

На правах рукописи



Алахмад Али

Исследование структуры и физико-химических свойств
координационных соединений лантаноидов с глицином

1.4.1 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Князев Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород)

Официальные оппоненты: **Ширяев Владимир Семенович**
доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории высокочистых бескислородных стекол ФГБУН "Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН" (г. Нижний Новгород)
Чаусов Фёдор Фёдорович, кандидат химических наук, заведующий Инженерно-химической лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Удмуртский государственный университет» (УдГУ) (г. Ижевск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск)

Защита диссертации состоится «17» мая 2022 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1134>
Автореферат разослан _____ 2022 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.Н. Буланов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Изучение процессов взаимодействия между аминокислотами и ионами лантаноидов (Ln) имеет важное биологическое и биомедицинское значение, например, для разработки спектроскопических зондов для исследования биологических систем, искусственных нуклеаз и контрастных веществ в магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Координация ионов лантаноидов с аминокислотами исторически осуществлялась в кислой среде. Большинство таких комплексов было получено в условиях низких значений pH (2...4), они были изучены и структурно охарактеризованы. Однако, при низком значении pH, координационная химия лантаноидов и аминокислот не позволяет понять механизм взаимодействия этих уникальных ионов металлов с биологическими средами, поэтому химики обратили свое внимание на взаимодействие лантаноидов и аминокислот в условиях более высоких значений pH, в том числе близких к физиологическому значению.

Очевидно, что установление механизмов взаимодействия между ионами лантаноидов и аминокислотами имеет решающее значение для оценки того, как эти уникальные ионы металлов могут влиять на биологические системы и человеческую жизнь. Таким образом, изучение координационной химии лантаноидов становится актуальной задачей.

Цель работы было изучение взаимосвязи между составом, строением и свойствами ряда координационных соединений лантаноидов с глицином.

В связи с этим, были поставлены следующие задачи:

1. разработка методики синтеза монокристаллов координационных соединений лантаноидов с глицином;
2. исследование кристаллической структуры полученных веществ методом рентгеноструктурного анализа;
3. описание кристаллической структуры методами классической кристаллографии и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле;
4. изучение поведения соединений в широком интервале температур методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа;
5. изучение термодинамических свойств соединений методом адиабатической калориметрии.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза шести новых координационных соединений лантаноидов с глицином. При рентгеноструктурном исследовании монокристаллов установлена кристаллическая структура всех соединений и описаны схемы термического разложения для каждого соединения. С позиций метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ межмолекулярных и внутримолекулярных невалентных взаимодействий в структуре кристалла для одного из полученных соединений $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$. Определено, что в дополнение к высокому КЧ и разнообразию способов координации, в полиядерных карбоксилатах редкоземельных элементов два соседних иона RE (III) связаны между собой карбоксилатными группами, то есть мостиковым типом координации. Систематизированы данные о типах координации и важнейших геометрических параметрах полученных соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Впервые установленные кристаллографические и термографические характеристики трех новых соединений

лантаноидов, которые могут быть использованы для их идентификации. Кристаллоструктурные характеристики всех новых соединений необходимы для выявления взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений Ln(III). Впервые установленные сведения о типах координации лантана с аминокислотой глицином являются основой для прогнозирования строения еще неизученных соединений и дальнейшего систематического исследования кристаллохимической роли аминокислот в структурах кристаллов соединений f-элементов.

Достоверность результатов полученных результатов определяется использованием современного прецизионного научного оборудования и совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования соединений.

Личный вклад автора диссертанта заключается в разработке методик получения монокристаллов новых соединений лантаноидов с глицином, интерпретации результатов рентгеноструктурного исследования и кристаллохимическом анализе полученных соединений, установлении схем термораспада полученных соединений, систематизации данных о типах координации карбоксильной группой в структурах кристаллов f-металлов.

Основные положения, выдвигаемые на защиту:

1. методики синтеза шести новых координационных соединений лантаноидов с глицином;
2. результаты рентгеноструктурного анализа шести комплексов лантаноидов;
3. данные теплофизического и кристаллохимического исследования полученных соединений;
4. систематизированные сведения о кристаллохимической роли карбоксильной группы в структурах соединений f-металлов.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы были представлены на XXIII Всероссийской конференции молодых ученых - химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 23–24 апреля 2020) и XXVIII международной чугаевской конференции по координационной химии. (г. Туапсе. 3-8 октября 2021). Опубликовано 2 статьи по теме работы в международных рецензируемых журналах «The Journal of Chemical Thermodynamics», «Journal of Chemical Crystallography».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и основные результаты, список использованных источников (121). Объем диссертации составляет 158 страниц. Диссертационная работа содержит 48 рисунков и 42 таблиц.

Благодарности. Автор выражает свою глубокую благодарность научному руководителю, д.х.н., проф., А.В. Князеву, доценту кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ им. Н. И. Лобачевского к.ф.-м.н. Н.В. Сомову за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа, заведующему лабораторией химической термодинамики д.х.н., проф. Н.Н. Смирновой за помощь в проведении термодинамических исследований, заведующему кафедрой физической химии д.х.н., проф. А.В. Маркину за помощь в исследовании теплофизических свойств, к.х.н. В.Ж. Корокину, к.х.н. Е.Н. Буланову.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность исследования и основная цель, определены задачи, которые необходимо решить для достижения цели, и научная новизна полученных результатов.

1. Обзор литературы

Глава I посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены особенности электронного строения и электронные конфигурации лантаноидов с точки зрения квантовой химии, а также подробно изучены энергетические уровни электронных конфигураций нейтральных атомов лантаноидов. Отмечено, что для многоэлектронных атомов RE уменьшение атомного радиуса, вызванное увеличением ядерного заряда, частично компенсируется увеличением электростатического отталкивания между электронами. Кроме того, проведен анализ распределения электронов на внешних слоях лантаноидов с получением эффекта «лантаноидного сжатия».

Важным вопросом, рассмотренным в этой главе, является соотношение размеров ионных и атомных радиусов лантаноидов в зависимости от порядкового номера элементов в периодической таблице. Описано аномальное поведение атомных радиусов церия, европия и иттербия в связи с их соответствием радиусам максимумов внешней плотности электронного облака. Поэтому в данных металлах самые крайние внешние электронные облака перекрываются. Эти электроны могут свободно перемещаться в кристаллической решетке и становятся проводящими.

В соответствии с постулатами квантовой химии рассмотрены степени окисления лантаноидов, где отмечается аномальность валентных состояний элементов. В соответствии с правилом Хунда, электронные оболочки стабильны, когда они пусты, полны или наполовину заполнены. Например, конфигурации $4f^0$ (La^{3+}), $4f^7$ (Gd^{3+}), и $4f^{14}$ (Lu^{3+}) являются стабильными. Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+} имеют на один или два электрона больше, чем требуется для стабильных электронных конфигураций, поэтому они могут быть дополнительно окислены до состояния $4+$. В отличие от этого Sm^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} имеют на один или два электрона меньше, чем требуется для стабильной электронной конфигурации, и поэтому они, как правило, получают один или два электрона и подвергаются редукции до состояния $2+$.

В литературном обзоре приведена статистика координационных соединений лантаноидов с различными координационными числами, где для анализа разброса координационного числа лантаноидов было изучено более 1400 координационных соединений лантаноидов. Все они были структурно охарактеризованы, отмечено, что все координационные числа лантаноидов находятся в диапазоне от 3 до 12, а наиболее распространенное координационное число равно восьми (37 % структур). В соответствии с КЧ приведены основные структуры соединений лантаноидов.

Частным примером в п. 1.7 рассмотрены полиэдры Вороного-Дирихле и их применение в кристаллохимическом анализе, например, для определения КЧ. В п. 1.8 приведен обзор координационных соединений лантаноидов с аминокислотами, рассмотрены вопросы получения координационных лантаноидных соединений с аминокислотами, структуры различных координационных лантаноидов с аминокислотами, кристаллохимические формулы.

