

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 .

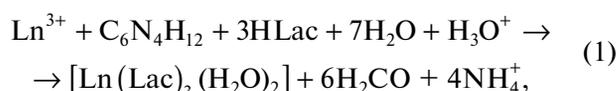
Синтез лактатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb–Lu}$) проводили на воздухе по следующей методике: 60 мл смеси водного раствора нитрата РЗЭ ($1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$), L-молочной кислоты ($8.5 \times 10^{-2} \text{ M}$) и ГМТА ($2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$) 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 $700–4000 \text{ см}^{-1}$ 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-

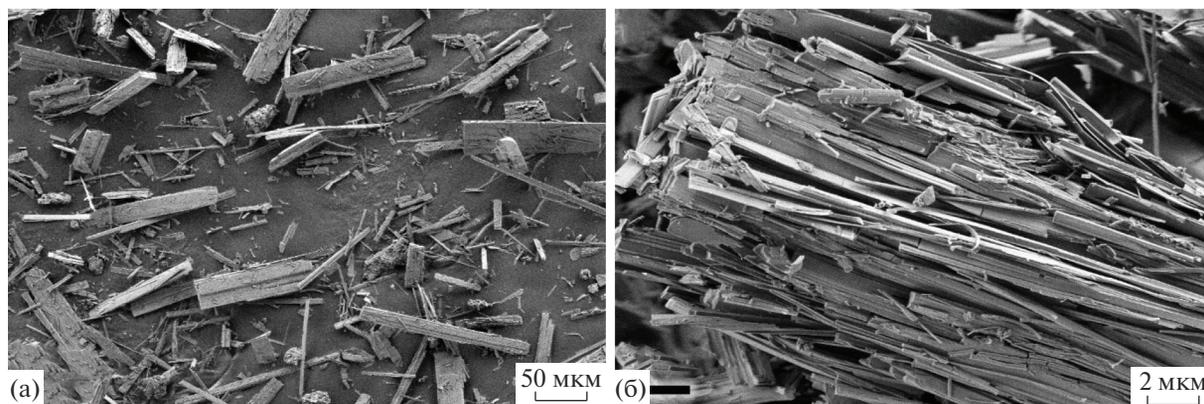


Рис. 1. Микрофотографии продукта, полученного гидротермальной обработкой смеси водных растворов нитрата тулия, ГМТА и L-молочной кислоты, при увеличении $\times 500$ (а); $\times 10000$ (б).

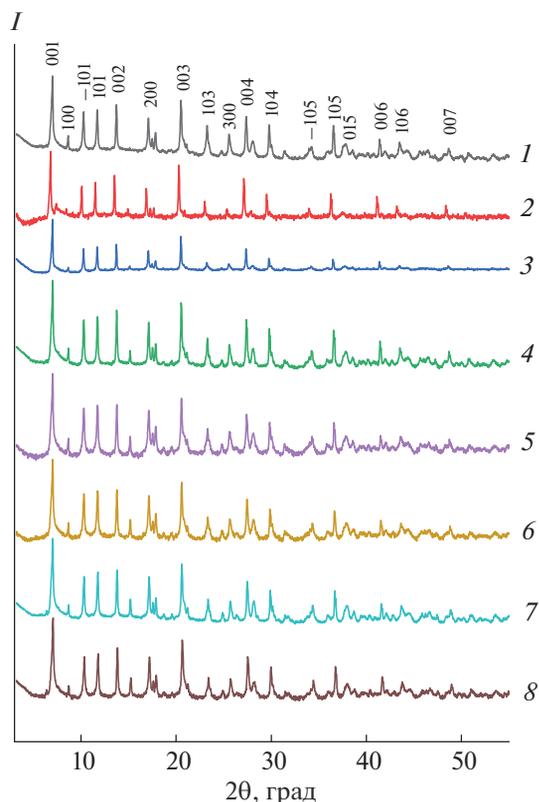


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов, полученных выдержкой при 70°C реакционных смесей, содержащих молочную кислоту, ГМТА и нитраты РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Интенсивность приведена в логарифмических координатах.

