Рис. 7. Изменение во времени спектра раствора, содержащего Audien (1.0×10^{-4} М) и HSA (5%): 0 с (1), 12 с (2), 1 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5). pH 7.4, 0.2 М NaCl. $\Delta A = A - A_{\text{HSA}}$.

ся за 40–60 мин. В то же время в примерах на рис. 4, 5, 6, относящихся к недостатку HSA, требуется намного большее время.

Взаимодействие Audien с HSA не показало значимых особенностей (рис. 7). После смешения растворов комплекса и HSA наблюдается резкое уменьшение интенсивности в максимуме УФ-поглощения (370 нм). Одновременно появляется значительное поглощение в области $\lambda < 325$ нм, которое отсутствовало у исходного Audien. Возможно, оно относится к промежуточному комплексу, образовавшемуся при замещении лиганда в Audien на $\text{AlbCuS}_{34}\text{S}^-$, поскольку для Audien иногда наблюдается замедленность редокс-процесса [38]. Впрочем, со временем эта интенсивность тоже снижается, и через 1 ч поглощение комплекса золота полностью исчезает.

Для определения строения белков широко применяется флуоресценция, в том числе в присутствии различных тушителей. Мы также предполагали при помощи этого метода получить более полную информацию о взаимодействии комплексов золота(III) с альбумином. Однако это оказалось невозможным. На рис. 8 показаны типичные спектры флуоресценции HSA и раствора, содержащего HSA с добавкой $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ в такой же концентрации. Растворы не содержали буфер и NaCl. В отличие от данных [42], в нашем случае введение комплекса золота(III) не только понижало интенсивность, но и резко искажало форму спектра флуоресценции HSA. Очевидно, это искажение в значительной степени вызвано поглощением испущенного альбумином излучения находящимся в растворе комплексом $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$. Вероятно, это не единственная причина, поскольку интенсивность в максимуме (340 нм)

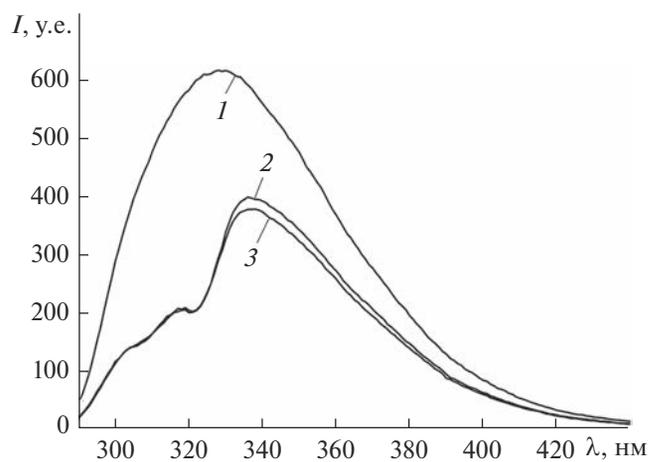


Рис. 8. Спектры флуоресценции растворов HSA (1) и HSA с добавкой $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$ (2, 3). Время: 1 мин (2), 10 мин (3). $C_{\text{Au}} = C_{\text{HSA}} = 5.0 \times 10^{-5}$ М.

медленно снижается (~5% за 10 мин), в то время как концентрация комплекса и его УФ-поглощение тоже уменьшаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что комплексы золота(III) $\text{Au}(\text{bipy})(\text{OH})_2^+$, $\text{Au}(\text{phen})(\text{OH})_2^+$ и $\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}^{2+}$, испытанные в качестве противоопухолевых средств [34] и имеющие хорошие показатели IC_{50} (например, 8.8, 3.8, 8.2×10^{-6} М соответственно для линии клеток A2780), нестабильны при физиологических условиях. В частности, они активно взаимодействуют с HSA. В результате золото(III) восстанавливается до золота(I), которое способно к быстрому обмену лигандами и образует высокоустойчивые комплексы с тиолатами, присутствующими в окружающем растворе. Например, хорошими лигандами являются молекулы HSA или другого белка, содержащие остатки неокисленного цистеина. Время полного превращения может зависеть от вида исходного комплекса золота(III), но для изученных примеров оно не превышает 1 ч. При помощи HSA золото(I) транспортируется к клеткам, где превращается в комплексы с другими белками и глутатионом. Таким образом, противоопухолевой активностью обладают не комплексы золота(III), а высокоустойчивые и высоколабильные тиолатные комплексы золота(I), лигандами в которых являются тиолаты, присутствующие в организме. Данные о высокой противоопухолевой активности ряда комплексов золота(I) также присутствуют в литературе [3, 7, 43]. Наиболее изученным из них является ауранофин [44–46], который уже около сорока лет используется в терапии ревматоидного артрита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dey D., Al-Hunaiti A., Gopal V. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1222. P. 128919. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128919>
2. Корман Д.Б., Островская Л.А., Кузьмин В.А. // Вопросы онкологии. 2018. Т. 64. № 6. С. 697.
3. Yeo C.I., Ooi K.K., Tiekink E.R.T. // Molecules. 2018. V. 23. P. 1410. <https://doi.org/10.3390/molecules23061410>
4. Van der Westhuizen D., Bezuidenhout D.I., Munro O.Q. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 17413. <https://doi.org/10.1039/d1dt02783b>
5. Radisavljević S., Petrović B. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 379. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00379>
6. Yang Z., Jiang G., Xu Z. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 423. 213492. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213492>
7. Lu Y., Ma X., Chang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 5518. <https://doi.org/10.1039/d1cs00933h>
8. Zhang J., Li Y., Fang R. et al. // Front. Pharmacol. 2022. V. 13. 979951. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.979951>
9. Moreno-Alcántar G., Picchetti P., Casini A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. Issue 22. e202218000. <https://doi.org/10.1002/anie.202218000>
10. Bondžić A.M., Vasić Aničijević D.D., Janjić G.V. et al. // Curr. Med. Chem. 2021. V. 28. P. 4742. <https://doi.org/10.2174/0929867328999210101233801>
11. Petrović V., Petrović S., Joksić G. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 140. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.015>
12. Radulović N.S., Stojanović N.M., Glišić B.Đ. et al. // Polyhedron. 2018. V. 141. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.044>
13. Dickson P.N., Wehrli A., Geier G. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2921. <https://doi.org/10.1021/ic00290a006>
14. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 972.
15. Миронов И.В., Харламова В.Ю., Ху Ц. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 342.
16. Turell L., Radi R., Alvarez B. // Free Radic. Biol. Med. 2013. V. 65. P. 244. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2013.05.050>
17. Brown D.H., Smith W.E. // Chem. Soc. Rev. 1980. P. 217. <https://doi.org/10.1039/CS98009000217>
18. Zou T., Lum C.T., Lok C.-N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8786. <https://doi.org/10.1039/c5cs00132c>
19. Walz D.T., DiMartino M. J., Griswold D.E. et al. // Am. J. Med. Oral Gold Symposium. 1983. V. 75. P. 90. [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(83\)90481-3](https://doi.org/10.1016/0002-9343(83)90481-3)
20. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1672.
21. Soni V., Sindal R.S., Mehrotra R.N. // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1167. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.057>
22. Миронов И.В. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 857.
23. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0>
24. Massai L., Grifagni D., De Santis A. et al. // Biomolecules. 2022. V. 12. P. 1675. <https://doi.org/10.3390/biom12111675>
25. Roberts J.R., Xiao J., Schliesman B. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 424. <https://doi.org/10.1021/ic9414280>
26. Darabi F., Marzo T., Massai L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 149. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.03.013>
27. Best S.L., Sadler P.J. // Gold Bull. 1996. V. 29. P. 87. <https://doi.org/10.1007/BF03214741>
28. Gabbiani C., Massai L., Scaletti F. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2012. V. 17. P. 1293. <https://doi.org/10.1007/s00775-012-0952-6>
29. Massai L., Zoppi C., Cirri D. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. 581648. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.581648>
30. Messori L., Cinellu M.A., Merlino A. // ACS Med. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1110. <https://doi.org/10.1021/ml500231b>
31. Pratesi A., Cirri D., Fregona D. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 10616. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01900>
32. Pacheco E.A., Tiekink E.R.T., Whitehouse M.W. Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences. Chapter 6: Gold Compounds and Their Applications in Medicine. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. 283 p.
33. Messori L., Balerna A., Ascone I. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2011. V. 16. P. 491. <https://doi.org/10.1007/s00775-010-0748-5>
34. Casini A., Hartinger C., Gabbiani C. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 564. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.11.003>
35. Nobili S., Mini E., Landini I. et al. // Med. Res. Rev. 2010. V. 30. P. 550. <https://doi.org/10.1002/med.20168>
36. Casini A., Cinellu M.A., Minghetti G. et al. // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 5524. <https://doi.org/10.1021/jm060436a>
37. Al-Maythaly B.A., Wazeer M.I.M., Isab A.A., Ahmad S. // Spectroscopy. 2010. V. 24. P. 567. <https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0478>
38. Đurović M.D., Bugarčić Ž.D., Heinemann F.W., Eldik R. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3911. <https://doi.org/10.1039/C3DT53140F>