Отмечено, что для соединений лантаноидов с аминокислотами в условиях низких и высоких pH обнаружено и описано большое разнообразие координационных положений для этих биологически значимых лигандов. Множественные мостиковые взаимодействия карбоксилатных групп, будь то в скелете или в боковой цепи, являются ключом к образованию этих лантаноидных координационных соединений, синергетическая координация карбоксилатных и аминогрупп приводит к образованию этих чрезвычайно сложных кластерных комплексов.

2. Экспериментальная часть

В главе II представлено описание используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведены подробные описания условий синтеза исследуемых образцов. При pH 1- 4 аминокислоты находятся в виде цвиттер-иона. Глицин действует как бидентатный или тридентатный лиганд для многих ионов металлов. Цвиттер-ион аминокислоты возникает в результате переноса протона от карбокси- к аминогруппе глицина. Получение соединений можно представить в виде последовательности реакций (1) и (2). На рисунок 2.1 в качестве примера приведены фотографии получаемых кристаллов. Полученные вещества приведены в таблице 2.1.

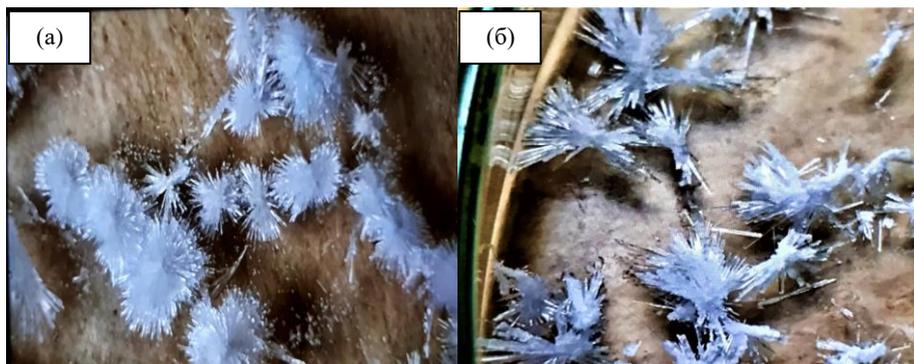
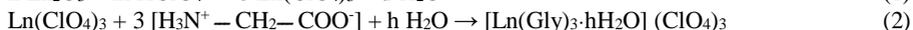


Рисунок 2.1. Фотография игольчатых кристаллов соединения (a) $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, (b) $[\text{La}_2(\text{Gly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$.

Таблица 2.1. Объекты исследования

N	Полученные соединения	Сингония	Радиус Ln^{3+} , (Å)	Атомный радиус, (Å)	КЧ Ln	КТМС между Ln-Ln	Молярная масса, г/моль
I	$[\text{La}_2(\text{Gly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$	Триклинная	1,030	1,87	10	2	1397,00
II	$[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$	Триклинная	0,938	1,80	9;8	1	1523,76
III	$[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$	Триклинная	0,958	1,80	9;8	1	1509,96
IV	$[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6^*$	Триклинная	0,947	1,80	9;8	1	1513,18
V	$[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6^*$	Триклинная	0,912	1,78	9;8	1	1444,18
VI	$[\text{Ho}_2(\text{Gly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6^*$	Триклинная	0,901	1,76	8	0	1449,04

КТМС - количество тридентатных мостиковых соединений

* впервые полученные соединения

Рентгеноструктурные исследования всех полученных соединений проводили с монокристаллов на дифрактометре XtaLAB Pro MM003 (MoK α , $\lambda = 0,71073\text{Å}$, ω -сканирование) с охладителем Cobra Oxford Cryosystems при температурах 100K. Сбор и обработка данных проводились с помощью программы CrysAlis Pro. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 и

уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL97 по F2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Для измерения теплоемкости C_p исследуемого вещества в диапазоне температур 5,5...350 К использовался автоматический прецизионный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3.0 с дискретным нагревом. Испытания проводили путем измерения теплоемкости высокочистой меди и контрольных образцов синтетического корунда и бензойной кислоты К-2. Анализ результатов показал, что относительная стандартная неопределенность теплоемкости вещества при гелиевых температурах находится в пределах $\pm 2\%$, снижается до $\pm 0,5\%$ при повышении температуры до 40К, и равна $\pm 0,2\%$ при T больше 40 К.

Термогравиметрический анализ исследуемых образцов проводили в температурном интервале 300...900 К со скоростью нагревания 5 К/мин. В качестве продувочного газа использован аргон высокой чистоты, скорость потока газа – 25 мл/мин. Масса образца, загруженного в алюминиевый тигель, около 10–20 мг. Термоанализаторы TG 209 F1 Iris позволяют фиксировать изменение массы веществ с точностью до $\pm 0,1$ мкг в широком диапазоне температур. Согласно стандартной методике термогравиметрического анализа (ISO, ASTM, DIN) за температуру начала разложения вещества принимается температура, соответствующая потере массы около 2 %.

ДСК анализ выполнен для всех исследуемых соединений. Прибор DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) полностью автоматизирован и позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также измерения удельной теплоемкости веществ в широком диапазоне температур. Принцип действия прибора основан на распространении внутри него тепловых потоков, которые направлены к исследуемому образцу и эталону. Пустой эталонный тигель и тигель с загруженным образцом, размещаются на высокочувствительном сенсоре. Конструкция калориметра полностью герметична и позволяет проводить измерения в атмосфере высокочистых газов (например, инертного аргона).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты исследования полученных соединений с помощью рентгеноструктурного анализа

В структуре исследуемых соединений наблюдается два различных типа координации карбоксильных групп с лантаноидами. На рисунке 3.1 (а) представлено бидентатное мостиковое соединение, в случае которого каждый атом кислорода в карбоксильной группе координируется к одному атому лантаноида. Справа, на рисунке 3.1 (б), изображено тридентатное мостиковое соединение, где один из атомов кислорода в карбоксильной группе координируется к двум атомам лантаноида.

Количество и тип мостиковых соединений карбоксильных групп между соседними атомами лантаноидов может быть различным. Наиболее простой возможный способ координации – это двойной или четверной бидентатный мостик, которые отличаются между собой лишь количеством мостиковых соединений (рисунок 3.2 а, б).

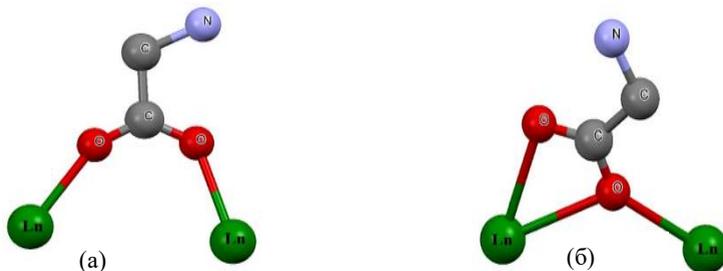


Рисунок 3.1. Режимы координации, принятые карбоксилатными группами в карбоксилатах редкоземельных элементов: (а) бидентатное мостиковое соединение, $(\mu_2-\eta^1\eta^1)$ (б) тридентатное мостиковое соединение, $(\mu_2-\eta^2\eta^1)$ ($L_n = \text{Sm, Eu, Gd, La, Ho, Dy} \dots$).

Более сложный тип координации наблюдается в случае образования одного тридентатного и трех бидентатных мостиковых соединений (рисунок 3.2, в), а также в случае, когда атомы лантаноидов соединены между собой через два тридентатных мостика (рисунок 3.2, г) или два тридентатных и два бидентатных мостика (рисунок 3.2, д).

