

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.02

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА СКАНДИЯ
С КАРБАМИДОМ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА СКАНДИЯ

© 2022 г. И. А. Караваяев^{a, *}, Е. В. Савинкина^a, М. С. Григорьев^b, Г. А. Бузанов^c, И. В. Козерожец^c

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

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

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

*e-mail: mister.karavaev@inbox.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Изучено взаимодействие нитрата скандия с карбамидом (Ur) в водном растворе. Обнаружены два ранее неизвестных координационных соединения: $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sc}](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, для которых были разработаны методики синтеза; с помощью физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РСА, элементный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) определены их составы и установлены особенности строения, а также изучены процессы термоллиза в широком интервале температур и фазовый состав продуктов термического разложения. Показано, что выделенные комплексы могут быть использованы для синтеза наноразмерного (20–50 нм) оксида скандия – компонента современных функциональных материалов.

Ключевые слова: нитрат скандия, карбамид, SCS-метод

DOI: 10.31857/S0044457X22080189

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов [1–6] в наноразмерном состоянии.

В данном методе в состав реакционной смеси входят различные компоненты, одни исполняют роль окислителя, другие – восстановителя (топлива). Инициатором экзотермической реакции служит нагревание. Основные задачи исследования в данной области сводятся к подбору топлива, мольного соотношения топливо : окислитель, температуры процесса. Обычно используются реакции горения растворов с участием органического топлива и нитратов различных элементов в качестве окислителя. При этом органические вещества, используемые в качестве топлива, могут выступать в роли лигандов. Особый интерес представляют легкодоступные амидные соедине-

ния, такие как карбамид (Ur), ацетамид, диметилформамид и другие. Получение новых амидных комплексов с нитратами ряда металлов и исследование их термического поведения открывают широкие возможности для разработки технологичных методов получения соответствующих наноразмерных оксидов и материалов на их основе методом SCS. Так, термическим разложением $[\text{Fe}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$, который был синтезирован несколькими методами, в том числе и без использования растворителя, были получены препараты $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7] со средним размером частиц 20–25 нм. Другим примером может служить использование термического разложения комплекса нитрата алюминия с карбамидом состава $[\text{Al}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$ для получения тонких пленок оксида алюминия [3].

Авторами [8] было отмечено, что при получении оксидов иттрия и европия методом SCS на одной из стадий образуются безводные комплексы с карбамидом, однако они не были выделены в чистом виде. Были синтезированы и исследованы комплексные соединения нитрата празеодима с мочевиной $[\text{Pr}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Pr}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$,

пиролиз которых использовали для синтеза наноразмерных оксидов празеодима [9].

Отдельный интерес представляет получение и исследование в качестве предшественника в методе SCS соединений мочевины с нитратом скандия – элемента, который является связующим звеном между переходными и редкоземельными элементами. Сведения о составе и строении комплексных соединений нитрата скандия с мочевиной весьма противоречивы. Так, в работе [10] показано образование соединения состава $[\text{Sc}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$. Однако при изучении системы $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{--Ur--H}_2\text{O}$ при 30°C было выявлено образование соединений $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{Ur}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{Ur}$ и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Ur} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [11]. Структура соединения брутто-состава $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{Ur}$ была изучена методом рентгеноструктурного анализа [12, 13] и показано, что она отвечает координационной формуле $[\text{Sc}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$.

Целью настоящей работы является выделение новых карбамидных комплексов скандия, изучение их состава, строения, термического поведения, а также характеристик получаемого при их термическом разложении оксида скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дигидрат нитрата скандия, полученный растворением оксида скандия (99.6%, РЕАХИМ) в концентрированной азотной кислоте “ос. ч.” с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и мочевины (99.995%, РЕАХИМ).

Синтез соединения $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sc}](\text{NO}_3)_2$ (I) осуществляли путем смешивания навесок твердых дигидрата нитрата скандия (1.6527 г, 0.0066 моль) и карбамида (1.5957 г, 0.027 моль). Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор оставляли при температуре 23–25°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 10–15 сут. Выход целевого продукта составил 75%.

| | C | H | N | Sc |
|-----------------|--------|-------|--------|-------|
| Найдено, %: | 10.05; | 3.83; | 31.55; | 9.32. |
| Для комплекса I | | | | |
| вычислено, %: | 9.81; | 3.71; | 31.47; | 9.19. |

Синтез соединения $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (II) осуществляли путем смешивания навесок твердых дигидрата нитрата скандия (1.0307 г, 0.0041 моль) и карбамида (1.0002 г, 0.0167 моль). Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Полу-

