

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н.С.КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Япрынцев Алексей Дмитриевич

**Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu,
Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-
химические свойства**

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН.

Научные руководители: кандидат химических наук
Баранчиков Александр Евгеньевич

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Иванов Владимир Константинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор СПбГУ
Зверева Ирина Алексеевна

доктор химических наук,
заслуженный профессор МГУ
Шевельков Андрей Владимирович

Ведущая организация **Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ)**

Защита диссертации состоится «16» декабря 2021 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ.02.00.21 Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, 1.

E-mail: yapryntsev@igic.ras.ru (Япрынцева А.Д., соискатель),
ryumin@igic.ras.ru (Рюмин М.А., учёный секретарь диссертационного совета ИОНХ.02.00.21)

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «15» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ИОНХ.02.00.21,
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Соединения со слоистой структурой широко распространены в природе и активно используются в технике. К природным слоистым веществам относятся, в частности, слюды и глинистые минералы. Среди синтетических слоистых веществ хорошо известны слоистые силикаты (эффективные сорбенты и катализаторы), диалъкогениды переходных элементов (компоненты твердых смазок), слоистые купраты (высокотемпературные сверхпроводники) и слоистые двойные гидроксиды (СДГ), проявляющие ионообменные свойства.

В последние годы были предприняты успешные попытки функционализации слоистых двойных гидроксидов металлов с целью придания им люминесцентных свойств за счет внедрения в их структуру катионов РЗЭ [1]. Одновременно рос интерес исследователей к координационным полимерам на основе РЗЭ [2], что привело к открытию нового класса слоистых анионообменных соединений с неорганическим остовом – слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Эти соединения состоят из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, между которыми располагаются анионы – остатки органических или неорганических кислот. Интерес к данному классу материалов связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных в межслоевое пространство анионов. Слоистые гидроксиды РЗЭ имеют значительный потенциал для создания многофункциональных материалов, проявляющих одновременно люминесцентные, магнитные, каталитические и сенсорные свойства. Большой интерес вызывает возможность создания биоматериалов на основе СГ РЗЭ, поскольку они обладают низкой токсичностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов и одновременной визуализации методами МРТ и КТ. Возможность расслаивания (эксфолиации) слоистых гидроксидов РЗЭ до квазидвумерных монослоев открывает перспективы направленного конструирования новых материалов с использованием подходов контролируемой самосборки.

Известные из литературы методы синтеза СГ РЗЭ нельзя назвать универсальными с точки зрения получения соединений с заданным катионным и анионным составом. Кроме того, процедура синтеза подобных соединений обычно достаточно продолжительна (~10 ч). Круг известных на сегодняшний день СГ РЗЭ, интеркалированных различными анионами, остается достаточно ограниченным. Недостаточно изучены химические процессы, протекающие при расслаивании СГ РЗЭ. Малоизученным остается и влияние катионного и

анионного составов на функциональные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.

Цель данной работы заключается в разработке новых эффективных методов синтеза и химической модификации слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных остатками минеральных и органических кислот, а также создание подходов к направленному конструированию люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

Для достижения этой цели были решены следующие основные **задачи**:

1) Разработка нового подхода к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих в межслоевом пространстве различные типы анионов (остатки минеральных, алкансульфоновых, бензолкарбоновых и сульфобензойных кислот, кластерные анионы бора), с использованием метода гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

2) Анализ состава, структуры и свойств слоистых гидроксидов РЗЭ комплексом взаимодополняющих физико-химических методов.

3) Анализ влияния условий проведения анионообменных реакций (температура, pH и состав реакционной смеси) между слоистыми гидроксохлоридами/гидроксонитратами РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) и солями органических кислот (бензолкарбоновых и сульфобензойных) на состав и структуру формирующихся соединений.

4) Анализ люминесцентных свойств (параметры люминесценции для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ Eu^{3+} и цветовые координаты люминесценции) слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd, Tb), легированных европием, в зависимости от их анионного состава в диапазоне температур 100-370 К.

Объекты и методы исследования. В качестве основных **объектов исследования** были выбраны слоистые гидроксохлориды и гидроксонитраты РЗЭ состава $Ln_2(OH)_5A_nH_2O$ ($Ln = Y, Eu, Gd$ и $Tb, A = Cl, NO_3$). В качестве основных интеркалируемых анионов были выбраны алкансульфонат- (RSO_3^- , $R = C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}O$), L-лактат-анион ($CH_3CH(OH)COO^-$), бензолкарбоксилат- и сульфобензоат-анионы ($RC_6H_4COO^-$, $R = COO^-, SO_3^-$), а также клозо-додекаборат-анион ($B_{12}H_{12}^{2-}$).

Анализ полученных в ходе работы образцов был осуществлен с использованием комплекса физико-химических **методов**: электронной и рентгеновской (в т.ч. на синхротронном излучении) дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа (в т.ч. с масс-спектрометрией выделяющихся газов), CHNS-

анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, кристаллооптического анализа, люминесцентной спектроскопии (при температурах 100–370 К), химического анализа.

Научная новизна работы.

1) Разработаны физико-химические основы направленного синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) заданного катионного и анионного состава с использованием гидротермально-микроволновой обработки.

2) Получены новые слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb), интеркалированные стеарат-, изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2,4-диметилсульфоизофталат-, 2-, 3- или 4-сульфобензоат-анионами; формиаты РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$); пероксопроизводное слоистого гидроксонитрата иттрия. Впервые решена структура формиатов РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$) и $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ – представителя малоизученного класса LREN-III слоистых гидроксидов РЗЭ. Получен первый представитель слоистых неорганических гибридных соединений РЗЭ с кластерными анионами бора – слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный клозо-додекаборат-анионами.

3) Впервые показано существование непрерывного ряда твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$).

4) Впервые установлено, что обработка слоистых гидроксидов РЗЭ сверхкритическим CO_2 приводит к увеличению их межслоевого пространства и способствует их последующему расслаиванию в толуоле.

5) Впервые показано, что ароматические карбоксилат- (изоникотинат, фталат, изофталат) и сульфобензоат- (сульфоизофталат, 2,4-диметилсульфоизофталат, 2-, 3- и 4-сульфобензоат) анионы сенсibiliзируют люминесценцию катионов тербия и европия в слоистых гидроксидах РЗЭ. Для слоистых гидроксидов европия, интеркалированных бензоат-, фталат- и терефталат-анионами, впервые определены параметры люминесценции для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ Eu^{3+} и показана их линейная корреляция с энергией триплетного уровня соответствующего аниона.

Практическая значимость работы.

1) Предложен экспрессный подход к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ заданного катионного и анионного состава, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Данный подход – как при синтезе СГ РЗЭ, так и при проведении анионообменных реакций с их участием – позволил на порядок

сократить продолжительность синтеза, сократить количество стадий синтеза и получить новые СГ РЗЭ, интеркалированные кластерными анионами бора, бензолкарбоксилат-, алкансульфонат- и сульфобензоат-анионами.

2) Предложен синтетический подход к получению материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, солегированных катионами тербия и европия, с заданными цветовыми координатами люминесценции.