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 характеристические 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

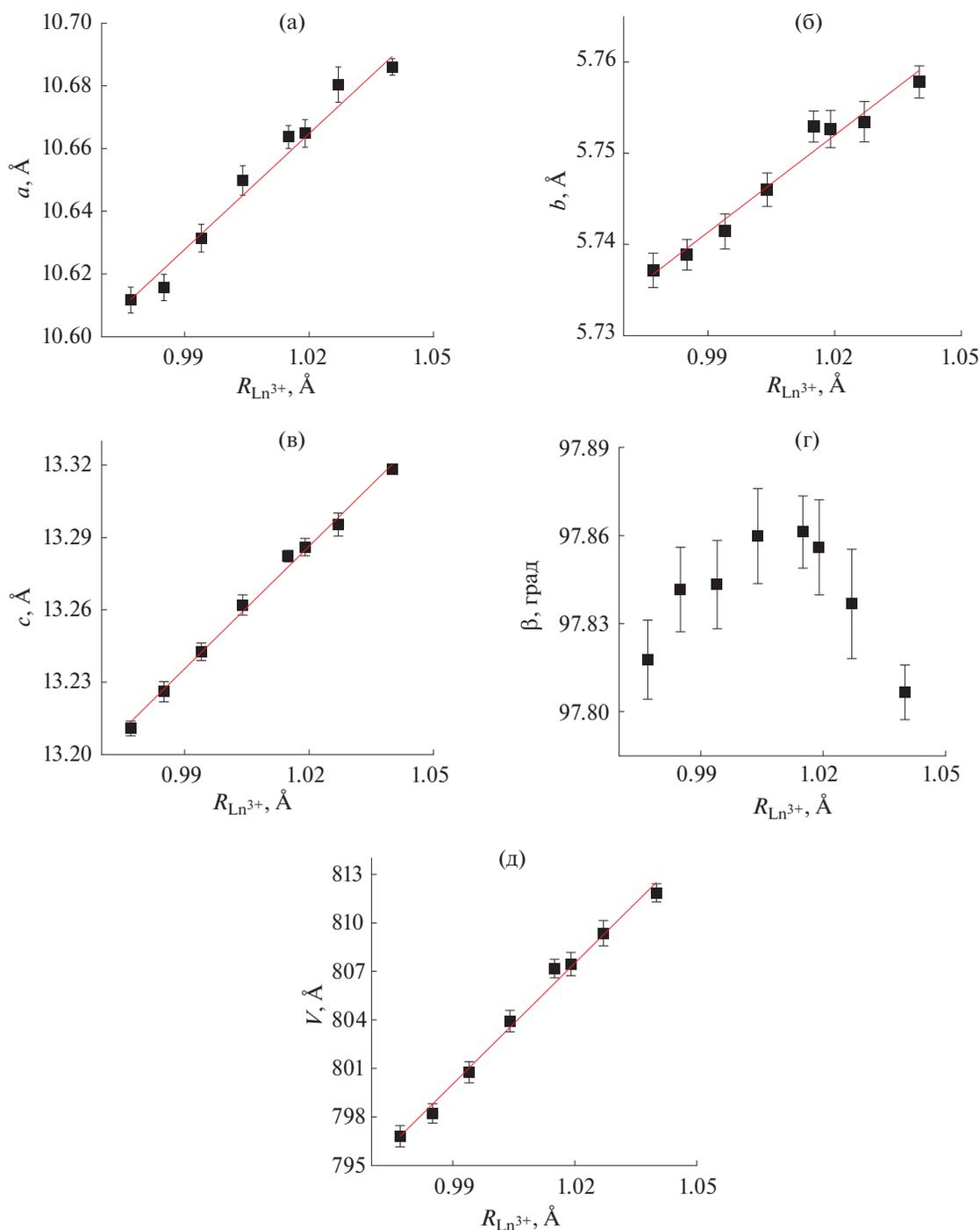


Рис. 3. Зависимости параметров a (а), b (б), c (в), β (г) и объема элементарной ячейки (д) $[Ln(Lac)_3(H_2O)_2]$ ($Ln = Y, Tb-Lu$) от ионного радиуса катионов РЗЭ.