ченный раствор оставляли при температуре 5°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 5 сут. Выход целевого продукта составил 70%.

| | C | H | N | Sc |
|------------------|-------|-------|--------|--------|
| Найдено, %: | 4.00; | 3.50; | 25.96; | 14.05. |
| Для комплекса II | | | | |
| вычислено, %: | 3.71; | 3.42; | 25.92; | 13.88. |

Содержание C, H, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Italy) в ЦКП РТУ МИРЭА, содержание Sc – методом ICP-MS (iCAP 6300 Duo).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в области 4000–500 см⁻¹. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 см⁻¹.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью электронной микроскопии. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на углеродные пленки путем распыления водной суспензии ультразвуком.

Регистрацию порошковых дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye, геометрия на отражение; диапазон углов 2θ = 5°–50°, шаг 0.01125°, время накопления сигнала 0.25 с) Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Поскольку полученные комплексы чувствительны к компонентам воздуха, для регистрации дифрактограмм использовали фторопластовые кюветы с прижимными кольцами для фиксации защитной полиимидной пленки Sartone (толщина 7.6 мкм) для рентгеновских исследований. Пробоподготовку образцов проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М с остаточным содержанием паров воды не более 10 м.д.

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов I и II выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α) в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [14]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [15]) и уточнена полноматричным методом наименьших квад-

ратов (SHELXL-2018/3 [16]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекулы воды и ОН-группы локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены без каких-либо ограничений. Атомы Н NH_2 -групп введены в геометрически вычисленные позиции с $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{N})$.

Комплексный термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборах Q500 и Q100 (Intertech, США) соответственно. Для проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии образцы готовили по стандартной методике. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин, ошибка измерения $0.01\text{--}0.02^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитрата скандия с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 4. Выбор соотношения реагентов был сделан на основе данных диаграммы растворимости системы $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3\text{--Ur--H}_2\text{O}$ [17]. В результате кристаллизации были получены комплексные соединения $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sc}](\text{NO}_3)_2$ (I) и $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (II) с выходом $\geq 70\%$. Соединение I получено из нейтрального водного раствора, а соединение II – при подкислении реакционной смеси небольшим количеством азотной кислоты с целью подавления протолиза аквакатиона скандия. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие в данных комплексах исходных соединений. Экспериментальные дифрактограммы I, II и дифрактограммы, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа, демонстрируют хорошее сходство, что говорит о выделении индивидуальных веществ.

Исследование методом ИК-спектроскопии показало наличие координированных молекул воды в обоих комплексах (широкие полосы в интервале $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$). Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей. Показано, что в полученных комплексах координация молекулы карбамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I ($\nu(\text{CO})$ 1654 см^{-1}) в сторону больших значений длин волн по сравнению со свободной мочевиной (1675 см^{-1}). Подтверждением координации нитрат-ионов как бидентатно-циклических лигандов являются полосы поглощения при 1490 ($\nu(\text{N--O})$), 1353 ($\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$), 1041 ($\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$) и 805 см^{-1} ($\pi(\text{NO}_3)$) [18].

Кристаллическая и молекулярная структура полученных соединений определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические характеристики комплекса I, значения длин связей и валентных углов, параметры водородных связей представлены в Приложении (табл. S1–S3). Параметры моноклинной элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/n$) составляют: $a = 7.8070(3)$, $b = 7.7740(3)$, $c = 19.7300(7)$ Å, $\beta = 95.000(2)^\circ$, $V = 1192.89(8)$ Å³.

Соединение I имеет ионное строение и представляет собой биядерный комплекс, в котором два атома скандия соединены между собой двумя мостиковыми гидроксогруппами (рис. 1). Каждый атом скандия также координирует вокруг себя одну молекулу воды, две монодентатные молекулы карбамида и один нитрат-ион, выполняющий функцию бидентатно-циклического лиганда. Два нитрат-иона являются внешнесферными. Координационное число (**КЧ**) атомов скандия в полученном комплексе равно 7. Координационный полиэдр представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в которой две молекулы карбамида располагаются в аксиальной плоскости, а молекула воды, нитрат-ион и гидроксогруппы – в экваториальной плоскости.