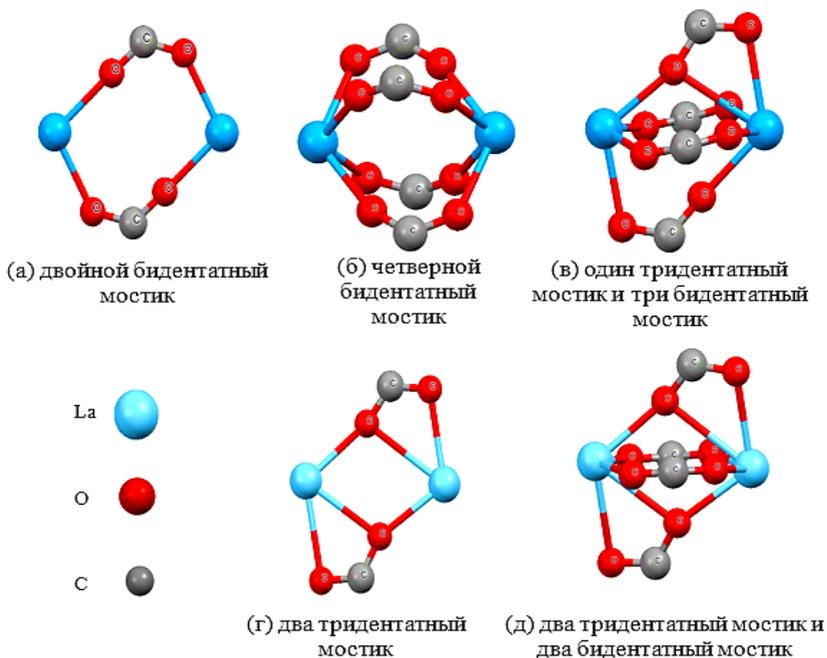


Рисунок 3.2. Мостиковые способы в полинуклеарных редкоземельных карбоксилатах ($L_n = \text{Ho, Sm, Gd, Eu, Dy, La}$) с аминокислотами. (а) двойной бидентатной мостик $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ (б) четверной бидентатной мостик, $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_4$ (в) один тридентатный мостик и три бидентатный мостик $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_1 + (\mu_2-\eta^1\eta^1)_3$ (г) два тридентатных мостика $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$ (д) два тридентатных мостика и два бидентатный мостик $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2 + (\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$

3.1.1. Кристаллическая структура соединения $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Комплекс перхлората гольмия с глицином формулой $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$, был получен в виде монокристалла, который кристаллизовался в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. Основные характеристики элементарной ячейки указаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные, детали сбора данных и параметры уточнения структуры для $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{HoN}_3\text{O}_{20}$
M	724,52
Сингония, Z	триклинный, 2
Кристаллографическая группа	$P\bar{1}$
T, K	293(2)
a, Å	9,3573(2)
b, Å	10,7080(2)
c, Å	11,9467(2)
α , °	68,528(2)
β , °	82,146(2)
γ , °	73,398(2)
V, Å ³	1066,83(4)

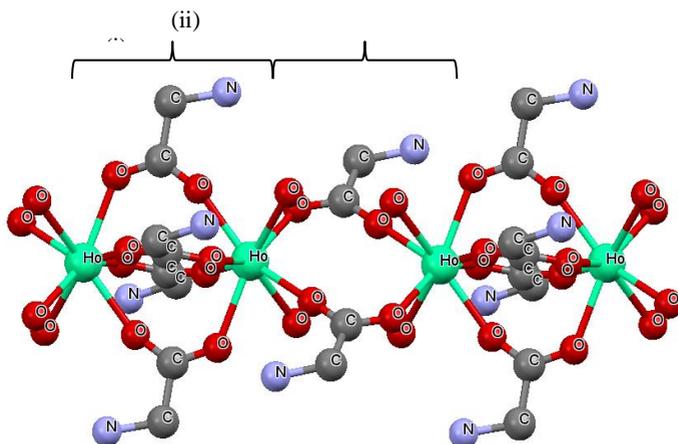


Рисунок 3.3. Структуры $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (i) двойной бидентатной мосте $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$, (ii) четверной бидентатной мосте, $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4$

Комплекс перхлората гольмия с глицином $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ состоит из двухъядерных $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ катионов, перхлорат-ионов $[\text{ClO}_4]^-$, молекулы глицина и молекулы воды H_2O . В структуре монокристалла число мостиковых соединений двух соседних атомов гольмия варьируется от двух и четырех (рисунок 3.3, i) двойной бидентатной мост $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$, и (ii) четверной бидентатной мост, $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4$.

В случае соединения с гольмием к каждому атому металла координируются шесть атомов кислорода из молекулы глицина и два атома кислорода из молекулы воды. В результате координационное число иона Ho^{3+} равно восьми, при этом перхлорат-ионы не участвуют в координации. Стоит отметить, что мы наблюдаем

разупорядоченность расположения атомов кислорода в некоторых ионах перхлората, что связано с условиями синтеза.

3.1.2. Кристаллические структуры соединений $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

Соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ были получены в виде монокристаллов, которые кристаллизовались в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. Основные характеристики и параметры ячейки указаны в таблицах 3.2, 3.3.

Таблица 3.2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

Параметр	Значение	Значение	Значение
Формула	I- $\text{C}_{12}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_{45}\text{Sm}_2$	II- $\text{C}_{12}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{45}$	III- $\text{C}_{12}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{Gd}_2\text{N}_6\text{O}_{45}$
M	1509,96	1513,18	1523,76
Сингония, Z	Триклинный, 2		
Кристаллографическая группа	$P\bar{1}$		
T, K	100(2)		
a, Å	11,5394(3)	11,41250(10)	11,41840(10)
b, Å	14,0810(3)	13,99550(10)	14,0047(2)
c, Å	15,6316(3)	15,52070(10)	15,51350(10)
α , °	97,049(2)	96,4200(10)	96,4170(10)
β , °	102,817(2)	102,5760(10)	102,5740(10)
γ , °	105,249(2)	106,0180(10)	106,0480(10)
V, Å ³	2344,76(10)	2286,23(3)	2287,49(4)

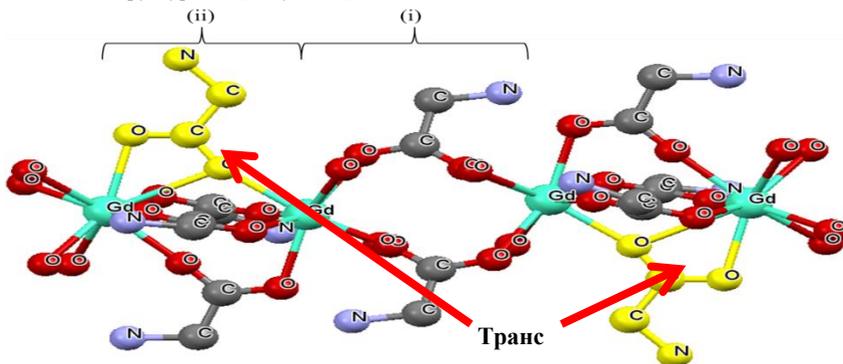
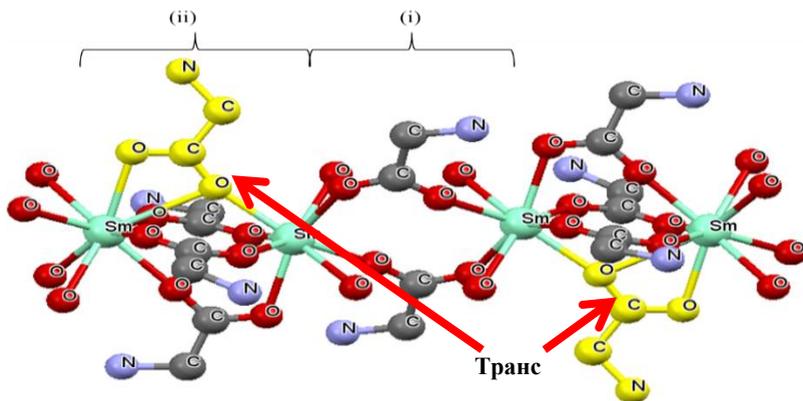
Таблица 3.3. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

