

Металлорганические координационные полимеры на основе галловой кислоты и катионов Mg, Ca, Eu, Nd

Д.И. Захаров, Е.В. Келасьева

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Обоснование. Металлорганические каркасные полимеры (МОКП) — это материалы с перспективными электрическими, оптоэлектронными и сорбционными свойствами. Они используются в электронике, твердотопливных и солнечных элементах. Координационные полимеры — это уникальный класс материалов, сочетающих в себе многие из перечисленных свойств, обладающих при этом высокой степенью разнообразия и способностью варьировать свойства для достижения их оптимального сочетания.

Цель — синтез и исследование фактических свойств металлорганических координационных полимеров.

Методы. В работе проведен кристаллохимический анализ в программе ToposPro (v 5.2.2.1) [1] для МОКП на основе галловой кислоты и металлов Ca, Mg, Eu, Nd с целью установления топологии и построения натурального тайлинга. Топологический тип определяли с использованием алгоритма ADS [2], с его же помощью рассчитывали натуральный тайлинг. Моделирование физических свойств проводилось в программе VASP, определение упругих констант выполнялось в онлайн-инструменте ELATE: Elastic tensor analysis [3].

Координационные полимеры магния и кальция получали гидротермальными методом, для галлата магния дополнительно применяли другой растворитель — ДМФА. Галлаты лантаноидов получали сольвотермальным методом в среде ДМФА. Подтверждение структуры проводилось рентгенофазовым анализом, сравнивались значения межплоскостных расстояний с литературными данными. Также структура подтвердилась характеристическими частотами карбоксильной и фенильных групп в ИК-области ЭМИ. Мерность структур подтверждали методом ультразвуковой эксфолиации.

Термическую стабильность синтезированных образцов изучали методом термогравиметрии на дериватографе ОД-112 (1976 год).

Результаты. Для МОКП галлатов Ca, Mg были рассчитаны и сравнены модули упругих констант (табл. 1–2). Также была рассчитана ширина запрещенной зоны, которая составила 2,11 эВ для галлата кальция и 2,69 эВ для галлата магния.

Таблица 1. Упругие константы галлата магния

Метод усреднения	B, кБар	E, кБар	G, кБар	ν
Хилл	3043,6	2447,2	895,59	0,36599

Таблица 2. Упругие константы галлата кальция

Метод усреднения	B, кБар	E, кБар	G, кБар	ν
Хилл	3411,7	4187,1	1616,1	0,29545

Галлаты неодима и европия имеют двумерную слоистую топологию 4^2L1 . Галлат кальция имеет уникальную топологию, запись о которой отсутствует в базе данных, галлат магния имеет трехмерную кристаллическую решетку с топологией pth . Для МОКП Mg тайлинг имеет конфигурацию $[4.8^2]+[8^3]$, он построен из двух типов тайлов, тайлинг МОКП Ca имеет вид $3[4^4.8^2]+2[3^2.4^3.6.8^2]$, он также состоит из тайлов двух видов. При исследовании условий синтеза установлено, что для галлатов лантаноидов наиболее эффективным является сольвотермальный синтез в ДМФА, а для галлатов двухвалентных металлов — гидротермальный. Рентгенофазовым анализом подтверждена структура полученных галлатов. ИК-спектроскопическим исследованием установлено, что в координации металла участвуют атомы кислорода карбоксильных и гидроксильных групп. Для галлатов лантаноидов показано разделение их кристаллов на наноразмерные объекты методом ультразвуковой эксфолиации. Термогравиметрический анализ образцов МОКП Ca, Nd и Eu показал, что разложение данных галлатов сопровождается двумя термическими эффектами.

Выводы. Сравнение матриц упругих констант галлатов двухвалентных металлов позволяет сделать вывод о более высокой устойчивости галлата кальция. Определение ширины запрещенной зоны показало наличие полупроводниковых свойств галлата кальция и слабых полупроводниковых свойств галлата магния. Для всех соединений был проведен кристаллохимический анализ. Галлаты кальция, магния успешно кристаллизовались гидротермальным методом из солей сильных кислот, а галлаты лантаноидов сольвотермальным из хлоридов в среде ДМФА. С использованием рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии было доказано образование металлоорганических каркасов. Также было установлено, что галлат Са обладает более высокой термической стабильностью, чем галлаты лантаноидов.

Ключевые слова: МОКП; металлоорганические каркасные полимеры; координационные полимеры; кристаллохимический анализ; металлоорганические координационные полимеры.

Список литературы

1. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. Методы компьютерной кристаллохимии и комплекс программ TOPOS. Учебное пособие. Самара: Самарский университет, 2001. 57 с.
2. Блатов В.А., Прозерпио Д.М. TOPOS. Практическое руководство 1.1.0 2021.
3. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. ELATE: elastic tensor analysis // J Phys Condens Matter. 2016. Vol. 28. ID 275201. doi: 10.1088/0953-8984/28/27/275201

Сведения об авторах:

Денис Иванович Захаров — студент, группа 6, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: di71635iva@gmail.com

Екатерина Васильевна Келасьева — студентка, группа 6, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: kelasyeva@gmail.com

Сведения о научных руководителях:

Ольга Александровна Блатова — кандидат химических наук, доцент; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: olga_blatova@mail.ru

Татьяна Викторовна Судакова — кандидат химических наук, доцент; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: margo_a69@mail.ru