Длины связей Sc–O молекулы карбамида несколько ниже по сравнению с длинами связей Sc–O молекулы воды (усредненные значения для комплекса I: Sc–O(Ur) 2.08 Å, Sc–O(H₂O) 2.19 Å). Длины связей Sc–O бидентатно-циклических нитрат-ионов значительно больше: Sc1–O2 2.298 Å, Sc1–O3 2.337 Å. Можно сделать вывод, что нитрат-ионы связаны с комплексообразователем слабее по сравнению с другими лигандами. Следует отметить, что координированные нитрат-ионы являются в незначительной степени искаженными. Различия между длинами связей в одной координированной нитратной группе составляют 0.039 Å.

В полученном комплексе значения валентных углов ScOC составляют 141° , что указывает на преимущественно ионный характер связи Sc–O по сравнению с идеализированным ковалентным связыванием, для которого угол равен 120° [19, 20].

На основании неполного рентгеноструктурного эксперимента было показано, что соединение II состава $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ изоструктурно комплексам $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ и $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (CCDC 2107881, 2107882 [21]). Для комплекса II были определены параметры элементарной ячейки (пр. гр. $P-1$): $a = 9.63(1)$, $b = 14.81(1)$, $c = 15.27(1)$ Å, $\alpha = 67.54(2)^\circ$, $\beta = 85.90(2)^\circ$, $\gamma = 77.56(2)^\circ$, $V = 1965(4)$ Å³. Внутреннюю координационную сферу образуют молекула воды, четыре монодентатные молекулы карбамида и два бидентатно-циклических нитрат-иона. Один нитрат-ион является внешне-

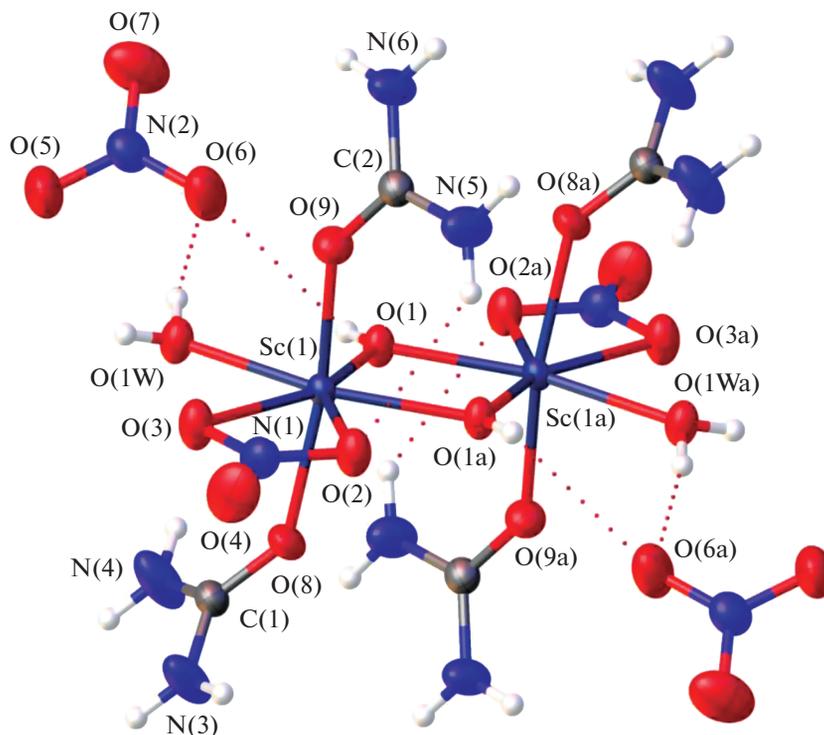


Рис. 1. Структура комплекса I.

сферным. Координационное число центрального атома равно 9. Координационный полиэдр представляет собой трехшапочную тригональную призму с атомами кислорода молекулы воды и двух нитрат-ионов в шапках призмы.

Следует отметить, что состав и структура соединений I и II отличаются от таковых для комплексного соединения нитрата скандия с мочевиной, опубликованных в работе [12], условия синтеза которого авторами не раскрыты. Авторами было получено безводное соединение состава $[\text{Sc}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 11.722(3)$, $b = 11.146(2)$, $c = 7.484(2)$ Å, $\alpha = 93^\circ 57'(1')$, $\beta = 96^\circ 21'(1')$, $\gamma = 111^\circ 43'(1')$. Атом скандия находится в искаженном октаэдрическом окружении из атомов кислорода четырех молекул мочевины и двух монодентатных нитратных групп [12]. По-видимому, различия в составе и строении $[\text{Sc}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ [12], I и II являются следствием различных условий синтеза (температура, природа растворителя, pH и др.).