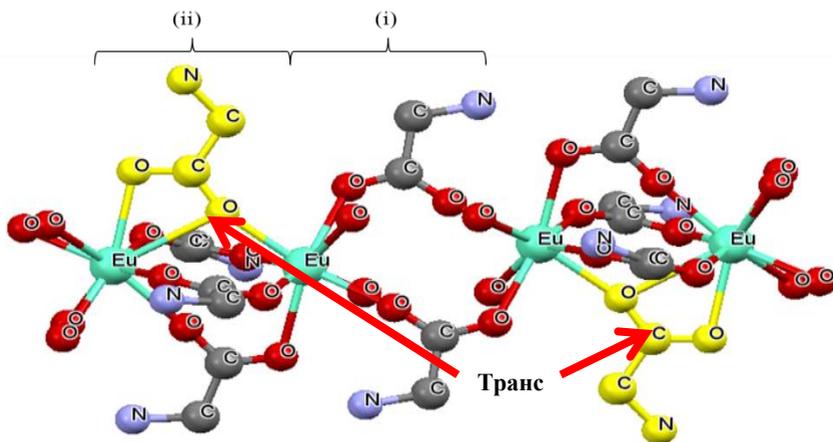
Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Dy}_2\text{N}_6\text{O}_{40}$
M	1444,18
Сингония, Z	триклинный, 2
Кристаллографическая группа	$P\bar{1}$
T, K	100(2)
a, Å	9,16540(10)
b, Å	12,7110(2)
c, Å	18,5295(2)
α , °	78,4190(10)
β , °	77,7900(10)
γ , °	84,5440(10)
V, Å ³	2063,80(5)

Рентгенографическое исследование монокристаллов комплексов самария, гадолиния, европия и диспрозия показало, что они все имеют одинаковую структуру (рисунок 3.4 а, б, в, г). Число мостиков между двумя соседними атомами лантаноидов равно двум, в случае бидентантового мостикового соединения (рисунок 3.4, и), или четырем, в случае трех бидентантных и одного тридентного мостика (рисунок 3.4, ii). Данный способ координации ранее не был отмечен в литературе.

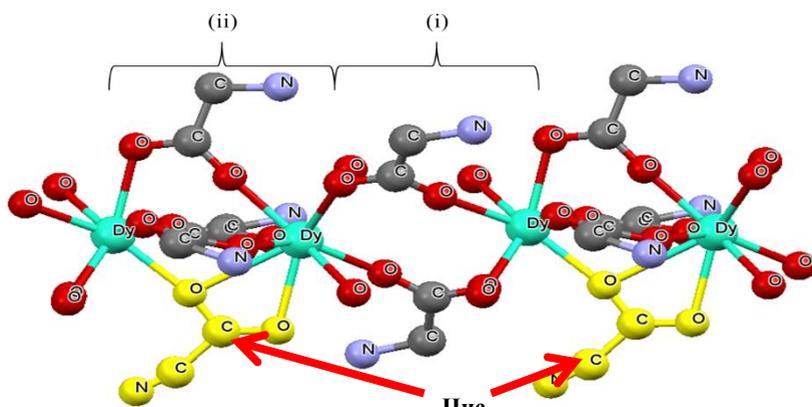
Координационные числа самария, гадолиния и европия варьируются между восемью и девятью, при этом они попеременно изменяются в следующей последовательности: 8;8;9;9;8;8;9;9..... и так далее. Хотя атомы Ду имеют такие же координационные числа 8 или 9, они чередуются по-другому: 8;9;8;9;8;9..... и т.д. (рисунок. 3.4), в результате чего соединение кислородного моста представляет собой линейную цепь.

Во всех вышеупомянутых кристаллических структурах $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, когда координационное число иона Ln^{3+} равно восьми, к каждому атому металла координируются шесть атомов кислорода из молекулы глицина и два атома кислорода из молекулы воды. С другой стороны, когда координационное число лантаноида равно девяти, имеется один атом кислорода, который координируется к двум атомам металла одновременно, это происходит, когда в структуре есть тридентатный мост.





(в) структура $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$



(г) структура $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

Рисунок 3.4. Структура и способы связывания $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

(i) - двойной бидентатный мостик, $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$,

(ii) - четырехкратный хелатный мостик $(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_1 + (\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_3$

Помимо этого, в кристаллической структуре соединений, содержащих диспрозий, наблюдаются и другие отличия. Во-первых, количество молекул воды значительно меньше, чем в других структурах. Во-вторых, в структуре соединений с самарием, гадолинием и европием все тридентатные мостиковые соединения находятся в транс-положении относительно друг друга, за исключением структуры с диспрозием, в которой они расположены в цис-положении друг относительно друга (рисунок 3.4 а, б, в, г). Таким образом, кислородные мостики скрепляют линейную цепь, что приводит к тому, что все многоядерные карбоксилаты редкоземельных элементов имеют бесконечную цепь.

3.1.3. Кристаллическая структура соединения [La (Gly)₃·2H₂O](ClO₄)₃

Комплекс перхлората лантана с глицином [La(Gly)₃·2H₂O](ClO₄)₃, был получен в виде монокристалла, который кристаллизовался в триклинной сингонии с пространственной группой **P1̄**. Основные характеристики кристаллической и параметры элементарной ячейки расшифрованы при 100 К указанные в табл.3.4.

Таблица 3.4. Кристаллографические данные, детали сбора данных и параметры уточнения структуры для II - C₆H₁₉Cl₃LaN₃O₂₀ при T=100K

Формула	II - C ₆ H ₁₉ Cl ₃ LaN ₃ O ₂₀
M	698.5
Сингония	триклинный
Кристаллографическая группа	P1̄
Z	4
T, К	100 (2)
a, Å	10.58650(10)
b, Å	12.9131(2)
c, Å	16.4845(2)
α, °	86.3970(10)
β, °	76.6550(10)
γ, °	72.4450(10)
V, Å ³	2090.48(5)

Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре перхлората лантана с глицином число мостиков равно двум в случае тридентантового мостикового соединения (рисунок 3.5, i), или четырем в случае двух бидентантных и двух тридентных мостиков (рисунок 3.5, ii). В данном случае координационное число лантана равно десяти, где к каждому атому металла координируются восемь атомов кислорода из молекулы глицина и два атома кислорода из молекулы воды (рисунок 3.5).

Термодинамические свойства перхлората лантана с глицином будут рассмотрены отдельно, так как в структуре был обнаружен фазовый переход.

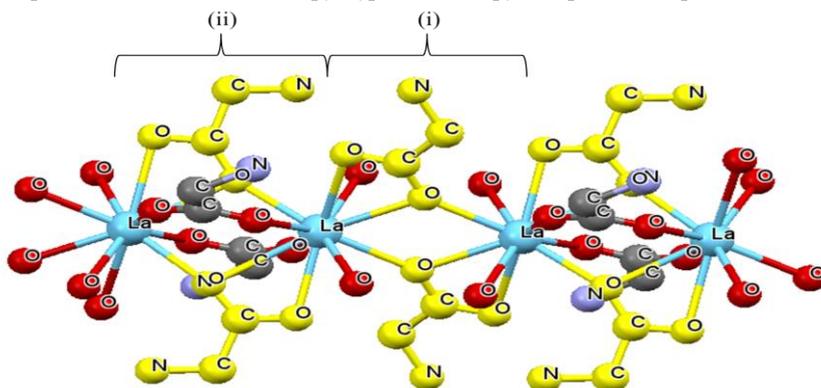


Рисунок 3.5. Структура [La(Gly)₃·2H₂O](ClO₄)₃ (i) двойной бидентатный мост, (μ₂-η²η¹)₂, (ii) четверной хелатный мост, (μ₂-η²η¹)₂ + (μ₂-η¹η¹)₂

3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) полученных соединения

Дегидратация является основным явлением, которое было идентифицировано с помощью ДСК и ТГ, поэтому мы начали изучать структуры с наибольшим количеством молекулы воды, в которых есть два типа молекул воды внутрисферные и внешнесферные, а затем изучили соединения, в которых существует только внутрисферные молекулы воды.