3) Для слоистых гидроксидов гадолиния-тербия-европия, содержащих 4-сульфобензоат-анион, установлена зависимость цветовых координат люминесценции от температуры, что позволяет использовать полученные материалы для измерения температуры в диапазоне 15-90 °С.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Новый подход к получению слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb), основанный на гомогенном гидролизе солей РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки.
- Зависимость состава, микроструктуры и физико-химических свойств слоистых гидроксидов РЗЭ от условий их синтеза (рН, температура, соотношение компонентов реакционной смеси), в т.ч. в условиях гидротермально-микроволновой обработки.
- Зависимость состава, микроструктуры и физико-химических свойств слоистых гидроксидов РЗЭ, полученных в результате анионообменных реакций между слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) и солями органических кислот, от рН, температуры и мольного соотношения между РЗЭ и интеркалируемыми анионами.
- Новый подход к получению слоистых гидроксидов металлов с увеличенным межслоевым расстоянием, основанный на быстром расширении суспензий в сверхкритическом CO₂.
- Зависимость люминесцентных свойств слоистых гидроксидов, легированных катионами европия и тербия, от температуры, катионного и анионного состава.
- Состав и кристаллическая структура новых соединений – [Ln(HCOO)₃·2(HCONH₂)] (Ln = Y, Eu, Gd) и Y₃(OH)₇(C₇H₄O₅S)·H₂O.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в ИОНХ РАН в период 2014–2021 гг. Постановка задач работы, анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов по синтезу и физико-химическому исследованию полученных соединений и материалов проводились диссертантом самостоятельно или при его

личном участии. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Трибунская П.А. (ФНМ МГУ), Подлесный А.К. (ФНМ МГУ), Родина А.А. (ФНМ МГУ), Абдусаторов Б.А. (ФНМ МГУ), Мороз Ю.Д. (ФНМ МГУ), Окопная Е.В. (РТУ МИРЭА), у которых автор являлся руководителем дипломных и курсовых работ. Исследования образцов методом Скрейнемакенса были проведены совместно с сотрудниками Лаборатории физико-химических основ переработки минерального и техногенного сырья ИОНХ РАН (д.х.н. Данилов В.П.). Исследования взаимодействия слоистых гидроксидов с пероксидом водорода были проведены совместно с к.х.н. Скогаревой Л.С. Решение кристаллических структур и обсуждение кристаллографических данных выполнено совместно с к.х.н. Чураковым А.В., д.ф.-м.н. Зубавичусом Я.В. и к.х.н. Якушевым И.А.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2015; XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Воронеж, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; IV, V, VI, VII, VIII и XIX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2014–2019; IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017, Новосибирск, 2017; X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Суздаль, 2018; 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5), Москва, 2019.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 11 публикациях в рецензируемых международных и российских журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, и 18 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, №075-15-2020-782. Цикл работ "Слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb): синтез, химическая модификация и люминесцентные свойства" был отмечен премией им. акад. И.В. Тананаева (ИОНХ РАН) в 2018 г.

Структура и объем работы. Диссертационная работа представлена на 280 страницах машинописного текста, включая список литературы (370 источников), 179 рисунков и 29 таблиц.

Содержание работы

Во введении работы дано обоснование цели и задач диссертационной работы, выбора объектов исследования. Указана практическая значимость и новизна полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор

Обзор литературы включает восемь разделов. В первом разделе даны описание и классификация слоистых неорганических соединений. Второй раздел посвящен общим сведениям о структуре, методах синтеза и практических применениях слоистых двойных гидроксидов. В третьем разделе представлены сведения о структуре слоистых гидроксидов РЗЭ различного состава. Четвертый раздел посвящен представленным в литературе методам синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ. Пятый раздел включает информацию о способах модификации слоистых гидроксидов РЗЭ, в т.ч. об анионообменных реакциях с их участием. Шестой раздел посвящен люминесцентным свойствам слоистых гидроксидов РЗЭ. Особое внимание уделено соединениям европия и тербия. В седьмом разделе описаны свойства и возможные практические применения функциональных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ. В заключительном разделе приведено обоснование цели и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В главе 2 описаны методы получения, модификации и анализа объектов исследования. Отдельно описаны методы получения слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих нитрат- и хлорид-анионы, алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы, бензолкарбоксилат-анионы или клозо-додекаборат-анионы. В разделе, посвященном методам химической модификации СГ РЗЭ, дано описание экспериментов по взаимодействию слоистых гидроксидов РЗЭ с формамидом, пероксидом водорода и сверхкритическим CO_2 .

Глава 3. Обсуждение результатов

Данная глава включает семь разделов. Первый и второй разделы посвящены методам получения слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ, в т.ч. с использованием гидротермально-микроволновой обработки. Третий, четвертый и пятый разделы посвящены разработке новых методов получения слоистых гидроксидов, интеркалированных анионами алифатических, бензолкарбоновых кислот и кластерными анионами бора. В шестом разделе описаны результаты исследований, посвященных взаимодействию слоистых гидроксидов РЗЭ с формамидом,

пероксидом водорода и сверхкритическим CO₂. В седьмом разделе приведены результаты исследования зависимости люминесцентных свойств СГ РЗЭ от их химического состава и температуры.

3.1 Синтез слоистых гидроксонитратов РЗЭ

Слоистые гидроксонитраты (СГН) РЗЭ – наиболее удобный объект для проведения анионообменных реакций с участием СГ РЗЭ. Однако, до сих пор не проводилось подробных физико-химических исследований системы Ln// OH, NO₃+H₂O (Ln=РЗЭ). Нами впервые был выполнен физико-химический анализ системы Y, K // OH, NO₃+H₂O методом Скрейнемакерса при 25–100 °С. Как видно из рис. 1, равновесные составы продуктов Y(OH)₃ и Y₂(OH)₅(NO₃)_nH₂O взаимодействия смесей водных растворов нитрата иттрия и гидроксида калия при 25 °С распределены в широкой области составов. Повышение температуры приводит к тому, что область равновесных составов сужается и сходится к составу Y₂(OH)₅(NO₃)_nH₂O, что подтверждено образованием соответствующей кристаллической фазы по данным РФА. По данным ИК-спектроскопии повышение температуры взаимодействия гидроксида калия с нитратом иттрия приводит к изменению точечной группы симметрии нитрат-аниона с C_{2v} (координированный анион) на D_{3h} (свободный анион) в твердофазных продуктах взаимодействия. Кристаллооптическим анализом впервые определены показатели преломления полученного слоистого гидроксонитрата иттрия (Ng=1.580, Np=1.520).

Получение кристаллических СГН РЗЭ часто требует значительной продолжительности синтеза. С использованием микроволнового воздействия, обеспечивающего быстрый и равномерный нагрев реакционных сред, нами был разработан новый способ получения слоистых гидроксонитратов Y, Sm–Dy – гомогенное осаждение в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

Изоструктурность слоистых гидроксонитратов РЗЭ позволяет получать на их основе твердые растворы. Возможность проводить изоморфное замещение по РЗЭ особенно важна для люминесцентных свойств СГ РЗЭ, поскольку

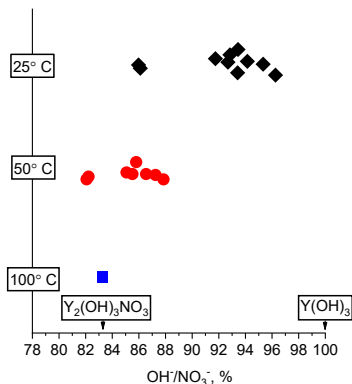


Рис. 1. Состав твердых фаз, образующихся при взаимодействии растворов гидроксида калия и нитрата иттрия при 25, 50 и 100 °С.