39. *Glišić B.Đ., Djuran M.I., Stanić Z.D., Rajković S.* // *Gold Bull.* 2014. V. 47. P. 33.
<https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7>
40. *Casini A., Diawara M.C., Scopelliti R. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 2239.
<https://doi.org/10.1039/b921019a>
41. *Baddley W.H., Basolo F., Gray H.B. et al.* // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 921.
<https://doi.org/10.1021/ic50009a011>
42. *Marcon G., Messori L., Orioli P. et al.* // *Eur. J. Biochem.* 2003. V. 270. P. 4655.
<https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2003.03862.x>
43. *Mirzadeh N., Reddy T.S., Bhargava S.K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 388. P. 343.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.027>
44. *Kim J.H., Reeder E., Parkin S., Awuah S.G.* // *Sc. Rep.* 2019. V. 9. P. 12335.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48584-5>
45. *Pavic A, Glišić B.Đ., Vojnovic S. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2017. V. 174. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.06.009>
46. *Landini I., Lapucci A., Pratesi A. et al.* // *Oncotarget.* 2017. V. 8. P. 96062.
<https://doi.org/10.18632/oncotarget.21708>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.786-31

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОНЪЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ
ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА,
ВЫДЕЛЕННЫМ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2023 г. М. М. Созарукова^а, *, Е. В. Проскурнина^б, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^а

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

^бМедико-генетический научный центр им. академика Н.П. Бочкова, ул. Москворечье, 1, Москва, 115522 Россия

*e-mail: S_MadinaM@bk.ru

Поступила в редакцию 19.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Впервые проведен анализ антиоксидантных свойств конъюгатов наночастиц CeO_2 с сывороточным альбумином человека ($\text{CeO}_2@SAЧ$), в том числе выделенных из плазмы крови и близких по составу к плазме крови биологических жидкостей: перитонеальной (асцитическая) и синовиальной (суставная). Антиоксидантная активность гибридных наноматериалов исследована по отношению к алкилпероксильным радикалам методом люминолзависимой хемилюминесценции. Показано, что при взаимодействии наночастиц CeO_2 с очищенным сывороточным альбумином человека происходит снижение антиоксидантного и прооксидантного потенциала альбумина в ~ 1.5 раза. Предположительно, этот эффект обусловлен взаимодействием нанодисперсного CeO_2 с сульфгидрильными группами белка. Конъюгаты наночастиц CeO_2 с альбумином из биологических жидкостей ($\text{CeO}_2@SAЧ$) проявляют синергетический антиоксидантный эффект. В этом случае реализуется принципиально другой механизм антиоксидантной активности по сравнению с золями CeO_2 , модифицированными очищенным сывороточным альбумином человека. Согласно количественной оценке, антиоксидантная емкость конъюгатов $\text{CeO}_2@SAЧ$ в ~ 20 раз ниже, чем у водорастворимого аналога витамина Е – тролокса.

Ключевые слова: нанозимы, наночастицы диоксида церия, альбумин, хемилюминесценция, биологические жидкости

DOI: 10.31857/S0044457X23600871, EDN: NVRESL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений при анализе неорганических нанобиоматериалов является исследование их взаимодействия с различными биомолекулами, в первую очередь с белками [1–4]. После введения наночастиц в биологическую жидкость на их поверхности начинает формироваться слой адсорбированных белковых молекул, известных также как белковая корона [5–8]. Состав короны зависит от размера наночастиц и характеристик поверхности, определяющих специфичность и степень сродства при связывании с белком [9, 10]. Кроме того, из-за разнообразия протеомного состава плазмы крови в норме и патологии на одном и том же наноматериале могут образовываться разные типы белковых корон [11–13]. Образование белковой короны и происходящие при этом изменения размера, заряда поверхности и агрегационной стабильности наноматериалов описаны для многих неорганических наноматериалов [14–18]. Тем не менее число исследований, посвященных особенностям взаи-

модействия одного из наиболее перспективных неорганических нанобиоматериалов – нанодисперсного диоксида церия – с биологическими макромолекулами, до сих пор остается крайне незначительным.