3.2.1. ТГА и ДСК соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

График ТГ потери массы $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, связанной с дегидратацией, которая происходит в диапазоне температур от 40 до 250 °С, приведен на рисунке 3.6. Дегидратация происходит в четыре этапа, что подтверждается данными ДСК (рисунок 3.7), которые показывают наличие четырех необратимых эндотермических эффектов, начинающихся при $T_1 = 75$ °С (с плечом в диапазоне температур от 24...42 °С), $T_2 = 87$ °С, $T_3 = 124$ °С и $T_4 = 184$ °С соответственно.

Все эндотермические эффекты (включая небольшое плечо) связаны с процессом дегидратации $3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$ в T_1 , T_2 , T_3 и T_4 соответственно Рисунок 3.7. Последние два резких пика соответствуют последнему процессу обезвоживания четырех молекул воды, которые координируются с атомами самария.

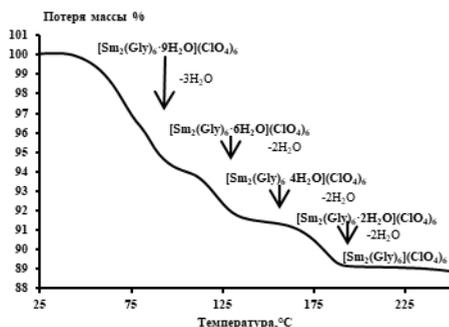


Рисунок 3.6. ТГА соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

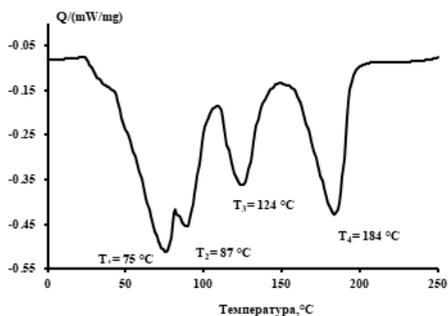


Рисунок 3.7. ДСК соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

3.2.2. ТГА и ДСК соединения $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

График ТГ потери массы $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, связанной с дегидратацией в диапазоне температур от 40 до 250 °С приведен на рисунке 3.8, она происходит в четыре этапа, что подтверждаются данными ДСК (рисунок 3.9). Объединив полученные данные, мы обнаружили наличие четырех четко выраженных необратимых эндотермических эффектов. Первая стадия соответствует H_2O при $T_1 = 61$ °С, вторая стадия соответствует $2\text{H}_2\text{O}$ при $T_2 = 87$ °С, третья стадия соответствует $2\text{H}_2\text{O}$ при $T_3 = 132$ °С, оставшийся $4\text{H}_2\text{O}$, которые являются внутрисферными, удаляются при $T_4 = 184$ °С, далее начинается распад молекулы глицина, что также является необратимым процессом.

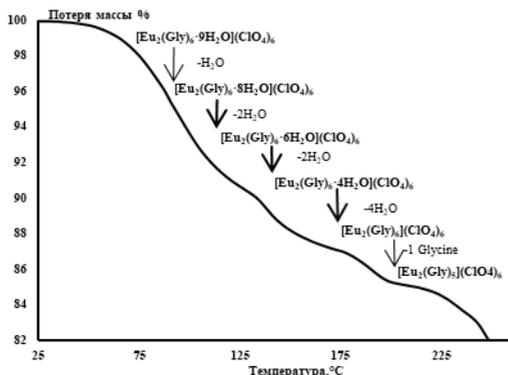


Рисунок 3.8. ТГА соединения $[Eu_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O](ClO_4)_6$

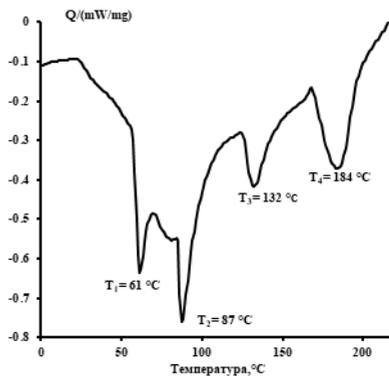


Рисунок 3.9. ДСК соединения $Eu_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O(ClO_4)_6$

3.2.3. ТГА и ДСК соединения $[Gd_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O](ClO_4)_6$

Комбинируя данные, полученные с помощью ДСК и ТГ (рисунки 3.10, 3.11), мы обнаружили наличие четырех четко выраженных необратимых эндотермических эффектов, связанных с дегидратацией соединения $[Gd_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O](ClO_4)_6$.

Все эндотермические эффекты (включая небольшое плечо) связаны с процессом дегидратации $4H_2O$, $2H_2O$, H_2O и $2H_2O$ в T_1 , T_2 , T_3 и T_4 соответственно. Более того, такой процесс происходит в диапазоне температур от 37 до 250 °C и является необратимым.

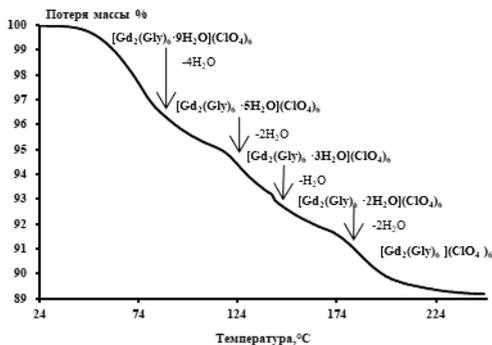


Рисунок 3.10 - ТГА соединения $[Gd_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O](ClO_4)_6$

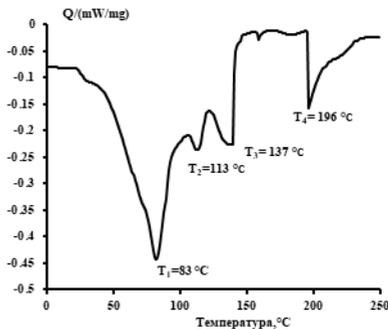


Рисунок 3.11. ДСК соединения $[Gd_2(Gly)_6 \cdot 9H_2O](ClO_4)_6$

3.2.4. ТГА и ДСК соединения $[Dy_2(Gly)_6 \cdot 4H_2O](ClO_4)_6$

График ТГ потери массы $[Dy_2(Gly)_6 \cdot 7H_2O](ClO_4)_6$, связанной с дегидратацией, которые происходят в диапазоне температур от 50 до 250 °C, показан на рисунке 3.12. Дегидратация происходит в три этапа, что подтверждаются данными ДСК (рисунок 3.13). Первая стадия соответствует $3H_2O$ при $T_1 = 67^\circ C$, вторая стадия соответствует $2H_2O$ при $T_2 = 117^\circ C$, третья стадия соответствует $2H_2O$ при $T_3 = 172^\circ C$. А дальше

начинается распад молекулы глицина. весь процесс дегидратация являются необратимым процессом.

ДСК соединения $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ показывает наличие трех различных эндотермических эффектов, начинающихся при $T_1 = 67^\circ\text{C}$ (с плечом в диапазоне температур от 22 до 56°C), $T_2 = 117^\circ\text{C}$, $T_3 = 172^\circ\text{C}$ соответственно (рисунок 3.13). Весь процесс дегидратация необратим.