позволяет менять расстояние между оптическими центрами (Eu^{3+} , Tb^{3+}), активировать/блокировать их взаимодействие в составе СГ РЗЭ. Разработанная нами методика позволила получить твердые растворы СГН РЗЭ, в частности, $(\text{Tb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.02, 0.05, 0.09, 0.22$).

3.2. Синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ (СГХ РЗЭ)

Использование гидротермально-микроволновой обработки позволяет получать кристаллические слоистые гидроксохлориды РЗЭ (СГХ РЗЭ) за короткий промежуток времени (от нескольких минут). Методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки (140°C , 30 мин) был получен ряд индивидуальных, двойных и тройных слоистых гидроксохлоридов (СГХ) РЗЭ составов $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-1$, $y=0-1$) и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-1$). Как и в случае СГН РЗЭ, синтез твердых растворов СГХ РЗЭ важен для получения материалов с заданными люминесцентными свойствами.

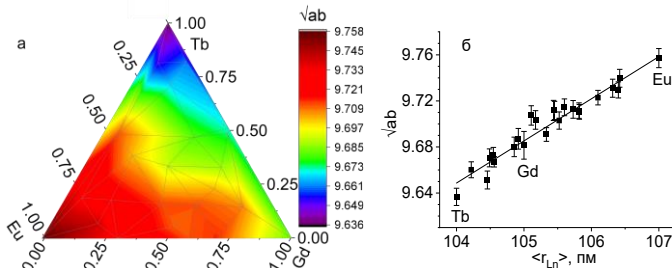


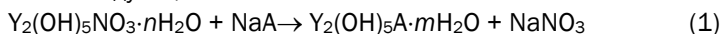
Рис. 2. Зависимость значений параметра \sqrt{ab} кристаллической решетки $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{P}2_12_12$) от (а) состава и (б) усредненного радиуса катиона лантанида.

Впервые для широкой области составов СГХ РЗЭ были уточнены параметры решетки и показано линейное изменение параметров a и b (рис. 2) от усреднённого радиуса лантанида (как функции состава), что указывает на равномерную деформацию металл-гидроксидного остова вдоль плоскости слоев. Таким образом, показано образование твердых растворов $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ во всем исследованном диапазоне составов ($x = 0, 0.1, 0.3, 1, 1.7, 1.9, 2$; $y = 0, 0.1, 0.3, 1, 1.7, 1.9, 2$).

3.3. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы

Метод ионного обмена. Наиболее часто в слоистые гидроксиды РЗЭ интеркалируют остатки алифатических кислот, при этом хлорид- и нитрат-ионы замещаются на органические анионы уже при комнатной температуре. Отметим, что СГ РЗЭ, интеркалированные остатками алифатических кислот, способны к расслаиванию. В данном разделе проанализированы анионообменные свойства полученных СГХ и СГН РЗЭ на примере взаимодействия с олеатом, додецилсульфатом и алкансульфонатами натрия, а также впервые описана реакция ионного обмена между стеаратом натрия и слоистым гидроксидом иттрия.

Взаимодействие между слоистым гидроксонитратом иттрия и водными растворами додецилсульфата, олеата или стеарата натрия можно описать следующей схемой:



где А – додецилсульфат-, олеат- или стеарат-анион. В результате указанных реакций масса порошка слоистого гидроксида иттрия значительно увеличивалась (в 1.2, 1.6 и 2 раза, соответственно). Морфология частиц по данным РЭМ (рис. 3) претерпевала изменения – толщина пластинчатых частиц значительно увеличивалась, причем в случае интеркаляции додецилсульфат-анионов одновременно происходило разрушение сфероидальных агрегатов частиц.

На рентгенограммах (рис. 3) продуктов анионного обмена между слоистым гидроксидом иттрия и анионами алифатических кислот наблюдается изменение положений рефлексов серии {00l} в сторону меньших углов относительно исходного слоистого гидроксонитрата иттрия. Это соответствует увеличению базального межплоскостного расстояния d_{basal} от 9 Å (для исходного соединения) до 25 Å (для додецилсульфат-замещенного производного), 43.8 Å (для олеат-замещенного производного), 47.7 Å (для стеарат-замещенного производного). Учитывая то, что толщина металл-гидроксидного слоя слоистого гидроксида иттрия составляет 5–6 Å, межплоскостное расстояние для продуктов анионного обмена с додецилсульфат-, олеат- и стеарат-анионами возрастает от 3.5 Å (для исходного соединения) до ~ 20 Å, 38 Å, 42 Å соответственно. Рассчитанный из длин связей размер анионов составляет 17.4 Å (для $C_{12}H_{25}OSO_3^-$), 20.5 Å (для $C_{17}H_{33}COO^-$) и 23.2 Å (для $C_{17}H_{35}COO^-$). Это свидетельствует о вхождении указанных анионов в межплоскостное пространство в ортогональной ориентации относительно металл-гидроксидных слоев. В случае олеат- и стеарат-содержащих слоистых гидроксидов иттрия наиболее вероятно бислойная упаковка анионов, а в случае додецилсульфат-содержащего слоистого гидроксида иттрия – монослойная упаковка.

Полноту протекания анионообменной реакции между слоистым гидроксонитратом иттрия и додецилсульфатом натрия подтверждают данные термического анализа, ИК-спектроскопии и РСМА. Так, согласно данным РСМА, молярное отношение S/Y в продукте интеркаляции составляет 0.47, тогда как расчетное значение равно 0.5.

Интеркаляция додецилсульфат-анионов была успешно проведена как в слоистые гидроксонитраты РЗЭ (иттрия, европия и гадолиния), так и в слоистые гидроксохлориды РЗЭ (европия и гадолиния) с различным содержанием кристаллизационной воды.

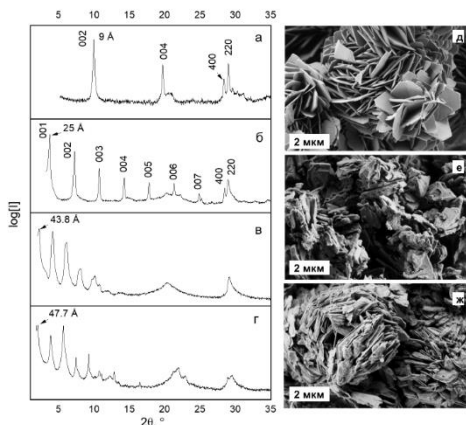


Рис. 3. (а-г) Рентгенограммы и (д-ж) микрофотографии (а, д) слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его взаимодействия с водными растворами (б, е) додецилсульфата ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), (в, ж), олеата ($C_{17}H_{33}COONa$) и (г) стеарата ($C_{17}H_{35}COONa$) натрия.

хорошо согласуется с диапазоном углов ($56-67^\circ$), отвечающим расположению молекул в монокристаллах жирных кислот.