Следует отметить, что для скандия, открывающего первый ряд d -элементов, наряду с обычным для этого ряда $\text{КЧ} = 6$ встречаются и более высокие координационные числа, например, в аквакатионе $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ и гидроксоаквакомплексе $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$, что связано с его большим радиусом [22]. Показано, что в очень

разбавленных водных растворах среднее координационное число скандия в аквакомплексах может достигать 8.2 [23]. В комплексных соединениях с мочевиной, где анион не входит во внутреннюю сферу, например в $[\text{Sc}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$ и $[\text{Sc}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$, $\text{КЧ}(\text{Sc}) = 6$ [24]. Нитрат-ион может входить во внутреннюю сферу скандия, повышая его координационное число, так как, с одной стороны, он обычно бидентатен, а с другой – имеет довольно маленький размер [25]. Так, в кристаллическом гексагидрате нитрата скандия $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{КЧ}(\text{Sc}) = 8$, а в продукте его гидролиза $[(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_4$ $\text{КЧ} = 7$ [26]. В ранее описанном комплексе нитрата скандия с мочевиной $[\text{Sc}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ [12, 13] предположено, что $\text{КЧ}(\text{Sc}) = 6$. В то же время в комплексном соединении нитрата скандия с бидентатным производным мочевины – биуретом (Бу) $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_4](\text{NO}_3)_3$ нитрат-ионы являются внешнесферными, но $\text{КЧ}(\text{Sc}) = 8$ [27]. Более высокие координационные числа для скандия встречаются реже. Координационное число 9 найдено, например, в кристаллизате $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3](18\text{-crown-6})$ [28]. В синтезированном в настоящей работе соединении I наблюдается достаточно обычное для скандия $\text{КЧ} 7$, а в соединении II, отличающемся от ранее описанного $[\text{Sc}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ [12, 13] дополнительной молекулой воды во внутренней сфере, – довольно редкое для скандия $\text{КЧ} 9$.

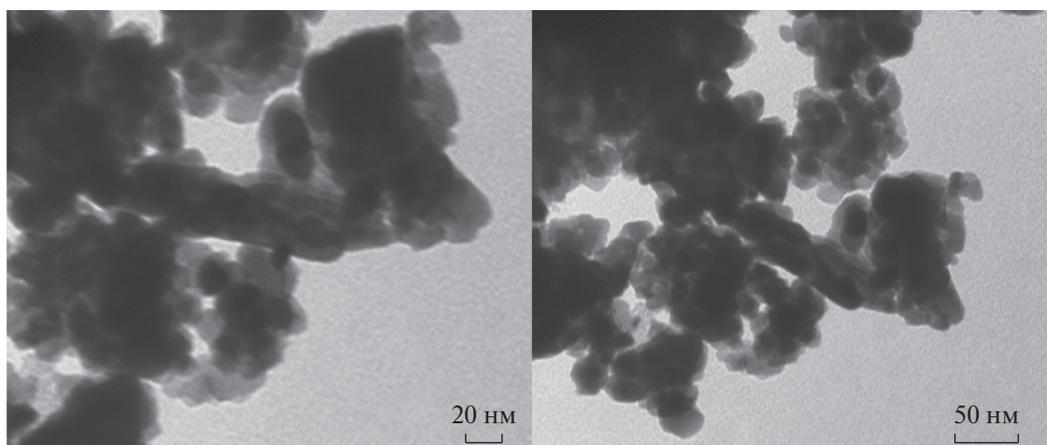


Рис. 2. Изображения наноразмерного Sc_2O_3 , по данным ПЭМ.

Поскольку для синтеза оксида скандия методом СВС необходим комплекс с высоким содержанием топлива, было изучено более подробно термическое разложение соединения II.

Термический анализ комплекса II показал несколько ступеней разложения (см. Приложение). Состав продуктов на каждой стадии разложения был изучен методом ИК-спектроскопии. При температуре 155°C (эндоэффект) потеря массы образца составляет 7% и связана с удалением координированной молекулы воды и молекулы аммиака (превращение двух молекул мочевины в молекулу биурета). При этом в ИК-спектре наблюдается повышение симметрии колебаний в области $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, что указывает на разрушение водородных связей между координированной молекулой воды и NH_2 -группами. В интервале температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдаются два эндоэффекта, которые обусловлены дальнейшим превращением координированных молекул карбамида в биурет, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полос поглощения координированного биурета ($1646\text{ v}(\text{CO})$, $1505\text{ v}(\text{CN}) + \text{v}(\text{NH}_2)$, $1127\text{ см}^{-1}\text{ v}(\text{CN}) + \text{v}(\text{NH}_2)$). В интервале температур $291\text{--}350^\circ\text{C}$ наблюдается сильный эк-