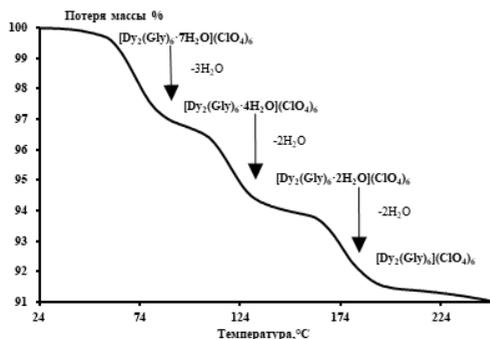


Рисунок 3.12. ТГА соединения $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

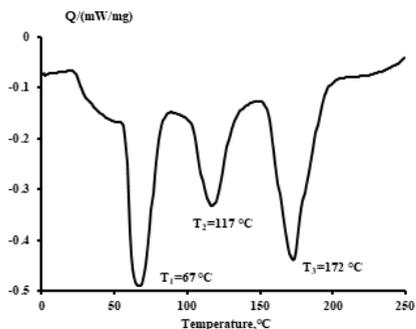


Рисунок 3.13. ДСК соединения $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$

3.2.5. ТГА и ДСК соединения $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

В соединении $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ дегидратация и распад одной молекулы глицина, происходят в диапазоне температур от 50 до 250°C (рисунок 3.14). Дегидратация происходит в три этапа, что подтверждается данными ДСК (рисунок 3.15).

Первый и второй эндотермические эффекты связаны с процессом обезвоживания внутрисферных молекулы воды при T_1 , T_2 соответственно. Далее начинается распад молекулы глицина, где последний резкий пик при $T_3 = 163^\circ\text{C}$ соответствует распаду первой молекулы глицина. Весь процесс дегидратация и распад молекулы глицина являются необратимым процессом.

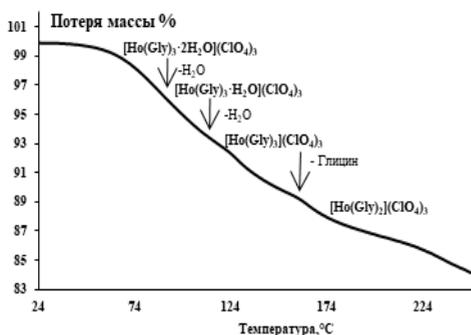


Рисунок 3.14. ТГА соединения $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

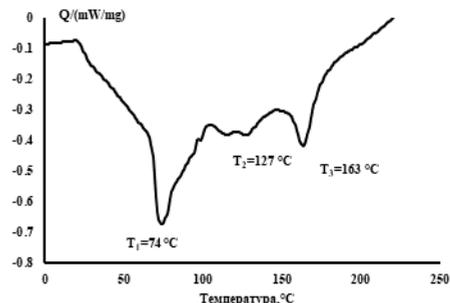


Рисунок 3.15. ДСК соединения $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

3.2.6. ТГА соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

По данным термогравиметрии необратимый эффект наблюдается при температуре $\sim 182^\circ\text{C}$, это связано с дегидратации внутрисферных молекулы воды, который происходит в широком диапазоне температур от 140 до 232°C (рисунок 3.16). Дальше при увеличении температуры выше 250°C наблюдается распад соединения.

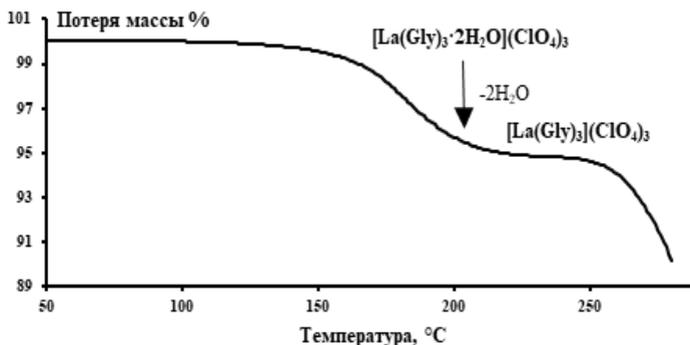


Рисунок 3.16. ТГА соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

В исследованных нами соединениях обезвоживание не происходит в одну стадию. Почти во всех кристаллах существуют внешнесферные молекулы воды, которые «находятся между цепочками» и внутрисферные, которые «координируются с каждым атомом лантаноидов». Внутрисферная вода образует большое число водородных связей с атомами кислорода глицина, что приводит к повышению температуры ее отщепления.

Кроме того, стабильность водородных связей, образующихся внутри кристалла, возрастает с увеличением числа связей тридентатных мостиковых соединений, которые, в свою очередь, повышают стабильность кристаллической структуры. Внешнесферные молекулы воды образуют очень слабые водородные связи, поэтому их связь с кристаллом слабая.

Несмотря на то, что соединения $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$ имеют одинаковую структуру, их графики ДСК и ТГ не похожи друг на друга. Мы связываем это с изменением средней длины связей для ионов лантаноидов, связанных с кислородом, что, в свою очередь, приводит к большому количеству водородных связей между атомами кислорода и водорода или к меньшему, что усиливает или ослабляет межмолекулярное взаимодействие, соответственно.

3.3 Термодинамические свойства соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

В этой части внимание сосредоточено на том, как может происходить взаимодействие между лантаном и глицином, в основном она посвящена изучению фазового перехода, происходящего в координационном соединении лантана с глицином $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$. Структуру кристаллов определяли на монокристаллическом дифрактометре до и после фазового перехода при температурах 100 и 300 K , соответственно (таблица 3.5).

Обе модификации I и II кристаллизуются в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$ (таблица 3.5). По вакуумной адиабатической

калориметрии наблюдаются фазовые переходы при температурах 232,4; 262,3; 278,5 К соответственно (рисунок 3.18). Эти переходы согласно феноменологической классификации Маккалафа-Веструма можно отнести к типу G (стеклоподобные). Обычно переходы такого типа происходят в широком диапазоне температур, для исследуемого соединения он составляет 210...288 К. Часть цепочки изображена на рисунке 3.17.

Таблица 3.5. Кристаллографические данные, детали сбора данных и параметры уточнения структуры для I - $C_6 H_{19} Cl_3 La N_3 O_{20}$ при $T=300K$ и II - $C_6 H_{19} Cl_3 La N_3 O_{20}$ при $T=100K$

Формула	I - $C_6 H_{19} Cl_3 La N_3 O_{20}$ $T=300K$	II - $C_6 H_{19} Cl_3 La N_3 O_{20}$ $T=100K$
M	698,5	698,5
Сингония	триклинный	триклинный
Кристаллографическая группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	4
T, K	300(2)	100 (2)
a, Å	8,77980(10)	10,58650(10)
b, Å	10,75560(10)	12,9131(2)
c, Å	13,0038(2)	16,4845(2)
α , °	71,5090(10)	86,3970(10)
β , °	82,8020(10)	76,6550(10)
γ , °	67,2400(10)	72,4450(10)
V, Å ³	1073,89(2)	2090,48(5)

Как видно из рисунка 3.17, низкотемпературная модификация является более разупорядоченной, чем высокотемпературная. В низкотемпературной модификации большее количество атомов в глицине и перхлорат-ионе имеет сложный вид. После фазового перехода происходит «разморозка» вращения групп в некоторых молекулах глицина и перхлорат-иона. В некоторые сложные многоатомные молекулы, особенно органические, входят отдельные группы или радикалы, имеющие характер самостоятельных групп. При смещении из положения равновесия, когда одна группа поворачивается относительно другой, потенциальная энергия возрастает и возникает сила, стремящаяся вернуть молекулу в равновесное положение. При этом возникают вращательные колебания вокруг оси молекулы.

Поскольку у частиц, расположенных на поверхности кристалла, меньше соседей и их связь с кристаллом ослаблена, именно с них должен начаться процесс разупорядочения при тепловом воздействии на кристалл.