Нанодисперсный диоксид церия занимает особое место среди представителей нового класса неорганических наноматериалов с энзимоподобными свойствами – нанозимов [19–23]. Наночастицы CeO_2 способны имитировать функции широкого класса ферментов, среди которых супероксиддисмутаза [24–27], каталаза [28], пероксидаза [29–32], липо- и фосфолипเปอร์оксидаза [33] и др. В литературе описаны особенности взаимодействия наночастиц CeO_2 с сывороточными альбуминами [34–36], иммуноглобулинами [34, 36], фибриногеном [36]. Вместе с тем основное внимание в этих работах уделяется изменениям физико-химических характеристик CeO_2 и белковых молекул, а вопрос влияния взаимодействия наночастиц CeO_2 с белками на их антиоксидантные свойства остается открытым.

Одним из наиболее распространенных белков плазмы крови, выполняющих множество важнейших функций, включая антиоксидантную и транспортную, является сывороточный альбумин человека (САЧ) [37, 38]. Поскольку альбумин — это белок-переносчик различных ионов и молекул, всесторонний анализ его взаимодействия с наночастицами CeO_2 имеет важное значение для понимания особенностей фармакодинамики и фармакокинетики при разработке препаратов на основе наночастиц [39, 40].

В настоящей работе впервые проведен анализ антиоксидантной активности конъюгатов наночастиц CeO_2 как с очищенным сывороточным альбумином человека, так и с белком, выделенным из плазмы крови и близких по составу к плазме крови биологических жидкостей. По данным хемилюминесцентного анализа удалось оценить антиоксидантную емкость наноматериалов по сравнению с тролоксом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом термогидролиза водного раствора гексанитратоцерата(IV) аммония (#215473, Sigma) был получен электростатически стабилизированный золь диоксида церия [41]. Водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (100 г/л) нагревали при 95°C в течение суток. Образовавшийся осадок трехкратно промывали изопропанолом и редицергировали в деионизованной воде. Для полного удаления остатков изопропанола золь CeO_2 кипятили в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Концентрация водного коллоидного раствора CeO_2 , определенная термогравиметрическим методом, составила 21 г/л (0.12 М).

Для приготовления раствора очищенного сывороточного альбумина человека (САЧ, #A3782, Sigma, без жирных кислот) навеску вещества растворяли в фосфатном буферном растворе (KH_2PO_4 , 100 мМ, pH 7.4). Из биологических жидкостей в работе использовали плазму крови практически здоровых доноров ($n = 2$), перитонеальную (асцитическую жидкость, $n = 2$) и синовиальную (суставную жидкость, $n = 2$) жидкости. Альбуминовые фракции из биологических жидкостей выделяли с помощью насыщенного раствора сульфата аммония (#A4418, Sigma). Фиксированный объем каждой жидкости (1.000 мл) смешивали с охлажденным насыщенным водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [42]. Осадок (глобулиновую фракцию) удаляли центрифугированием. Использование сульфата аммония в качестве высаливателя не оказывало мешающего влияния на результаты хемилюминесцентных и спектрофлуориметрических измерений. Концентрация альбумина, оцененная унифицированным колориметрическим методом по реакции с бромкрезоловым зеленым (диагностический набор

Альбумин-Витал), составила для белковой фракции из плазмы крови — 48 г/л (проба 1) и 47 г/л (проба 2), из перитонеальной жидкости — 43 г/л (проба 1) и 22 г/л (проба 2), из синовиальной жидкости — 28 г/л (проба 1) и 27 г/л (проба 2).

Конъюгаты наночастиц CeO_2 с альбумином ($\text{CeO}_2@САЧ$) получали постепенным добавлением электростатически стабилизированного золя CeO_2 к раствору белка с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Концентрация раствора очищенного альбумина выбрана исходя из среднего содержания белка в плазме крови. Полученные золи CeO_2 инкубировали в течение 40 мин при 37°C . Молярное соотношение CeO_2 : лиганд для конъюгатов с очищенным САЧ составляло 1 : 1 и 10 : 1, для конъюгатов CeO_2 с альбумином из биологических жидкостей — 1 : 1.

Рентгенофазовый анализ высушенного образца золя диоксида церия проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) (CuK_α -излучение, геометрия $\theta-2\theta$).

Электронные спектры поглощения коллоидных растворов CeO_2 регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм.

Для регистрации спектров флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ и 490 нм) использовали спектрофлуориметр FluoroLog 3.

Исследование коллоидных растворов CeO_2 методом динамического рассеяния света и анализ их электрокинетических свойств осуществляли при 20°C на анализаторе Photocor Complex (мощность излучения 25 мВт, диодный лазер, $\lambda = 650$ нм).

Антиоксидантную активность конъюгатов CeO_2 с альбумином ($\text{CeO}_2@САЧ$) анализировали по отношению к алкилпероксильным радикалам методом люминолзависимой хемилюминесценции [43]. Измерения проводили на 12-канальном приборе Lum-1200 (DISoft, Россия). Образование радикалов происходило в результате термолиза 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (АБАП). Регистрацию хемилюминесценции проводили в среде фосфатного буферного раствора при 37°C . В кювету с буферным раствором добавляли смесь АБАП (2.5 мкМ, #123072, Sigma) с люминолом (2.0 мкМ, #123072, Sigma) и регистрировали свечение. После выхода интенсивности хемилюминесценции на постоянный уровень к смеси АБАП + люминол добавляли аликвоту исследуемого образца. Для обработки хемилюминограмм использовали программное обеспечение PowerGraph (версия 3.3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики нанодисперсного CeO_2 . По данным рентгенофазового ана-

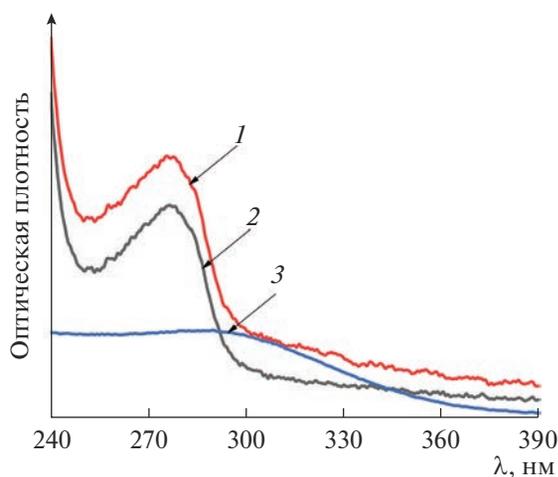


Рис. 1. УФ-спектры поглощения конъюгата $\text{CeO}_2@SACh$ 1 : 1 (1), раствора очищенного САЧ (2) и коллоидного раствора CeO_2 (3).