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

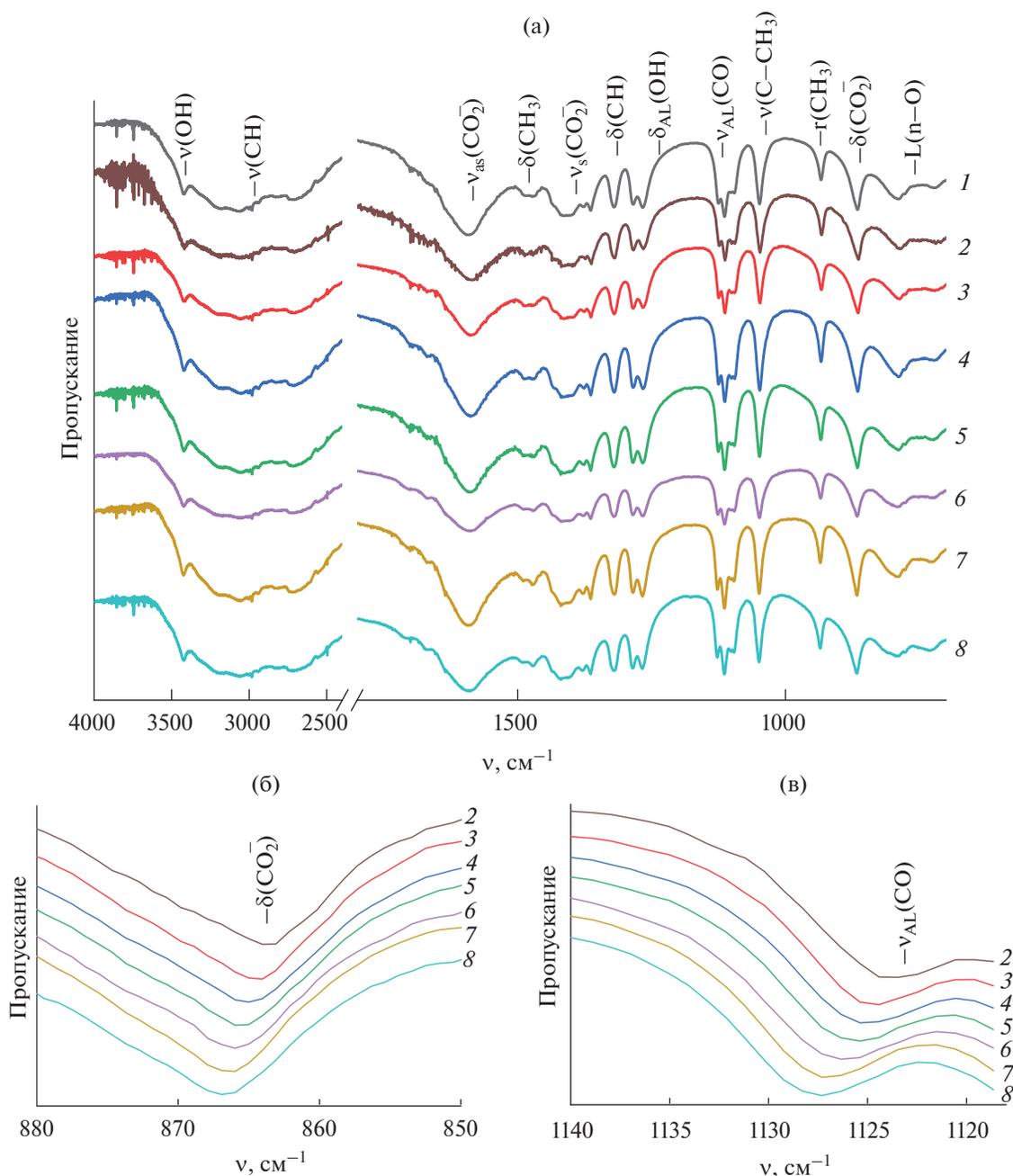


Рис. 4. (а) Обзорные ИК-спектры для ряда кристаллических лактатов РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). (б) Область 880–850 см⁻¹ ИК-спектров кристаллических лактатов Tb–Lu (2–8). (в) Область 1140–1115 см⁻¹ ИК-спектров кристаллических лактатов Tb–Lu (2–8). ν – валентные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

сдвиг полос валентных колебаний Ln–O в высокочастотную область (с 720 см⁻¹ для лактата тербия до 730 см⁻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 оксосульфаты) 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-