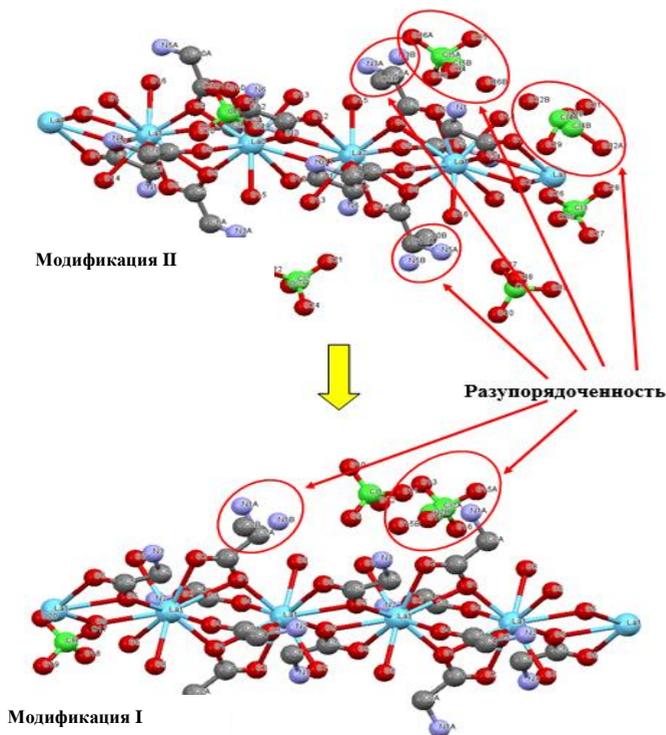


Рисунок 3.17 - Модификация II и I соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ при 100K и 300K

3.3.1 Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах модификации II и I соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ с помощью полиэдров Вороного-Дирихле

Для анализа различных внутримолекулярных взаимодействий в кристаллах использовали метод молекулярных полиэдров Вороного – Дирихле (MMVDP). Согласно MMVDP, все соседние атомы A и Z в кристаллической структуре всегда имеют общую грань соответствующих им многогранников Вороного-Дирихле (контакт A/Z) (таблица 3.6). Важной характеристикой грани A/Z является ее ранг, который указывает на минимальное количество химических связей, соединяющих ядра атомов A и Z в структуре вещества.

В зависимости от ранга граней (FR) все контакты A/Z подразделяются на три типа: химические связи (FR = 1), межмолекулярные невалентные контакты (FR = 0) и внутримолекулярные невалентные контакты (FR > 1). Наблюдается уменьшение количества внутримолекулярных контактов в высокотемпературной модификации из-за разрыва внутримолекулярных невалентных контактов H/La (таблица 3.6). Основной вклад в связывание сложных групп во всех случаях вносят дисперсионные взаимодействия (контакты H/H), которые составляют ~ 33,5...33,9 % от общей площади граней многогранников Вороного-Дирихле (^0S), соответствующих внутримолекулярных контактов.

Таблица 3.6 - Характеристики взаимодействий в модификациях I и II соединения с точки зрения MMVDP

<i>Модификация I</i>							<i>Модификация II</i>					
A/Z	k _{AZ}	d _{min} Å	d _{max} Å	S _{AZ} , Å ²	V, Å ³	Δ _{AZ} , %	k _{AZ}	d _{min} Å	d _{max} Å	S _{AZ} , Å ²	V, Å ³	Δ _{AZ} , %
H/H	76	1,295	4,103	141,588	45,44	33,87127	77	1,444	4,278	135,273	43,566	33,52873
H/C	48	1,958	4,01	32,947	12,011	7,881718	48	1,957	3,967	32,488	11,875	8,052467
C/C	2	3,534	3,534	1,007	0,593	0,240899	2	3,482	3,535	1,225	0,717	0,303628
H/N	12	2,014	2,028	2,607	0,879	0,623657	12	2,014	2,038	2,602	0,879	0,644931
C/N	6	2,396	2,459	0,363	0,147	0,086838	6	2,428	2,475	0,307	0,126	0,076093
H/O	56	2,26	3,953	110,785	48,705	26,50245	56	2,208	3,804	112,382	48,593	27,85497
C/O	16	2,249	3,352	3,35	1,688	0,801401	19	2,294	3,622	3,17	1,609	0,785715
N/O	2	2,686	2,686	0,086	0,038	0,020573	3	2,68	2,733	0,092	0,041	0,022803
O/O	72	2,159	3,238	125,286	53,656	29,97144	73	2,141	3,703	115,638	49,415	28,662
H/La							4	2,926	3,498	0,276	0,138	0,068409
SumM	290	1,295	4,103	418,018	163,156	100	300	1,444	4,278	403,454	156,959	100
ol												
Sum	580	1,295	4,103	836,036	326,312		1200	1,444	4,278	1613,816	627,834	
Cell												

Жирным шрифтом отмечены взаимодействия, уникальные для модификации II.

Второй по значимости вклад вносят водородные связи (контакты H/O) и контакты O/O, которые составляют только частичный вклад $\Delta_{AZ} \approx 26...30\%$ (таблица 3.6). Следует отметить, что водородные связи в низкотемпературной модификации прочнее высокотемпературной (значение Δ_{AZ} на 1,35 % больше), с другой стороны, контакты O/O слабее в низкотемпературной модификации (значение Δ_{AZ} на 1,31 % меньше). Все остальные внутримолекулярные контакты в обеих модификациях с суммарным парциальным вкладом менее 10 % играют второстепенную роль в формировании молекулярной структуры в кристаллах.

Для исследования кристаллов при низкотемпературном фазовом переходе в $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ совместно использовались как экспериментальные (рентгеноструктурный анализ), так и теоретические (молекулярный метод полиэдров Вороного – Дирихле) данные. Исследование показало тонкие различия в расположении (статистика расположения молекул глицина и перхлората иона) и взаимодействия молекул в различных модификациях. Подобные исследования координационных соединений лантаноидов с аминокислотами ранее не проводились.

3.3.2 Термодинамика фазовых переходов в соединении $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

В этой части рассмотрена термодинамика фазовых переходов в соединении перхлорат лантана с глицином $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$. Термодинамические свойства комплекса изучены методом адиабатической калориметрии. Обнаружены три фазовых перехода. Прецизионный адиабатический калориметр использовался для измерения

молярной теплоемкости и определения стандартных термодинамических функций соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$.

Теплоемкость

Измерения C_p° проводились в диапазоне температур 5,5–350 К. Масса образца, загруженного в калориметрические ампулы прибора ВКТ-3.0, составляла 0,6728 г. Экспериментальные значения C_p° были получены в трех сериях экспериментов, всего 230 значений. Теплоемкость образца варьировалась в пределах 20...50 % от общей теплоемкости калориметрической ампулы + вещество в диапазоне от 6 К до 343 К. Экспериментальные точки C_p° в интервале температур 5,5–350 К были подобраны с помощью метода наименьших квадратов, и были получены полиномиальные уравнения (уравнения (1) - (3)) зависимости C_p° от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.) приведены в таблице 3.7.

$$C_p^\circ = A + B \cdot (T/30) + C \cdot (T/30)^2 + D \cdot (T/30)^3 + E \cdot (T/30)^4 + F \cdot (T/30)^5 + G \cdot (T/30)^6 + H \cdot (T/30)^7 \dots \dots \dots (1)$$

$$C_p^\circ = A + B \cdot \ln(T/30) + C \cdot \ln^2(T/30) + D \cdot \ln^3(T/30) + E \cdot \ln^4(T/30) + F \cdot \ln^5(T/30) + G \cdot \ln^6(T/30) + H \cdot \ln^7(T/30) + I \cdot \ln^8(T/30) \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln C_p^\circ = A + B \cdot \ln(T/30) + C \cdot \ln^2(T/30) + D \cdot \ln^3(T/30) + E \cdot \ln^4(T/30) + F \cdot \ln^5(T/30) + G \cdot \ln^6(T/30) + H \cdot \ln^7(T/30) + I \cdot \ln^8(T/30) \dots \dots \dots (3)$$

Наибольшее сглаживание экспериментальной кривой было получено при разбиении экспериментальных данных на четыре температурных диапазона (таблица 3.7). Их среднеквадратичное отклонение от усреднения кривой $C_p^\circ = f(T)$ составило $\pm 0,15$ % в диапазоне $T = 5,5 \dots 40$ К, $\pm 0,075$ % при $T = 40 \dots 80$ К и $\pm 0,050$ % в диапазоне $T = 80 \dots 350$ К. Экспериментальные значения молярной теплоемкости $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ в диапазоне температур 6–346 К представлены на рисунке 3.18.