лиза, электростатически стабилизированный золь содержал однофазный CeO_2 (PDF2 34-0394). По уравнению Шеррера [44] был определен размер частиц диоксида церия, равный 3.5 нм. Данные о фазовом составе образца были подтверждены результатами, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции.

По данным динамического рассеяния света, диаметр частиц CeO_2 вместе с сольватной оболочкой составил 12–14 нм. Золь диоксида церия (рН 3.0) характеризовался высокой стабильностью, о чем свидетельствовало значение ζ -потенциала, равное 40.1 ± 1.3 мВ.

Для конъюгата наночастиц CeO_2 с очищенным САЧ (1 : 1), индивидуального белка и нестабилизированного золя CeO_2 были зарегистрированы электронные спектры поглощения (рис. 1).

В электронном спектре индивидуального альбумина присутствует полоса поглощения при ~ 280 нм. Электронный спектр коллоидного раствора CeO_2 содержит широкую полосу поглощения, край которой располагается при ~ 400 нм. Появление полосы поглощения, характерной для альбумина, в УФ-спектре модифицированного золя CeO_2 подтверждает формирование конъюгата $\text{CeO}_2@SACh$.

Антиоксидантные свойства конъюгатов $\text{CeO}_2@SACh$. Первая серия экспериментов преследовала задачу анализа антиоксидантной активности конъюгатов наночастиц CeO_2 с очищенным сывороточным альбумином человека ($\text{CeO}_2@SACh$). На втором этапе работы исследовали конъюгаты наночастиц CeO_2 с альбумином, выделенным из плазмы крови и биологических жидкостей, близких по составу к плазме крови – перитонеальной (асцитической) и синовиальной (суставной) жидкостей.

Хемилюминесцентные кривые, зарегистрированные для конъюгатов наночастиц CeO_2 с очищенным белком ($\text{CeO}_2@SACh$ 1 : 1; 10 : 1), а также для индивидуального коллоидного раствора CeO_2 и альбумина, представлены на рис. 2.

Добавление альбумина и конъюгатов $\text{CeO}_2@SACh$ (1 : 1, 10 : 1) к раствору с алкилпероксильными радикалами приводит к усилению люминолзависимой хемилюминесценции относительно начального уровня свечения. Подобный прирост сигнала позволяет говорить о прооксидантной активности

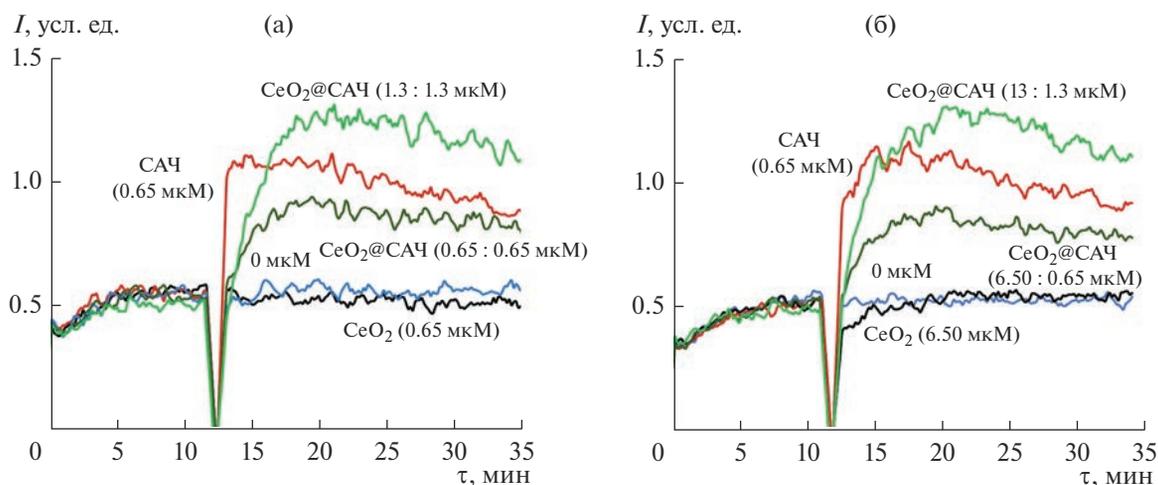


Рис. 2. Хемилюминесцентные кривые для золя CeO_2 , сывороточного альбумина человека (САЧ) и конъюгатов $\text{CeO}_2@SACh$ 1 : 1 (а), 10 : 1 (б), полученные при добавлении исследуемых образцов к раствору с алкилпероксильными радикалами и люминолом.

образцов. Присутствие золя CeO_2 в концентрациях 0.65 и 6.50 мкМ не оказывает значительного влияния на развитие люминолзависимой хемилюминесценции. Отметим, что обычные антиоксиданты приводят к подавлению сигнала в системе АБАП + люминол за счет того, что перехватывают активные формы кислорода. Однако в случае альбумина наблюдается необычный эффект – повышение стационарного уровня свечения после ожидаемого подавления сигнала. Это свидетельствует об иницировании новых свободнорадикальных реакций. Аналогичный характер изменения хемилюминесценции в системе АБАП + люминол наблюдали ранее при регистрации антиоксидантных профилей плазмы крови [45, 46]. Предположительно, усиление хемилюминесценции альбумином обусловлено участием в редокс-реакциях тиоловых групп белка. Именно остатки цистеина в наибольшей степени определяют антиоксидантные свойства альбумина. В литературе имеются свидетельства свободнорадикального окисления тиолов [47–49], при этом проведенные нами ранее эксперименты с цистеином и глутатионом подтверждают, что подъем интенсивности хемилюминесценции на новый стационарный уровень обусловлен именно сульфгидрильными группами альбумина и пропорционален их концентрации [50]. Таким образом, этот аналитический параметр (прирост хемилюминесценции), с одной стороны, может быть использован для оценки содержания меркаптоальбумина (восстановленный альбумин), а с другой – характеризует не только антиоксидантный, но и прооксидантный потенциал альбумина, поскольку SH-группа реагирует со свободными радикалами, производя новые активные формы кислорода.