зоэффект, отвечающий условиям СВС, который обусловлен взаимодействием биурета с нитрат-ионами. Суммарная потеря массы образца при протекании данного процесса составляет 56%. В результате указанного процесса формируется основной нитрат скандия предполагаемого состава $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$. Наличие в ИК-спектре полосы поглощения при 1384 см^{-1} свидетельствует о сохранении нитрат-ионов. Кроме того, в ИК-спектре наблюдается появление характеристических полос поглощения при $3439\text{ (v}(\text{OH} + \text{H}_2\text{O}))$, 636 , $436\text{ (v}(\text{Sc}\text{--}\text{O}), \rho_\omega(\text{H}_2\text{O}))$ и $1632\text{ см}^{-1}\text{ (}\delta(\text{H}_2\text{O}))$. Это связано с тем, что образующийся основной нитрат скандия имеет развитую поверхность и в процессе пробоподготовки образца к регистрации спектра при комнатной температуре быстро поглощает воду [29]. Необходимо отметить, что в ИК-спектре образца, полученного при данной температуре, отсутствуют полосы поглощения, характерные для карбонат-ионов ($1420\text{--}1470$, $1506\text{--}1558$, $1347\text{--}1366\text{ см}^{-1}$) [30]. Дальнейшее нагревание приводит к образованию оксидной фазы Sc_2O_3 (см. Приложение):

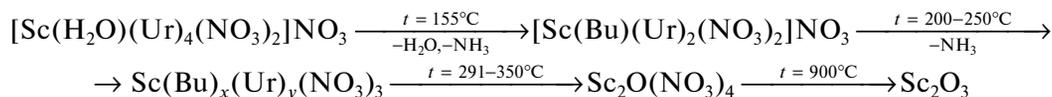


Схема последовательности химических превращений при термическом разложении комплекса II

Полученные после нагревания до 900°C соединений I и II твердые продукты были исследованы при помощи рентгенофазового анализа. РФА показал формирование в конечном продукте фазы оксида скандия Sc_2O_3 (см. Приложение), который находит широкое применение в различных областях науки и техники [31–33].

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения синтезированного наноразмерного порошка Sc_2O_3 , полученного предложенным методом. Согласно представленным микрофотографиям, образец состоит из наноразмерных частиц размером $20\text{--}50\text{ нм}$ со средней степенью агломерации. Полученный размер частиц попадает в диапазон, от-

вечающий области существования наночастиц [34]. В работах [35, 36] методом горения раствора были синтезированы наноразмерные оксиды марганца и цинка с размером частиц, примерно соответствующим представленному оксиду скандия. Следует отметить, что предварительный синтез соответствующих комплексных соединений, аналогичных рассмотренным в настоящей работе, может быть применен для исследования процессов получения методом SCS не только простых, но и двойных оксидов [37–39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены и исследованы комплексом физико-химических методов анализа два новых комплексных соединения нитрата скандия с карбамидом $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Uf})_2(\text{NO}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)(\text{Uf})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Sc}](\text{NO}_3)_2$ (I) и $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{Uf})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (II). Изучено термическое поведение соединения II на воздухе и установлена последовательность химических превращений, происходящих при его термоллизе. Установлено, что конечным продуктом термического разложения соединений I и II является оксид скандия Sc_2O_3 со средним размером частиц 20–50 нм.

CCDC Deposition Number 2099932

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры I.

Таблица S2. Некоторые расстояния и углы связи в структуре I.

Таблица S3. Некоторые водородные связи в структуре I.

Рис. S1. ИК-спектры I (нижний синий) и II (верхний красный).

Рис. S2. ИК-спектры $[\text{Sc}(\text{Uf})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (верхний синий) и продуктов его термического разложения при 230°C (средний красный) и 300°C (нижний зеленый).

Рис. S3. Порошковая рентгенограмма Sc_2O_3 , полученного термическим разложением II.

Рис. S4. Порошковые рентгенограммы 1) Uf; 2) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3) расчетная порошковая

рентгенограмма для комплекса II; 4) экспериментальная порошковая рентгенограмма для комплекса II; 5) расчетная порошковая рентгенограмма для комплекса I; 6) экспериментальная порошковая рентгенограмма для комплекса I.