Впервые выявлены кинетические особенности взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия и водных растворов декансульфоната или додецилсульфата натрия. Динамика изменения кристаллической структуры слоистого гидроксонитрата иттрия в процессе интеркаляции декансульфонат- и додецилсульфат-анионов различна: появление рефлекса, свидетельствующего об образовании фазы с увеличенным межплоскостным расстоянием (21.0 \AA) при реакции анионного обмена с участием $NaC_{10}H_{21}SO_3$ наблюдали лишь через несколько часов после ее начала, в отличие от реакции с додецилсульфатом натрия, где

Помимо додецилсульфат-, олеат- и стеарат-анионов в межслоевое пространство слоистого гидроксонитрата иттрия были успешно интеркалированы анионы сульфокислот $C_6H_{13}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$ и $C_{10}H_{21}SO_3^-$. Соответствующие продукты содержат пары слоистых фаз, которые отличаются положением пиков семейства плоскостей $\{00\}$. В предположении о линейном и параллельном взаимном расположении алкильных цепочек, были оценены углы ориентации алкильных групп C_nH_{2n+1} относительно плоскости слоев СГ иттрия. Они составили 59 и 51° , что

интеркалированная фаза слоистого гидроксида иттрия (23.9 Å) образуется уже в первые секунды. Причиной такого различия может быть различная скорость диффузии ионов в межслоевое пространство СГ РЗЭ.

Одностадийный метод синтеза. Для синтеза интеркалированных соединений на основе СГ РЗЭ помимо анионообменных реакций используют подход, основанный на гидролизе катионов РЗЭ непосредственно в присутствии интеркалируемых анионов. Этот подход существенно сокращает количество стадий синтеза и позволяет внедрять в СГ РЗЭ анионы, с которыми не идут ионообменные реакции. Одностадийный синтез СГ РЗЭ часто проводят в гидротермальных условиях, необходимых для получения кристаллических продуктов.

Нами была предложена модификация описанного одностадийного синтеза, основанная на дополнительном физическом воздействии на выбранную систему — микроволновой обработке. Использование микроволнового нагрева позволило сократить продолжительность синтеза и в то же время существенно ускорить скорость формирования кристаллических продуктов. Предложенный подход был успешно реализован для синтеза слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного гексансульфонат- и октансульфонат-анионами.

Однофазные продукты гидролиза нитрата гадолиния в присутствии алкансульфонатов натрия были получены при температуре гидротермально-микроволновой обработки 140 °С и соотношении $Gd:C_nH_{2n+1}SO_3Na = 0.6:1$, что подтверждают данные РФА, ИК-спектроскопии и РСМА. Согласно данным РФА в результате гидролиза нитрата гадолиния в присутствии гексансульфонат- и октансульфонат-анионов формируются слоистые фазы с базальными межплоскостными расстояниями 17.8 и 20.1 Å. Полученные значения хорошо соотносятся с литературными данными для слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного гексансульфонат- (17.9 Å) и октансульфонат-анионами (20.2 Å). В присутствии лактат-аниона были получены ранее неизвестные соединения – лактат и гидроксолактат иттрия, слоистые гидроксиды иттрия не образовывались.

3.4. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы

Анионы ароматических кислот представляют большой интерес для интеркаляции в СГ РЗЭ по сравнению с анионами алифатических кислот, поскольку они содержат сопряженную π-систему и способны сенсibilизировать люминесценцию катионов РЗЭ. Подобный эффект широко используют для дизайна люминесцентных материалов на основе координационных соединений РЗЭ, включая координационные

полимеры РЗЭ. При этом ароматический лиганд часто определяет структуру координационных соединений РЗЭ, что не позволяет строить изоструктурные ряды соединений, содержащих разные лиганды, для сопоставления их функциональных свойств. В свою очередь, структура СГ РЗЭ благодаря наличию жесткого остова металл-гидроксидных слоев позволяет получать соединения, очень близкие по структуре, но содержащие различные ароматические лиганды.

Простейшим типом ароматических анионов, образующих с катионами тербия и европия прочные комплексы с выраженными люминесцентными свойствами, являются бензолкарбоксилат-анионы. Люминесцентные свойства таких систем хорошо изучены и их легко варьировать за счет внедрения заместителей и гетероатомов в ароматическое кольцо бензолкарбоновых лигандов.

Для интеркаляции в СГ РЗЭ нами были выбраны ряды бензолкарбоксилат-анионов, отличающихся природой (карбокси- и сульфо-), количеством (1–4) и взаимным расположением (пара-, орто- и мета-положение) заместителей. Была также проведена интеркаляция гетероциклического изоникотинат-аниона.

Метод ионного обмена. Слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ подвергали взаимодействию с водными растворами бензолкарбоксилат-анионов при различных значениях pH (4–10) и температуры (25–200 °С, в т.ч. в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки) при разном мольном избытке аниона к РЗЭ с целью установления влияния этих параметров на состав и структуру получаемых продуктов.

Проведенные эксперименты показали, что pH и температура обработки значительно влияют на структуру и состав продуктов анионного обмена СГ РЗЭ с двухзарядными бензолдикарбоксилат-анионами. В кислых средах анионообменные реакции значительно замедляются, не проходят вовсе или приводят к образованию примесных продуктов (бензолдикарбоксилатных комплексов РЗЭ). Повышение температуры ускоряет протекание анионообменных реакций и одновременно способствует увеличению размера частиц. Гидротермально-микроволновая обработка позволяет проводить анионообменные реакции между СГ РЗЭ и бензолдикарбоксилатами за несколько минут, без аморфизации продукта и с сохранением его морфологии. В случае анионообменных реакций с сульфобензоатами аналогичные результаты получены только для 4-сульфобензоат-аниона. Показано, что анионообменные реакции с многозарядными бензолкарбоксилат-анионами (>2) при комнатной температуре практически не идут, за исключением сульфоизофталат-анионов.

Одностадийный метод синтеза. Слоистые гидроксиды, интеркалированные ароматическими карбоксилат-анионами, обычно получают ионным обменом. Актуальной задачей является анализ закономерностей гидролиза катионов РЗЭ в присутствии ароматических карбоксилатов, с целью создания новых экспрессных методик получения слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных ароматическими анионами.

Гидролиз нитрата иттрия приводит к образованию слоистых кристаллических фаз только в присутствии терефталат- и 4-сульфобензоат-анионов. В остальных случаях образуются неизвестные фазы и рентгеноаморфные продукты. По-видимому, геометрия бензолкарбоксилат-анионов играет важную роль при формировании слоистого гидроксида. Терефталат- и 4-сульфобензоат-анионы способны выступать мостиковыми лигандами, координируя катионы РЗЭ в соседних металл-гидроксидных слоях, а мета- и орто-замещенные бензоаты к такой мостиковой координации в структуре СГ РЗЭ не способны. Только в случае 4-сульфобензоат-аниона продукты анионного обмена и одностадийного гидротермально-микроволнового синтеза полностью идентичны. Состав продукта одностадийного синтеза в присутствии 4-сульфобензоата калия был определен как $Y(OH)_{2.4}(C_7H_4O_5S)_{0.3} \cdot 1.2H_2O$ с использованием методов элементного (РСМА, СHNS, титрование по РЗЭ) анализа.