При сопоставлении экспериментальных кривых для одинаковых концентраций САЧ и конъюгатов CeO_2 @САЧ (1 : 1, 10 : 1) было установлено, что более выраженный эффект усиления свечения демонстрирует индивидуальный белок, в то время как связывание САЧ с наночастицами CeO_2 вызывает менее значимое повышение интенсивности свечения, обусловленного альбумином. Хемилюминесцентные кривые для конъюгатов CeO_2 @САЧ состава 1 : 1 и 10 : 1 практически не различаются. Это качественно свидетельствует о том, что изменение биохимических свойств альбумина при взаимодействии с наночастицами CeO_2 происходит уже при мольном соотношении 1 : 1, а дальнейшее увеличение содержания нанодисперсного диоксида церия в составе конъюгатов CeO_2 @САЧ в 10 раз не оказывает влияния на редокс-активность альбумина. На основании вышеизложенного можно заключить, что связывание наночастиц CeO_2 с САЧ снижает антиоксидантный и прооксидантный потенциал белка в ~1.5 раза. Вероятно, это происходит за счет взаи-

модействия нанодисперсного диоксида церия с тиоловыми группами альбумина. Для подтверждения этого предположения было оценено содержание свободных SH-групп в альбумине с помощью коммерчески доступной тест-системы для определения тиолов флуоресцентным методом. Согласно этой методике, концентрация тиоловых групп в белке составила 11.25 ± 1.06 нмоль/л. Однако определить содержание SH-групп в конъюгатах CeO_2 @САЧ (1 : 1, 10 : 1) не удалось. В серии контрольных измерений было обнаружено, что индивидуальные наночастицы CeO_2 при взаимодействии с реагентом для определения тиоловых групп характеризуются собственной флуоресценцией (рис. 3).

В литературе встречаются исследования окислительной модификации протеинов и аминокислот при взаимодействии с ионами Ce(IV) [51, 52]. На основе окислительной способности ионов Ce(IV) был предложен простой, экспрессный и чувствительный метод определения общего количества свободных SH-групп в биологических образцах [52]. При изучении механизмов взаимодействия между металлотионеинами (семейство низкомолекулярных белков с высоким содержанием цистеина), индивидуальным цистеином и наночастицами CeO_2 было установлено образование стабильных комплексов дисульфидный мостик– Ce(III) , характеризующихся флуоресценцией при 352 нм [52].

Для приготовления конъюгатов наночастиц CeO_2 с САЧ, выделенным из биологических жидкостей (плазма крови практически здоровых доноров, перитонеальная и синовиальная жидкость), было выбрано мольное соотношение диоксида церия и альбумина, равное 1 : 1. Одной из важнейших функций альбумина в организме является транспортная [38, 53]. Являясь уникальным белком-носителем, альбумин в биологических жидкостях, в отличие от раствора очищенного белка, связан с различными лигандами, среди которых жирные кислоты, фармацевтические субстанции и другие вещества [39, 54, 55]. Можно ожидать, что хемилюминесцентные кривые такого белка и конъюгатов наночастиц CeO_2 с ним будут выглядеть иначе, чем для очищенного альбумина. На рис. 4 приведены хемилюминограммы золя CeO_2 , альбумина, выделенного из биологических жидкостей, и конъюгатов на его основе с наночастицами CeO_2 (CeO_2 @САЧ = 1 : 1).

В отличие от раствора очищенного альбумина, который в диапазоне исследованных концентраций усиливает люминолзависимую хемилюминесценцию (рис. 2), добавление белка, выделенного из биологических жидкостей, к смеси АБАП + люминол приводило либо к появлению области подавления свечения (рис. 4а, 4б), либо несколько снижало уровень хемилюминесценции (рис. 4в). В

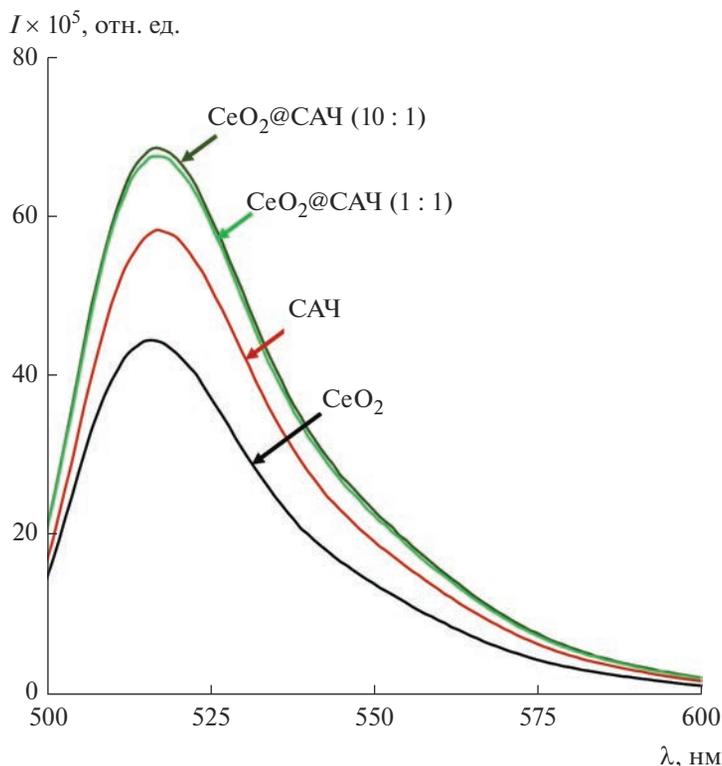


Рис. 3. Спектры флуоресценции конъюгатов $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1, 10 : 1), золя CeO_2 и альбумина (САЧ) после взаимодействия с реагентом для определения тиоловых групп.