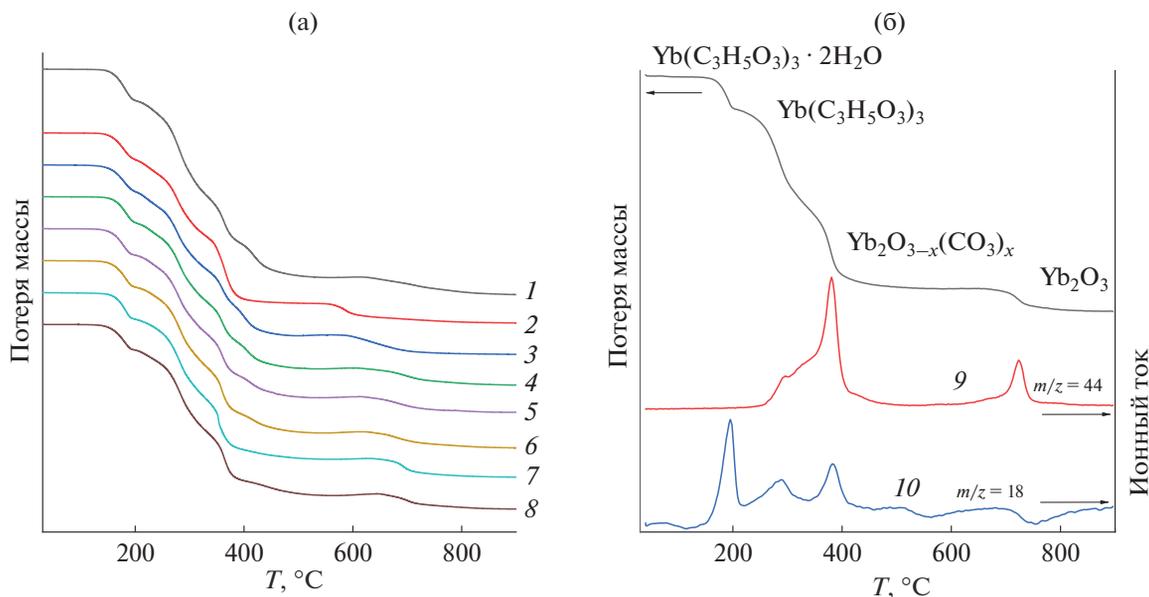


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа (а) для ряда кристаллических лактатов РЗЭ: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Потеря массы для $[\text{Yb}(\text{Lac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б) в зависимости от температуры (7) и ионные токи $m/z = 44$ (9) и 18 (10), отвечающие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

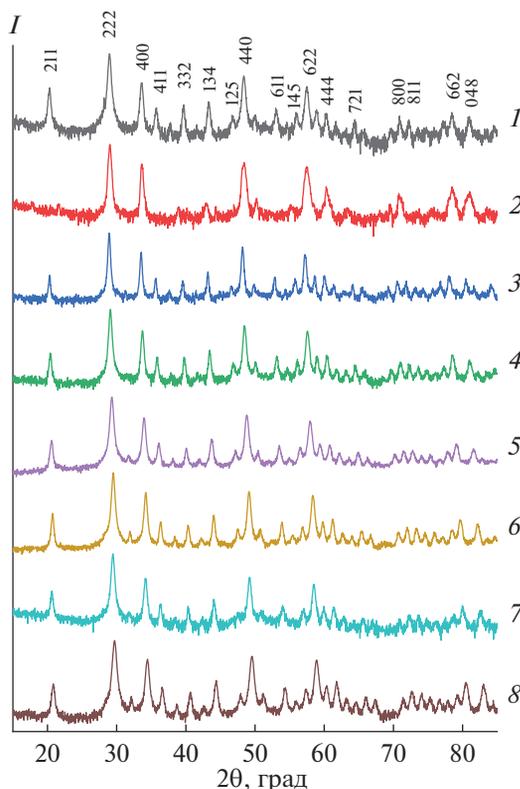


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов, полученных отжигом лактатов РЗЭ на воздухе при 800°C в течение 2 ч: Y (1), Tb (2), Dy (3), Ho (4), Er (5), Tm (6), Yb (7) и Lu (8). Интенсивность приведена в логарифмических координатах.

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.

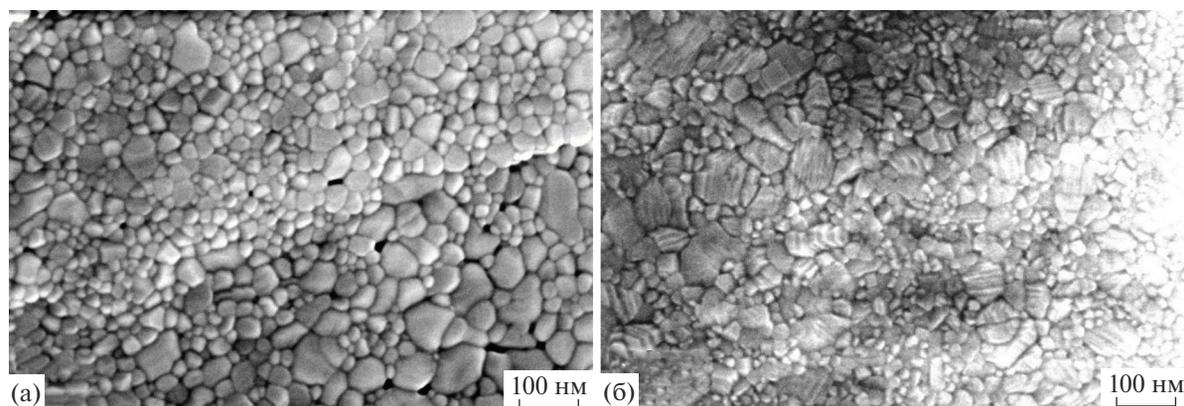


Рис. 7. Микрофотографии продуктов, полученных отжигом при 800°C лактатов РЗЭ: Dy (а) и Er (б).

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. *Yapryntsev 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. *Alsowayigh 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>