В результате гидролиза нитрата иттрия в присутствии 4-сульфобензоата и последующей перекристаллизации были получены кристаллы размером вплоть до 0.001 мм³. Монокристалльная дифракция на синхротронном излучении показала, что СГ иттрия, интеркалированный 4-сульфобензоат-анионом, имеет слоистую структуру, образованную металл-гидроксидными слоями и прослойками анионов между ними (рис. 4). Формульная единица была определена как $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$. Состав подтвержден методами элементного анализа. В структуре $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ имеются три неэквивалентные позиции иттрия, каждая из которых находится в 8-вершинном полиэдре, образованном семью μ_3 -ОН группами и атомами кислорода от сульфо- и карбоксильной групп 4-сульфобензоат аниона. Аналогичное строение полиэдров (семь μ_3 -ОН групп и один атом кислорода от аниона) характерно для соединения $Ln_3(OH)_7A$ ($Ln = Y, Gd, Er, Yb$; $A = 1,5$ -нафталиндисульфонат) [3], относящегося к классу LREH-III. В нем также существуют три неэквивалентные позиции РЗЭ, которые образуют простейший мотив из трех полиэдров, объединённых через ребра ОН-ОН и грани ОН-ОН-ОН. В нашем случае этот мотив включает в себя 12 полиэдров иттрия. Сульфобензоат-анион координирован к атомам иттрия бидентатно (η_2 - μ_2) по карбоксильной группе и

монодентатно (η_1) по сульфогруппе. Длины соответствующих связей Y-O составляют 2.32, 2.35 и 2.41 Å, соответственно. Четыре соседних 4-сульфобензоат-аниона образуют цилиндрические полости в межслоевом пространстве, в которых находятся по две молекулы воды, связанные водородными связями с гидроксидными слоями и сульфогруппами. Решенная структура является восьмой среди известных структур слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих органические анионы, и третьим известным представителем СГ РЗЭ класса LREH-III.

3.5. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного клозо-додекаборат анионом

Высокие значения сечения захвата нейтронов и малый атомный номер делают соединения ^{10}B перспективными для создания материалов радиационной защиты, фильтрации гамма/нейтронного излучения. В сочетании с РЗЭ соединения бора перспективны для создания тераностических материалов. Интересным объектом для интеркаляции в слоистые гидроксиды РЗЭ являются кластерные анионы бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n=6-12$). Благодаря ароматичности кластерные анионы бора обладают высокой термической стабильностью и широкими возможностями к функционализации. До сих пор известно лишь о нескольких солях клозо-борат анионов с РЗЭ. Кроме того, до сих пор кластерные анионы бора не были интеркалированы в слоистые гидроксиды металлов.

Для интеркаляции в слоистый гидроксид иттрия был выбран клозо-додекаборат-анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ – наиболее изученный представитель кластерных анионов бора. На первом этапе работы попытка интеркаляции аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ проводилась методом ионного обмена. Результаты рентгеновской дифракции указывают на то, что как при комнатной, так и при повышенной (60°C) температурах реакция анионного обмена между $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ не идет. Это может быть

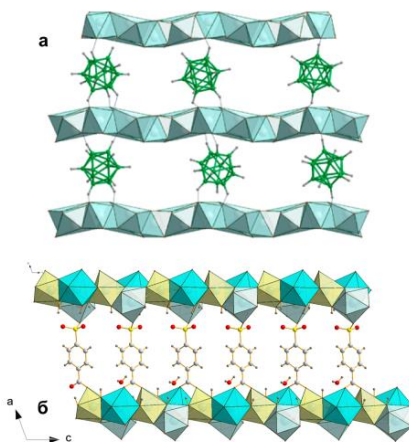


Рис. 4. Предполагаемая структура слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного клозо-додекаборат-анионом (а) и решенная структура $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б).

связано с большим размером и зарядом анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$, что препятствует их диффузии в межслоевое пространство СГ РЗЭ.

Получение гибридного соединения проводили по оригинальной методике одностадийного синтеза. В результате гидротермально-микроволновой обработки ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) смеси водных растворов нитрата иттрия, ГМТА и клозо-додекабората калия был успешно получен слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный клозо-додекаборат-анионом, с предполагаемым составом $Y_2(OH)_{5.46}(B_{12}H_{12})_{0.23}Cl_{0.08}\cdot 4.96H_2O$. В конечном продукте сохраняется структура как самой слоистой матрицы, так и кластера бора, который связывается с остовными слоями посредством диводородных связей (рис. 4).

3.6. Химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ

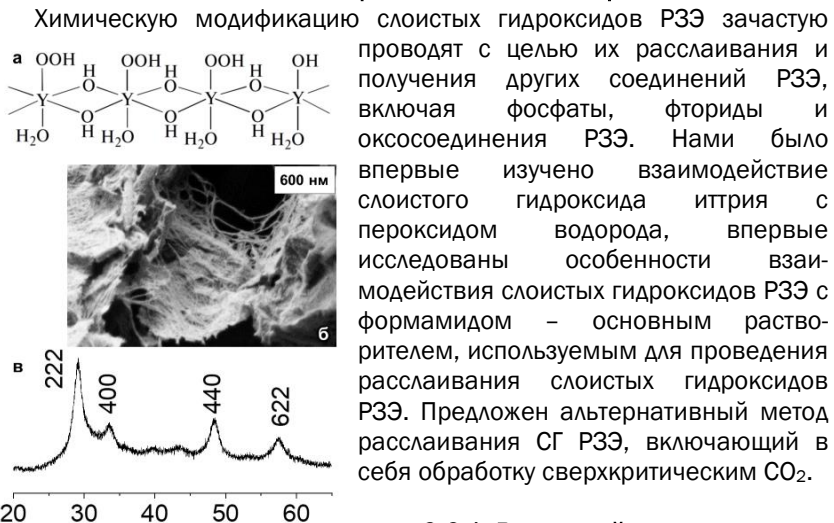


Рис. 5. (а) Схема замещения гидроксильных групп в слоях слоистого гидроксида иттрия на гидропероксогруппы. (б) Микрофотография и (в) рентенограмма оксида иттрия, полученного отжигом при $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ слоистого гидроксонитрата иттрия, обработанного 87% раствором H_2O_2 .

3.6.1. Взаимодействие слоистого гидроксонитрата иттрия с пероксидом водорода

При взаимодействии слоистого гидроксонитрата иттрия с водными растворами пероксида водорода ($12\text{-}87\%$) происходит формирование достаточно устойчивого пероксопроизводного, содержащего 6.7% активного кислорода. Пероксопроизводное слоистого гидроксонитрата иттрия, содержащее до 4%

активного кислорода, было также получено взаимодействием слоистого гидроксонитрата иттрия с парами пероксида водорода. По данным ИК- и КР-спектроскопии, активный кислород в составе полученных соединений присутствует в форме гидропероксидных (HO_2^-) и пероксидных (O_2^{2-}) групп, при этом гидропероксогруппы замещают гидроксильные группы в слоях слоистого гидроксидов иттрия и нитрат-анионы в межслоевом пространстве (рис. 5а).

Термическое разложение пероксопроизводного слоистого гидроксонитрата иттрия при 580°C приводит к получению нанодисперсного (~ 10 нм) оксида иттрия с частицами нитевидной формы (рис. 5б,в), нехарактерной для частиц оксидов РЗЭ.

3.6.2. Взаимодействие слоистых гидроксидов РЗЭ с формамидом и сверхкритическим CO_2

Слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные додецилсульфат-анионами, можно эксфолировать в формамиде. Однако устойчивость получаемых суспензий квазидвумерных частиц до сих пор оставалась неизученной.

Было установлено, что коллоидный раствор в формамиде слоистого гидроксидов иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами, стабилен лишь в течение нескольких недель. За это время происходит уменьшение интенсивности рассеяния света коллоидным раствором на несколько порядков, что указывает на формирование истинного раствора (рис. 6а). Через месяц в растворе образуются крупные кристаллы, которые, по данным рентгеноструктурного анализа, представляют собой соединения состава $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}$) (рис. 6б), изоструктурные ранее описанным аналогичным соединениям Er и Dy. Таким образом, СГ РЗЭ, интеркалированные додецилсульфат-анионами, химически взаимодействуют с формамидом, что приводит к растворению квазидвумерных частиц.