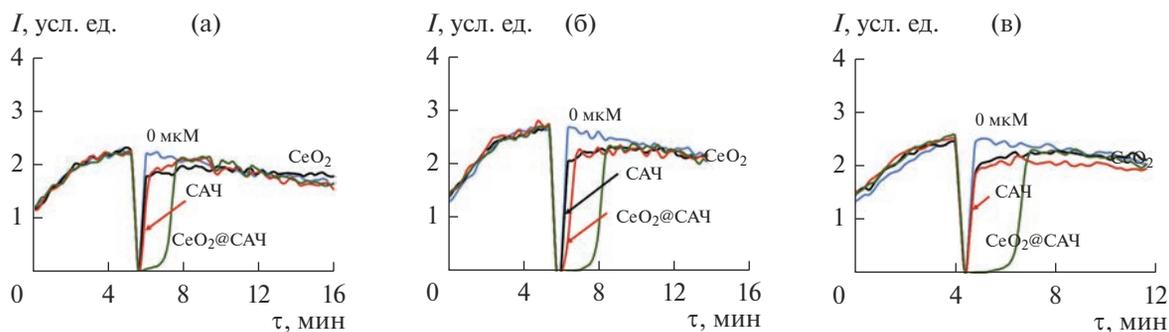


Рис. 4. Хемилуминесцентные кривые для золя CeO_2 (3.50 мкМ), альбумина из плазмы крови (3.50 мкМ, проба 1) и конъюгата $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1) (а); золя CeO_2 (3.25 мкМ), альбумина из перитонеальной жидкости (3.25 мкМ, проба 1) и конъюгата $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1) (б); золя CeO_2 (2.00 мкМ), альбумина из синовиальной жидкости (2.00 мкМ, проба 1) и конъюгата $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1) (в).

исследованном диапазоне концентраций исходный золь CeO_2 оказывал аналогичный эффект на свечение АБАП + люминол. Для конъюгатов наночастиц CeO_2 с альбумином из биологических жидкостей (1 : 1) наблюдали другой вид хемилуминесцентных кривых. Добавление конъюгатов $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1) вызывало значительное подавление свечения, после которого хемилуминесцентная кривая выходила на прежний уровень. Подобный вид кривых характерен для сильных

антиоксидантов типа тролокса [56]. Поскольку в биологических жидкостях альбумин может быть связан с различными веществами, можно заключить, что антиоксидантные свойства конъюгатов $\text{CeO}_2\text{@SACh}$ (1 : 1) обусловлены в том числе сочетанным действием CeO_2 и альбумина. По причине того, что альбумин в реальных образцах связан с различными лигандами, объяснить природу наблюдаемого синергетического эффекта наночастиц диоксида церия и выделенной альбумино-

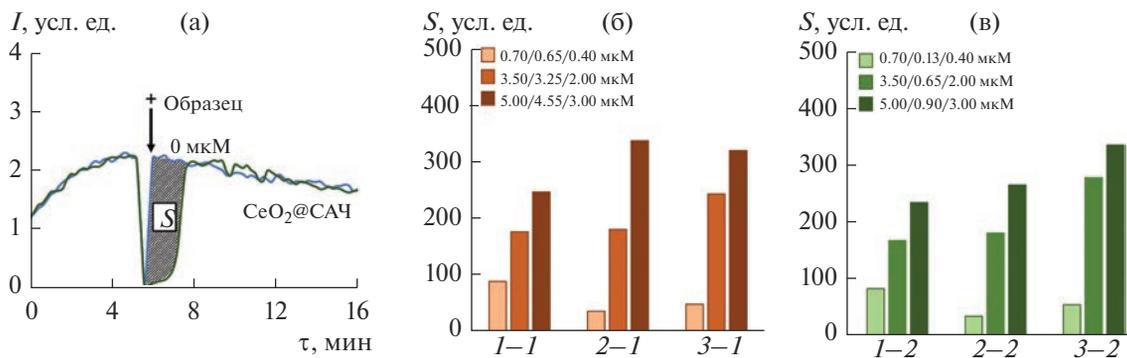


Рис. 5. Хемилюминесцентная кривая для конъюгата наночастиц CeO_2 с альбумином плазмы крови (проба 1) (а), гистограммы распределения параметра S для разных концентраций конъюгатов наночастиц CeO_2 с альбумином из: 1 – плазмы крови, 2 – перитонеальной жидкости, 3 – синовиальной жидкости; проба 1 (б), проба 2 (в).

вой фракции затруднительно. В качестве гипотетического механизма можно предположить, что усиление антиоксидантных свойств конъюгатов $\text{CeO}_2@САЧ$ обусловлено взаимодействием наночастиц CeO_2 с полиненасыщенными жирными кислотами – одними из связываемых и транспортируемых альбумином соединений, проявляющих антиоксидантную активность [57]. Вероятно, жирные кислоты могут выступать в качестве хороших стабилизаторов для наночастиц CeO_2 , что дополнительно препятствует фосфатированию поверхности наодисперсного диоксида церия и, соответственно, ингибированию его радикал-перехватывающих свойств [58].

Для количественного описания антиоксидантных свойств конъюгатов $\text{CeO}_2@САЧ$ был использован параметр S (антиоксидантная емкость), представляющий собой площадь области подавления люминолзависимой хемилюминесценции и пропорциональный количеству перехваченных радикалов (рис. 5а).

На основании значений параметра S (рис. 5б, 5в) антиоксидантная емкость 1 мкмоль/л раствора

конъюгатов $\text{CeO}_2@САЧ$ была оценена в единицах концентрации тролокса, мкмоль/л (табл. 1).

Таким образом, способность конъюгатов $\text{CeO}_2@САЧ$ выступать в качестве перехватчика свободных радикалов в среднем в ~20 раз ниже тролокса.

При взаимодействии альбумина с разнообразными лигандами и ионами, в том числе с неорганическими наночастицами, молекула белка претерпевает изменения, которые могут в первую очередь затронуть конформацию макромолекулы или изменить ее заряд [7, 10, 59]. Определяющую роль здесь играют химические свойства лигандов и ионов и природа образующихся связей. При этом происходят изменения физико-химических свойств не только белка, но и самих лигандов. Известно, что параметры собственной флуоресценции белков – это информативный инструмент для анализа изменений структуры белковых макромолекул [60]. Помимо тиоловой группы (остаток Cys34), придающей альбумину уникальные антиоксидантные свойства, в структуре белка присутствуют природные флуорофоры, ароматические аминокислоты – тирозин и триптофан.