Рис. S5. Термический анализ II.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lupin M.S., Peters G.E.* // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 73. № 1–2. P. 79. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85178-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3)
2. *Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I.* // *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides. Metal Oxides.* 2018. P. 333.
3. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al.* // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 2. P. 1379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
4. *Abu-Zied B.M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 471. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
5. *Ge'tman E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I.* // *Fine Chem. Technol.* 2020. V. 15. № 5. P. 54. [*Гетьман Е.И., Олексий Ю.А., Радио С.В., Арданова Л.И.* // *Тонкие химические технологии.* 2020. Т. 15. № 5. С. 54.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>
6. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 23. P. 14493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
7. *Asuha S., Zhao S., Jin X.H. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. № 21. P. 8897. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.082>
8. *Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhny E.N., Boiko A.A.* // *Fine Chem. Technol.* 2017. V. 12. № 1. P. 31. [*Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Поддenezhный Е.Н., Бойко А.А.* // *Тонкие химические технологии.* 2017. Т. 12. № 1. С. 31.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-1-31-38>
9. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // *Polyhedron.* 2020. V. 192. P. 114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
10. *Kutek F., Dušek B.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. V. 31. № 5. P. 1544. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80281-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80281-2)
11. *Zholaliev Z., Sulajmankulov K., Ismailov M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1978. V. 23. № 3. P. 477. [*Жолалиева З., Сулайманкулов К., Исмаилов М.* // *Журн. неорган. химии.* 1978. Т. 23. № 3. С. 860.]

12. *Kuskov V.I., Treushnikov E.N., Soboleva L.V. et al.* // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1978. V. 239. № 5. P. 1097. [*Кусков В.И., Треушников Е.Н., Соболева Л.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1097.]
13. *Kuskov V.I., Treushnikov E.N., Belov N.V.* // Crystallogr. Rep. 1978. V. 23. № 6. P. 1196. [*Кусков В.И., Треушников Е.Н., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 6. С. 1196.]
14. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates / Eds. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. London: Pergamon, 1983. 514 p.
18. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 536 с.
19. *Hay B.P., Hancock R.D.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 21. № 1. P. 61. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00366-0)
20. *Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 22. P. 5887. <https://doi.org/10.1021/ic980641j>
21. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
22. *Cotton S.A.* // Comments Inorg. Chem. 2018. V. 38. № 3. P. 110. <https://doi.org/10.1080/02603594.2018.1486303>
23. *Smirnov P.R., Grechin O.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 3. P. 517. [*Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 474.] <https://doi.org/10.1134/S0036024417030268>
24. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 2. P. 347. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1555328>
25. *Sears J.M., Boyle T.J.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.005>
26. *Boyle T.J., Sears J.M., Neville M.L. et al.* // J. Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 11831. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02030>
27. *Harrison W.T.A.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2008. V. 64. № 5. P. m205. <https://doi.org/10.1107/S010827010800824X>
28. *Zhong-Sheng J., Yong-Sheng L., Shu-Gong Z. et al.* // Acta Chim. Sinica. 1987. V. 45. P. 1048.
29. *Telushchenko E.A., Kirillov A.M., Kopylovich M.N., Baev A.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 2. P. 269. [*Телущенко Е.А., Кириллов А.М., Копылович М.Н., Баев А.К.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 309.]
30. *Pasechnik L.A., Shirokova A.G., Koryakova O.V. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 7. P. 1070. [*Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Корякова О.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1086.] <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000044150.12253.3d>
31. *Almalki S., Tekin S.B., Sedghi N. et al.* // Solid State Electron. 2021. V. 184. P. 108082. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108082>
32. *Permin D.A., Balabanov S.S., Snetkov I.L. et al.* // Opt. Mater. 2020. V. 100. P. 109701. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109701>
33. *Kong P., Pu Y., Ma P., Zhu J.* // Vacuum. 2021. V. 191. P. 110332. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110332>
34. *The Chemistry of Nanomaterials* / Eds. Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K. Wiley-VCH, 2004.
35. *Zhuravlev V.D., Khaliullin S.M., Ermakova L.V., Bamburov V.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1522. [*Журавлев В.Д., Халиуллин С.М., Ермакова Л.В., Бамбуров В.Г.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1317.] <https://doi.org/10.1134/S003602362010023X>
36. *Sa-nguanprang S., Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1102. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070189>
37. *Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. T. 65. № 9. С. 1287. [*Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1155.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620090065>
38. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Smirnova M.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 957. [*Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 851.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621070068>
39. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 9. P. 1834. <https://doi.org/10.1134/S1070363221090310>