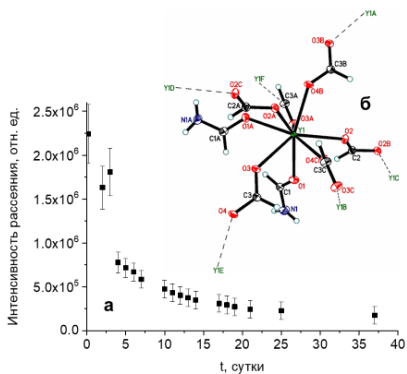


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеяния света суспензий слоистого гидроксидов иттрия в формамиде от времени (а) и строение кристаллизующегося при длительном хранении формиата иттрия, сольватированного формамидом (б).

Нами предложен альтернативный метод получения коллоидных растворов СГ РЗЭ в толуоле, основанный на предварительной обработке сверхкритическим CO_2 . Сверхкритическая обработка является одним из возможных способов расслаивания слоистых материалов, которая, однако, до сих пор не использовалась для расслаивания слоистых гидроксидов металлов.

Проведена обработка слоистого гидроксида иттрия, содержащего остатки азотной, додецилсерной, олеиновой, либо стеариновой кислот, сверхкритическим CO_2 при давлениях 75–300 бар. Показано, что только в случае слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами, взаимодействие со сверхкритическим CO_2 приводит к значительному изменению структуры: межслоевое расстояние увеличивается на 20% (до 31 Å), при этом додецилсульфат-анионы меняют характер координации к металлоцентрам с монодентатной на бидентатную. Диспергирование в толуоле образца слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами и подвергнутого обработке сверхкритическим CO_2 при давлении 100 бар, позволяет провести его расслаивание и получить стабильный коллоидный раствор. Расслаивание проходит обратимо: при испарении толуола происходит самосборка эксфолированных частиц.

3.7. Люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ

Интеркаляция в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих катионы тербия и европия, бензолкарбоксилат- и сульфобензоат-анионов приводит к сенсбилизации люминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} . На рис. 7 эффект сенсбилизации проиллюстрирован на примере взаимодействия гидроксонитрата гадолиния-европия состава $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором терефталата калия. Появление и резкое увеличение интенсивности полос испускания Eu^{3+} происходит после определенного индукционного периода (~30 мин). Указанному индукционному периоду, по-видимому, соответствует медленная диффузия терефталат-анионов к люминесцентным центрам Eu^{3+} , так как сенсбилизация катиона европия терефталат-анионом не происходит при превышении критического расстояния между ними (от ~ 100 Å согласно механизму Фёрстера). На рис. 7 также представлена зависимость отношения интенсивностей полос переходов $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ к $\ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$. Отношение интенсивностей этих полос коррелирует с локальной симметрией Eu^{3+} , однако в данном случае не меняется, что указывает на отсутствие изменений в локальном окружении европия после индукционного периода.

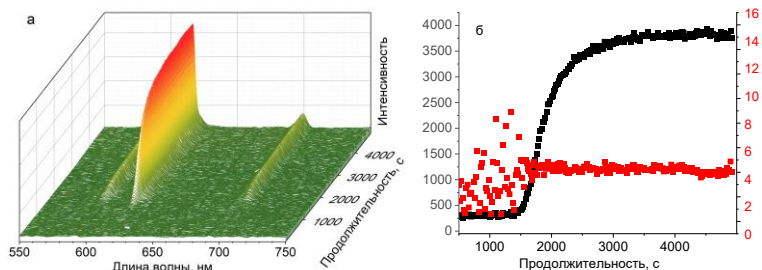


Рис. 7. (а) Спектры испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) слоистого гидроксохлорида гадолия-европия в различные моменты времени от начала взаимодействия с водным раствором терефталата калия. (б) Изменение интенсивности полосы перехода $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ и изменение отношения интенсивностей полос переходов $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ к ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$.

В спектрах возбуждения СГ тербия и европия, интеркалированных бензолкарбоксилат- или сульфобензоат-анионами, появляется интенсивная полоса, соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными состояниями соответствующих анионов, и пропадают полосы собственного возбуждения Eu^{3+} и Tb^{3+} , что указывает на высокую эффективность возбуждения их люминесценции через соответствующие анионы. Возрастание соотношений интенсивностей переходов $\text{Eu}^{3+} I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1)$ в ряду СГ европия, интеркалированных нитрат, 2-сульфобензоат, 3-сульфобензоат, изофталат, фталат, терефталат, 4-сульфобензоат-анионами указывает на снижение симметрии окружения европия в соответствующих соединениях. Это свидетельствует об искажении координационной сферы РЗЭ в ходе анионообменных реакций с участием бензолкарбоксилатов.

Для $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия были рассчитаны параметры люминесценции в рамках теории Джадда-Офелта: вероятности излучательных электродипольных (A_{ed}) и магнитодипольных (A_{md}) переходов $J \rightarrow J'$, силы линий излучательных электродипольных и магнитодипольных переходов, параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4$) электродипольных переходов $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$, время жизни T_R возбужденного состояния $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0$, значения межмультиплетного коэффициента ветвления люминесценции β_R и сечения вынужденного излучения σ_{J} .

Параметр интенсивности Ω_2 и время жизни для возбужденного состояния ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} T_R коррелируют с энергиями триплетных уровней

интеркалируемых анионов (рис. 8). Это хорошо согласуется с эмпирическим правилом Латва, которое указывает на то, что механизм переноса энергии с аниона на катион РЗЭ реализуется с участием триплетного уровня аниона: чем он ближе по энергии (до определенного предела) к излучательному уровню 5D_0 катиона Eu^{3+} (17250 см^{-1}), тем эффективнее происходит сенсibilизация люминесценции. Увеличение параметра Ω_2 в ряду слоистых гидроксидов, интеркалированных фталат-, терефталат-, бензоат-анионами, указывает на уменьшение локальной симметрии окружения Eu^{3+} .

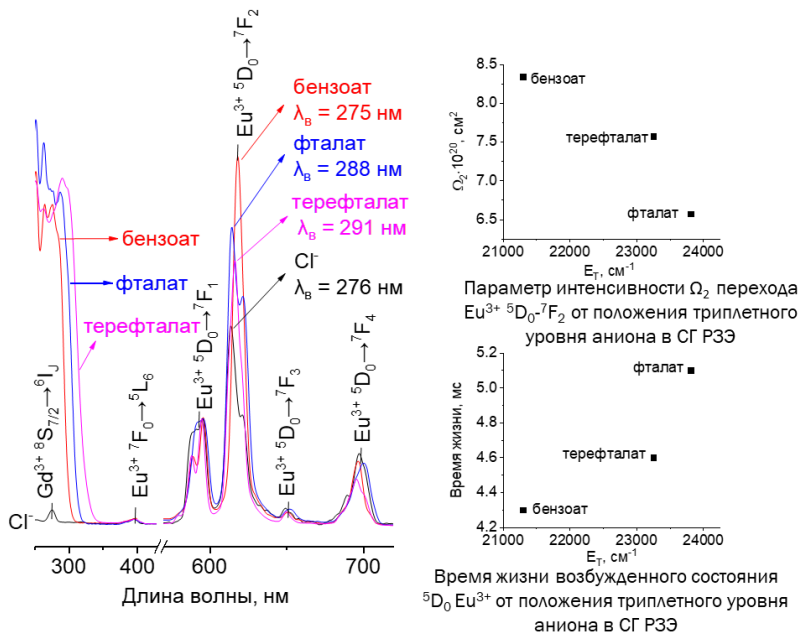


Рис. 8. Люминесцентные спектры и вычисленные параметры люминесценции $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия при 25°C .