Таблица 3.7. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов для соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

$T/(K)$	5,5–20	18–102	100–209	291–350
полиномиальный тип	3	2	1	1
A	-8,153340810	90,08307365	12059,18107	-1112897,466
B	-126,0040357	139,2759019	-17539,62561	403634,9685
C	-544,3180690	62,76626487	11008,69936	-41647,18390
D	-1280,968090	9,373870789	-3786,952452	-1491,267749
E	-1824,000992	17,75032575	774,8018602	579,9822857
F	-1608,007706	-9,781258512	-94,37678089	-39,67479689
G	-858,0698217	-3,293883478	6,341001827	0,9009019263
H	-253,8046779	-30,48979956	-0,1813299075	
I	-31,90878551	19,15045603		

Теплоемкость C_p° этого вещества в интервалах 5,5...209 и 291...350 К постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет никаких особенностей, а при 210...290 К возникают аномальные теплоемкости в виде трех эндотермических эффектов (рисунок 3.18). Температурные интервалы перехода определялись графически по кривой $C_p^\circ = f(T)$. Температуры переходов оценивались как температуры максимального значения C_p° в температурных интервалах переходов. Энтальпия и энтропия фазовых переходов определяли непрерывным поэтапным интегрированием (таблица 3.8).

Этот переход можно отнести к переходу первого рода по классификации Эренфеста, и, как показали проведенные нами исследования, фазовые переходы полностью обратимы. Ранее в [118] было проведено исследование температурной зависимости соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3$ в интервале 78...385 К.

$C_p, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

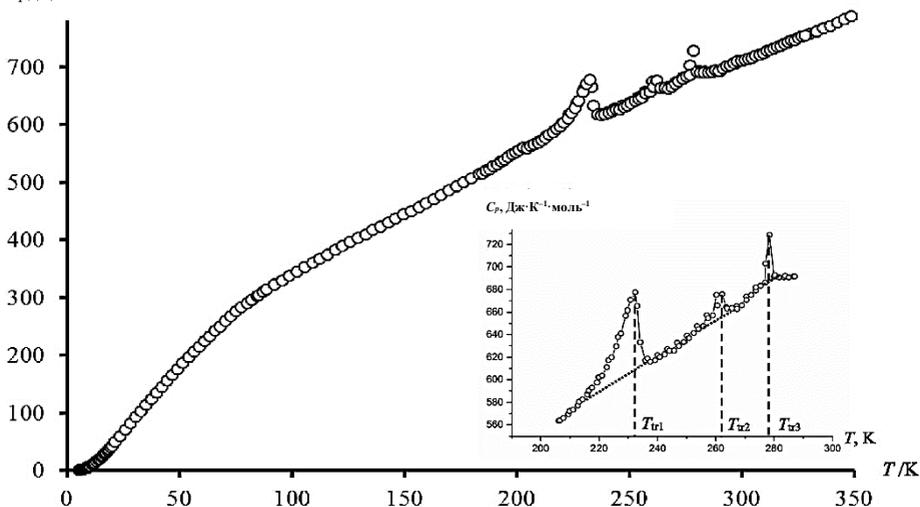


Рисунок 3.18. Температурная зависимость теплоемкости соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Термодинамические функции

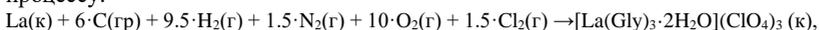
Для расчета стандартных термодинамических функций для соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ его значения C_p были экстраполированы из температуры начала измерения примерно с 5,5 К до 0 К графическим методом, который заключается в выборе гладкой функции, стремящейся к 0 К в интервале 6...15 К.

Расчеты $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ были выполнены путем численного интегрирования кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ оценивалась по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах. Предполагается, что относительная стандартная неопределенность значений функции составляла $\pm 2\%$ при $T < 40$ К, $\pm 0,5\%$ в диапазоне 40-80 К и $\pm 0,2\%$ в диапазоне 80-350К.

Таблица 3.8. Термодинамические характеристики фазовых переходов в кристаллическом соединении $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$

Фазовый переход	Интервал фазового перехода, К	$T_{\text{tr}}, \text{К}$	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ, \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
1	210–239	$232,4 \pm 0,2$	$661,9 \pm 1,4$	$2,84 \pm 0,06$
2	252–268	$262,3 \pm 0,2$	$91,2 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,01$
3	273–288	$278,5 \pm 0,2$	$93,4 \pm 0,2$	$0,34 \pm 0,01$

Из абсолютного значения энтропии $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ и простых веществ рассчитана стандартная энтропия образования. Значения соответствуют следующему процессу:



где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр), графит; (г), газообразный; (к), кристаллический.

$$\Delta_{\text{f}}S^\circ(298,15, [\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3, \text{к}) = -(3158 \pm 4) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Общая цель этих исследований состояла в том, чтобы обобщить результаты термодинамического исследования $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$. Измерена теплоемкость $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ в интервале температур (6–350 К), рассчитаны термодинамические функции. Была рассчитана стандартная энтропия образования и определены термодинамические функции, связанные с фазовыми переходами.

Выводы

1. Разработаны методики синтеза монокристаллов шести новых соединений лантаноидов с глицином состава $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$.

2. Методом рентгеноструктурного анализа расшифрованы структуры соединений и установлены принципы и способы координации глицина на атомы лантаноидов.

3. Методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определены температуры дегидратации и термораспада всех изученных соединений. Установлено, что в интервале температур от 50 до 200 °С наблюдается дегидратация соединений $[\text{Gd}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$. Для соединений гольмия и лантана $[\text{Ho}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ процесс дегидратации происходит в интервале 25 – 150 °С и 140 – 250 °С, соответственно.

4. Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые изучена температурная зависимость теплоемкости соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ в интервале температур от 6 до 346 К. Обнаружены три фазовых перехода при температурах 232,4, 262,3, 278,5 К и методом рентгеноструктурного анализа изучена природа полиморфизма в данном соединении.

Список опубликованных работ автора

Статьи в журналах и сборниках:

1. A.V. Knyazev, **A.K. Alahmad**, N.N. Smirnova, S.S. Knyazeva, N.V. Abarbanel. Thermodynamics and phase transitions in $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ // Journal of Chemical Thermodynamics. 2021. V.158. 106453. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106453>.

2. A.V. Knyazev, **A.K. Alahmad**, N.V. Somov, S.S. Knyazeva, A.V. Markin. Structural Study of Polymorphism in $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ // Journal of Chemical Crystallography. 2021. V. 51. P.491–496. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00871-0>.

Тезисы конференций:

1. **A.K. Алахмад**, А.В. Князев. Исследование кристаллической структуры и полиморфизма соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ // XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) // г. Нижний Новгород, 23–24 апреля 2020 года. С. 39.

2. А.М. Аль-Карави, А.В. Князев, **A.K.Алахмад**. Координационные уранильные соединения на основе глицина и аланина // XXVIII международная чугаевская конференция по координационной химии. Туапсе. 3-8 октября 2021. С.337.