Таблица 1. Антиоксидантная емкость конъюгатов наночастиц CeO_2 с альбумином из биологических жидкостей, выраженная в единицах концентрации тролокса

| Конъюгат | Антиоксидантная емкость, мкмоль/л |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Альбумин из плазмы крови | |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 1) | 0.042 ± 0.001 |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 2) | 0.041 ± 0.002 |
| Альбумин из перитонеальной жидкости | |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 1) | 0.021 ± 0.004 |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 2) | 0.130 ± 0.010 |
| Альбумин из синовиальной жидкости | |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 1) | 0.052 ± 0.004 |
| $\text{CeO}_2@САЧ$ (проба 2) | 0.038 ± 0.002 |

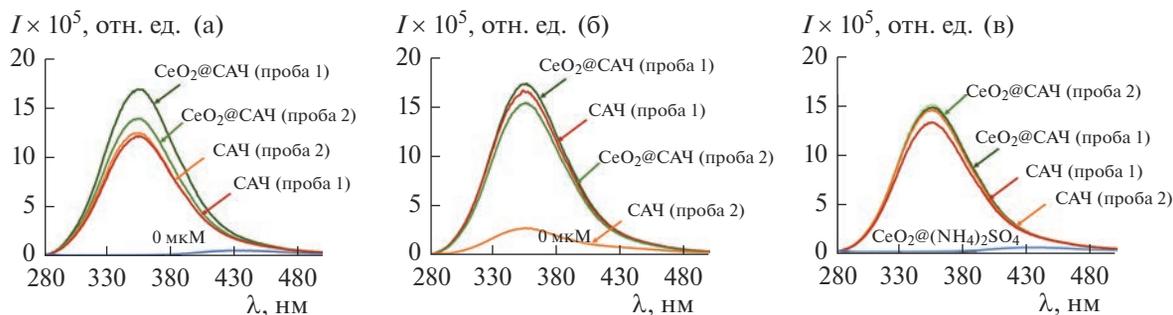


Рис. 6. Спектры флуоресценции САЧ и конъюгатов наночастиц CeO_2 с альбумином из плазмы крови (а), перитонеальной жидкости (б) и синовиальной жидкости (в).

Для понимания влияния формирования конъюгатов CeO_2 @САЧ (1 : 1) на структуру САЧ были зарегистрированы спектры флуоресценции (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что для ряда образцов конъюгатов при связывании альбумина с нанодисперсным CeO_2 интенсивность триптофановой флуоресценции САЧ увеличивается. Это свидетельствует о том, что результатом взаимодействия наночастиц CeO_2 с альбумином может быть как окисление сульфгидрильных групп (которые вносят существенный вклад в поддержание нативной конформации альбумина), так и конформационные изменения белковой макромолекулы. Предположительно, усиление интенсивности флуоресценции альбумина можно объяснить уменьшением тушащего действия полярных групп аминокислотных остатков, локализованных вокруг триптофана [61, 62]. Иными словами, конформационные изменения в структуре альбумина, обусловленные взаимодействием белка с наночастицами CeO_2 , влияют на полярность окружения триптофановых остатков в САЧ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ антиоксидантной активности конъюгатов наночастиц CeO_2 с сывороточным альбумином человека, в том числе выделенным из биологических жидкостей. Показано, что связывание наночастиц CeO_2 с очищенным альбумином может снижать его антиоксидантный и прооксидантный потенциал. Выдвинуто предположение о том, что этот эффект возникает за счет взаимодействия нанодисперсного диоксида церия с сульфгидрильными группами белка. Конъюгаты CeO_2 с альбумином, выделенным из плазмы крови, перитонеальной и синовиальной жидкостей, по отношению к алкилпероксильным радикалам проявляют антиоксидантный эффект. Поскольку альбумин, являясь транспортным белком, может быть связан с разными лигандами, объяснить природу этого эффекта затруднительно. Вид хемилюминесцентных кривых конъюга-

тов схож с хемилюминограммами тролокса, что может указывать на схожесть механизмов их антиоксидантной активности. При этом антиоксидантная емкость конъюгатов CeO_2 с альбумином значительно ниже, чем у тролокса. Результаты данного исследования позволяют оценить возможные биологические последствия попадания наночастиц CeO_2 в организм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00251).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hong S., Choi D.W., Kim H.N. et al. // *Pharmaceutics*. 2020. V. 12. № 7. P. 604. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12070604>
- Ritz S., Schöttler S., Kotman N. et al. // *Biomacromolecules*. 2015. V. 16. № 4. P. 1311. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00108>
- Saptarshi S.R., Duschl A., Lopata A.L. // *J. Nanobiotechnology*. 2013. V. 11. № 1. P. 26. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-26>
- Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G. et al. // *Nanosyst. Physics. Chem. Math.* 2019. P. 318. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
- Ke P.C., Lin S., Parak W.J. et al. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. № 12. P. 11773. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08008>
- Kopac T. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 169. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.108>
- Lundqvist M., Stigler J., Cedervall T. et al. // *ACS Nano*. 2011. V. 5. № 9. P. 7503. <https://doi.org/10.1021/nn202458g>
- Zanganeh S., Spitler R., Erfanzadeh M. et al. // *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2016. V. 75. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2016.01.005>