Вычисленные значения τ_R (4.3–6.5 мс) позволили оценить величину квантового выхода люминесценции Eu^{3+} с учетом известного из литературы излучательного времени жизни Eu^{3+} в СГ РЗЭ (~ 0.3 мс). Для СГ европия, интеркалированного бензоат-анионом, величина квантового выхода составила 7%.

Сенсibilизацию люминесценции тербия и европия вызывает и близкий аналог терефталат-аниона — 4-сульфобензоат-анион. В спектрах возбуждения крайних членов ряда твердых растворов

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_{0.9x}\text{Eu}_{0.1x})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1\dots 0.1$) наблюдается интенсивная полоса ($\lambda < 300$ нм), соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными состояниями 4-сульфобензоат-аниона (рис. 9). Спектры испускания твердых растворов СГ РЗЭ, возбуждаемые через край этой полосы, существенно различаются. Для состава $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ в спектре присутствуют как полосы европия, так и тербия, что указывает на эффективность сенсibilизации обоих люминесцентных центров 4-сульфобензоат-анионом. При уменьшении содержания гадолиния до 50% от общего содержания РЗЭ в составе СГ РЗЭ полосы люминесценции Tb^{3+} пропадают. Это может быть обусловлено переносом энергии возбуждения между тербием и европием: возбуждение с Tb^{3+} эффективно передается на Eu^{3+} лишь в случае их близкого расположения.

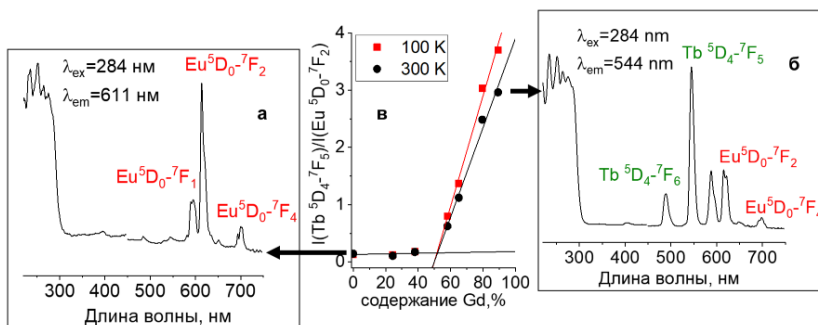


Рис. 9. Спектры возбуждения (225-450 нм) и испускания (450-750 нм) слоистых гидроксидов (а) $(\text{Tb}_{0.86}\text{Eu}_{0.14})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ и (б) $(\text{Gd}_{0.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных 4-сульфобензоат-анионом. (в) Зависимость соотношения интенсивностей люминесценции $I(\text{Tb}^{5\text{D}_{4-7}\text{F}_5})/I(\text{Eu}^{5\text{D}_{0-7}\text{F}_2})$ в твердых растворах состава $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_{0.9x}\text{Eu}_{0.1x})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (100 К, 300К) от содержания гадолиния.

Оценка среднего расстояния между ионами европия и тербия для состава $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.45}\text{Eu}_{0.05})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ привела к значению 5.3 Å внутри слоя и 13.8 Å между слоями. Согласно литературным данным, перенос энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ осуществляется между слоями, поскольку внутри слоя катионы РЗЭ соединены мостиковыми гидроксогруппами, которые эффективно гасят переносимую энергию. Исходя из этого, можно предположить, что при среднем расстоянии между ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} более 13.8 Å перенос энергии между ними становится неэффективным.

Для образца СГ РЗЭ состава $(\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.33}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$ с ростом температуры ($18 \rightarrow 90^\circ\text{C}$) наблюдаются значительные изменения спектра испускания ($\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$). Из рис. 10 видно, что при нагревании интенсивность полосы $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в несколько раз возрастает по отношению к полосе $\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, что можно связать с усилением переноса энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ или искажением координационной сферы Eu^{3+} . Линейный характер зависимости в диапазоне температур $20\text{--}50^\circ\text{C}$ позволил оценить относительную температурную чувствительность полученной системы, которая составила $2.9\% \text{K}^{-1}$, что сравнимо с соответствующими значениями для молекулярных комплексов и координационных полимеров тербия-европия. Чувствительность полученного соединения превышает чувствительность единственного известного на данный момент термометра на основе СГ РЗЭ в рассматриваемой области температур [4].

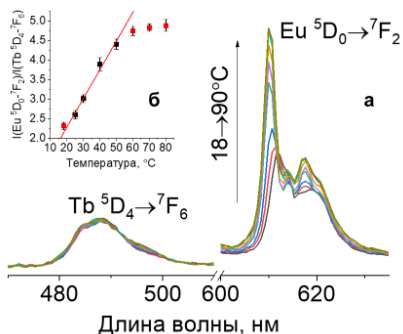


Рис. 10. Различные участки спектра испускания (280 нм) (слева) и температурная зависимость отношения интенсивностей люминесценции $I(\text{Tb}^{3+} \ ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6) / I(\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ для образца состава $(\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.33}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{OH})_5(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_n\text{H}_2\text{O}$

Выводы

1. Предложен новый метод получения материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Разработаны методы синтеза индивидуальных и смешанных слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных неорганическими (хлорид, нитрат, клозододекаборат) и органическими (бензолкарбоксилаты, сульфобензоаты и алкансульфонаты) анионами, с близкими к количественному выходами.
2. Предложен экспрессный метод проведения ионообменных реакций между слоистыми гидроксидами РЗЭ и солями органических кислот в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Получены СГ РЗЭ, интеркалированные остатками бензолкарбоновых (терефталат, изофталат и фталат) и сульфобензойных (2-, 3- и 4-сульфобензоат) кислот. Из них впервые в СГ РЗЭ интеркалированы фталат-, изофталат- и сульфобензоат-анионы.
3. Предложен и реализован одностадийный подход к синтезу интеркалированных СГ РЗЭ, в основе которого лежит гомогенный

гидролиз катионов РЗЭ в присутствии интеркалируемых анионов в условиях гидротермально-микроволновой обработки. С помощью предложенного подхода получен ряд новых слоистых гидроксосоединений РЗЭ, включая $Y_2(OH)_{5.46}(B_{12}H_{12})_{0.23}Cl_{0.08} \cdot 4.96H_2O$, $Y_2(OH)_{4.67}(C_7H_4O_5S)_{0.67} \cdot H_2O$, $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_2(OH)_{4.67}(C_7H_4O_5S)_{0.67} \cdot H_2O$ ($x = 0 \div 1$), $Gd_2(OH)_{5.24}(C_6H_{13}SO_3)_{0.76} \cdot nH_2O$ и $Eu_2(OH)_{4.63}(C_{10}H_9O_7S)_{1.37} \cdot nH_2O$. Решена кристаллическая структура слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 4-сульфобензоат-анионом, $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$.

4. Показано, что СГ РЗЭ (Y, Eu, Gd), интеркалированные додецилсульфат-анионами, взаимодействуют с формамидом с образованием неизвестных ранее кристаллических сольватов составов $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$). Решена структура полученных соединений.

5. Предложен и реализован новый метод расслаивания слоистых гидроксидов РЗЭ, основанный на быстром расширении суспензий в сверхкритическом CO_2 . Обработка сверхкритическим CO_2 слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, приводит к увеличению его межслоевого расстояния на 20% (от 25 до 31 Å) и способствует его расслаиванию в толуоле. Расслаивание проходит обратимо: при удалении толуола происходит самосборка эксфолиированных частиц.

6. Показано, что интеркаляция анионов бензойной, изоникотиновой, терефталевой, изофталевой, фталевой, 2-, 3-, 4-сульфобензойной и 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот в слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Tb, Gd), легированные европием, приводит к сенсibilизации люминесценции катиона европия. В рамках модели Джадда-Офельта показано, что локальная симметрия окружения европия снижается в следующих рядах анионов, интеркалированных в СГ РЗЭ: 1) бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат; 2) нитрат, хлорид, 2-сульфобензоат, фталат, терефталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат.

7. Показано, что в слоистых гидроксидах РЗЭ состава $(Gd_{1-x}Tb_xEu_y)_2(OH)_{5-m}(A)_{0.5+m/2} \cdot nH_2O$ ($A = C_8H_4O_4^{2-}, C_7H_4O_5S^{2-}$; $m = 0 \div 0.5$) остатки терефталевой и 4-сульфобензойной кислот сенсibilизируют люминесценцию как катионов европия, так и катионов тербия. Интенсивность люминесценции европия относительно люминесценции тербия в полученных материалах линейно увеличивается с температурой в диапазоне 20–50 °С.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. Родина, А.А. Взаимодействие слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с формамидом с образованием $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ / А.А. Родина, **А.Д. Япрынтсев**, А.В. Чураков, А.Е. Баранчиков // Журнал неорганической химии. – 2021. Т.66. №2. – С.119-127.
2. **Yapryntsev, A.D.** The first amorphous and crystalline yttrium lactate: synthesis and structural features / A.D. Yapryntsev, A.E. Baranchikov, A.V. Churakov, G.P. Kopitsa, A.A. Silvestrova, M.V. Golikova, O.S. Ivanova, Yu.E. Gorshkova, V.K. Ivanov // RSC Advances. – 2021. Vol.11. №48. – P.30195-30205.
3. **Япрынтсев, А.Д.** Слоистые гидроксиды РЗЭ: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов / А.Д. Япрынтсев, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Успехи химии. – 2020. Т.89. №6. – P.629-666.
4. Sokolov, M.R. Intercalation of porphyrin-based SURMOF in layered Eu(III) hydroxide: an approach toward symbiotic hybrid materials / M.R. Sokolov, Y.Y. Enakieva, **A.D. Yapryntsev**, A.A. Shiryaev, A.I. Zvyagina, M.A. Kalinina // Advanced Functional Materials. – 2020. Vol.30. №27. 2000681.
5. **Yapryntsev, A.D.** Exfoliation of layered yttrium hydroxide by rapid expansion of supercritical suspensions / A.D. Yapryntsev, K.B. Ustinovich, A.A. Rodina, V.A. Lebedev, O.I. Pokrovskiy, K.E. Yorov, A.V. Gavrikov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. Vol.150. – P.40-48.
6. **Yapryntsev, A.** Eu-Doped layered yttrium hydroxides sensitized by a series of benzenedicarboxylate and sulphobenzoate anions / A. Yapryntsev, B. Abdusatorov, I. Yakushev, R. Svetogorov, A. Gavrikov, A. Rodina, Y. Fatyushina, A. Baranchikov, Y. Zubavichus, V. Ivanov // Dalton Transactions. – 2019. Vol.48. №18. – P.6111-6122.
7. **Yapryntsev, A.D.** *closo*-Dodecaborate intercalated yttrium hydroxide as a first example of boron cluster anion-containing layered inorganic substances / A.D. Yapryntsev, A.Y. Bykov, A.E. Baranchikov, K.Y. Zhizhin, V.K. Ivanov, N.T. Kuznetsov // Inorganic Chemistry. – 2017. Vol.56. №6. – P.3421-3428.
8. Фролова, Е.А. Синтез основного нитрата иттрия / Е.А. Фролова, Д.Ф. Кондаков, **А.Д. Япрынтсев**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, В.П. Данилов // Журнал неорганической химии. – 2015. Т.60. №3. – P.307-312.

9. Япрынцев, А.Д. Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия / А.Д. Япрынцев, Л.С. Скогарева, А.Е. Гольдт, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2015. Т.60. №9. – P. 1131-1138.

10. Япрынцев, А.Д. Синтез слоистого гидроксонитрата гадолиния в условиях гидротермально-микроволновой обработки / А.Д. Япрынцев, А.Е. Баранчиков, А.В. Заболотская, Л.П. Борило, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2014. Т.59, №12. – P. 1633-1640.

11. Yapryntsev, A.D. High-yield microwave synthesis of layered $Y_2(OH)_5NO_{3-x}H_2O$ materials / A.D. Yapryntsev, A.E. Baranchikov, L.S. Skogareva, A.E. Goldt, I.P. Stolyarov, O.S. Ivanova, V.V. Kozik, V.K. Ivanov // CrystEngComm. – 2015. Vol.17. №13. – P.2667-2674.

Список цитируемой литературы

1. Gunawan, P. *et al.* Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: efficient energy transfer between host and guest layers // The Journal of Physical Chemistry. – 2009. Vol.113. №39. – P.17206-17214.

2. Monge, A. *et al.* Lanthanide, Y and Sc MOFs: where amazing crystal structures meet outstanding material properties // CrystEngComm. – 2011. Vol.13. №39. – P.5031-5044.

3. Li, H. *et al.* Synthesis, structure, characterization, and multifunctional properties of a family of rare earth organic frameworks // CrystEngComm. – 2017. Vol.19. №15. – P.2106-2112.

4. Zhu, Q. *et al.* Grafting of terbium(III) complexes onto layered rare-earth hydroxide nanosheets to fabricate novel optical fiber temperature sensors // Nanoscale. – 2019. Vol.11. №6. – P.2795-2804.

Благодарности

Автор искренне благодарит чл.-корр., д.х.н. К.Ю. Жижина, д.х.н. В.П. Данилова, д.х.н. А.В. Егорышеву, д.х.н. С.А. Козюхина, д.т.н. В.В. Козика, к.х.н. А.В. Чуракова, Г.П. Копицу, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, д.х.н. В.В. Уточникову, д.х.н. М.А. Калинину, д.х.н. В.Б. Барановскую, к.х.н. И.В. Колесник, к.х.н. Гаврикова А.В., к.х.н. Н.П. Симоненко, к.х.н. О.И. Покровского, к.х.н. Л.С. Скогареву, к.х.н. Т.О. Козлову, к.х.н. Х.Э. Ёрова, к.х.н. И.А. Якушева, к.х.н. В.А. Лебедева, к.х.н. Е.А. Фролову, к.х.н. А.П. Жданова, к.х.н. Е.В. Фатюшину, А.М. Воробья, А.А. Садовникова за помощь в ряде экспериментов и обсуждение результатов.