9. Wu Y.-Z., Tsai Y.-Y., Chang L.-S. et al. // *Pharmaceuticals*. 2021. V. 14. № 11. P. 1071. <https://doi.org/10.3390/ph14111071>
10. Lynch I., Dawson K.A. // *Nano Today*. 2008. V. 3. № 1–2. P. 40. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(08\)70014-8](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(08)70014-8)
11. Corbo C., Molinaro R., Tabatabaei M. et al. // *Biomater. Sci.* 2017. V. 5. № 3. P. 378. <https://doi.org/10.1039/c6bm00921b>
12. Hajipour M.J., Laurent S., Aghaie A. et al. // *Biomater. Sci.* 2014. V. 2. № 9. P. 1210. <https://doi.org/10.1039/C4BM00131A>
13. Colapicchioni V., Tilio M., Digiacomo L. et al. // *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2016. V. 75. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2015.09.002>
14. Mahmoudi M., Lynch I., Ejtehadi M.R. et al. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 9. P. 5610. <https://doi.org/10.1021/cr100440g>
15. Monopoli M.P., Walczyk D., Campbell A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 8. P. 2525. <https://doi.org/10.1021/ja107583h>
16. Park S.J. // *Int. J. Nanomedicine*. 2020. V. 15. P. 5783. <https://doi.org/10.2147/IJN.S254808>
17. Shang W., Nuffer J.H., Dordick J.S. et al. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 7. P. 1991. <https://doi.org/10.1021/nl070777r>
18. Tenzer S., Docter D., Kuharev J. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2013. V. 8. № 10. P. 772. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.181>
19. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tretyakov Y.D. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. № 3. P. 604. <https://doi.org/10.1134/S1070363210030412>
20. Singh S. // *Biointerphases*. 2016. V. 11. № 4. P. 04B202. <https://doi.org/10.1116/1.4966535>
21. 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>
22. Popov A.L., Shcherbakov A.B., Zholobak N.M. et al. // *Nanosyst. Physics. Chem. Math.* 2017. P. 760. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-760-781>
23. Ivanov V.K., Usatenko A.V., Shcherbakov A.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 10. P. 1522. <https://doi.org/10.1134/S0036023609100039>
24. Heckert E.G., Karakoti A.S., Seal S. et al. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. № 18. P. 2705. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.03.014>
25. Korsvik C., Patil S., Seal S. et al. // *Chem. Commun.* 2007. № 10. P. 1056. <https://doi.org/10.1039/b615134e>
26. Sozarukova M.M., Shestakova M.A., Teplonogova M.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 597. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040208>
27. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Baranchikov A.E. et al. // *Nanosyst. Physics. Chem. Math.* 2020. V. 11. № 3. P. 324. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-324-332>
28. Pirmohamed T., Dowding J.M., Singh S. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 16. P. 2736. <https://doi.org/10.1039/b922024k>
29. Wei X., Li X., Feng Y. et al. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 21. P. 11764. <https://doi.org/10.1039/C8RA00622A>
30. 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>
31. Filippova A.D., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E. et al. // *Molecules*. 2023. V. 28. № 9. P. 3811. <https://doi.org/10.3390/molecules28093811>
32. Filippova A.D., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1948. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601581>
33. 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>
34. Liu W., Rose J., Plantevin S. et al. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 4. P. 1658. <https://doi.org/10.1039/c2nr33611a>
35. Khoshgozaran Roudbaneh S.Z., Kahbasi S., Sohrabi M.J. et al. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 296. P. 111839. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111839>
36. Simón-Vázquez R., Lozano-Fernández T., Peleteiro-Olmedo M. et al. // *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. 2014. V. 113. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.047>
37. Roche M., Rondeau P., Singh N.R. et al. // *FEBS Lett.* 2008. V. 582. № 13. P. 1783. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2008.04.057>
38. Quinlan G.J., Martin G.S., Evans T.W. // *Hepatology*. 2005. V. 41. № 6. P. 1211. <https://doi.org/10.1002/hep.20720>
39. Pilati D., Howard K.A. // *Expert Opin. Drug Metab. Toxicol.* 2020. V. 16. № 9. P. 783. <https://doi.org/10.1080/17425255.2020.1801633>
40. Larsen M.T., Kuhlmann M., Hvam M.L. et al. // *Mol. Cell. Ther.* 2016. V. 4. P. 3. <https://doi.org/10.1186/s40591-016-0048-8>
41. 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>
42. Colantonio D.A., Dunkinson C., Bovenkamp D.E. et al. // *Proteomics*. 2005. V. 5. № 15. P. 3831. <https://doi.org/10.1002/pmic.200401235>
43. 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>
44. Vorokh A.S. // *Nanosyst. Physics. Chem. Math.* 2018. P. 364. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-364-369>
45. Proskurnina E.V., Polimova A.M., Sozarukova M.M. et al. // *Bull. Exp. Biol. Med.* 2016. V. 161. № 1. P. 131. <https://doi.org/10.1007/s10517-016-3362-x>
46. Sozarukova M.M., Polimova A.M., Proskurnina E.V. et al. // *Biofizika*. 2016. V. 61. № 2. P. 337.
47. Baba S.P., Bhatnagar A. // *Curr. Opin. Toxicol.* 2018. V. 7. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2018.03.005>
48. Ulrich K., Jakob U. // *Free Radic. Biol. Med.* 2019. V. 140. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2019.05.035>

49. *Winther J.R., Thorpe C.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 2014. V. 1840. № 2. P. 838.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.03.031>
50. *Пойменова Ю.А., Созарукова М.М., Проскурнина Е.В.* // Современные проблемы медицинской биохимии. Сб. статей участников Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 85-летию проф. В.К. Кухты, Минск, 2022. С. 224.
51. *Han G.-C., Peng Y., Hao Y.-Q. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 659. № 1–2. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.057>
52. *Rollin-Genetet F., Seidel C., Artells E. et al.* // *Chem. Res. Toxicol.* 2015. V. 28. № 12. P. 2304.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.5b00319>
53. *Rosenoer M.* // *Albumin: Structure, Function and Uses*, Elsevier, 2014. <https://www.elsevier.com/books/albumin-structure-function-and-uses/rosenoer/978-0-08-019603-9> (accessed May 11, 2023).
54. *Kragh-Hansen U., Chuang V.T.G., Otagiri M.* // *Biol. Pharm. Bull.* 2002. V. 25. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1248/bpb.25.695>
55. *Rabbani G., Ahn S.N.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 123. P. 979.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.053>
56. *Arts M.J.T., Haenen G.R.M., Voss H.-P. et al.* // *Food Chem. Toxicol.* 2004. V. 42. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2003.08.004>
57. *Richard D., Kefi K., Barbe U. et al.* // *Pharmacol. Res.* 2008. V. 57. № 6. P. 451.
<https://doi.org/10.1016/j.phrs.2008.05.002>
58. *Singh S., Dosani T., Karakoti A.S., Kumar A. et al.* // *Biomater.* 2011. V. 32. № 28. P. 6745.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.073>
59. *Teichroeb J.H., Forrest J.A., Jones L.W.* // *Eur. Phys. J. E.* 2008. V. 26. № 4. P. 411.
<https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10342-9>
60. *Engelborghs Y.* // *J. Fluor.* 2003. V. 13. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1023/A:1022398329107>
61. *Ghisaidoobe A.B.T., Chung S.J.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2014. V. 15. № 12. P. 22518.
<https://doi.org/10.3390/ijms151222518>
62. *Vivian J.T., Callis P.R.* // *Biophys. J.* 2001. V. 80. № 5. P. 2093.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)76183-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)76183-8)