

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 9, 2021

К 90-летию академика Н.Т. Кузнецова

Академик Николай Тимофеевич Кузнецов 1165

Синтез и свойства неорганических соединений

- О синтезе ферроцианидных сорбентов в полисахаридных матрицах
Л. А. Земскова, А. М. Егорин, Э. А. Токарь 1168
- Возможности фиксации молекулярного азота карбонильными кластерами платиновых металлов в низших степенях окисления (обзор)
И. В. Федосеев, В. В. Васекин, А. В. Шевельков 1176
- Получение нанопорошка ZnS и его применение при аддитивном формировании толсто пленочных структур
Н. П. Симоненко, Н. Ш. Кадыров, Т. Л. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1185

Координационные соединения

- Направляемая функциональными группами В–Н-активация полиэдрических гидридов бора комплексами переходных металлов (обзор)
И. Б. Сиваев 1192
- Координационный полимер Va^{2+} с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты: синтез, строение и термические свойства
М. Е. Никифорова, И. А. Луценко, М. А. Кискин, Ю. В. Нелюбина, П. В. Примаков, О. Б. Беккер, А. В. Хорошилов, И. Л. Еременко 1247
- Координационные соединения цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора: классификация соединений в зависимости от силы взаимодействия металл–борный фрагмент, анализ структурных данных (обзор)
С. Е. Короленко, В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 1255
- Синтез и кристаллическая структура металл-органических координационных полимеров на основе Cd(II) и октафторбифенил-4,4'-дикарбоксилата
В. С. Гусаров, А. М. Чеплакова, Д. Г. Самсоненко, А. С. Виноградов, В. П. Федин 1280
- Особенности фиксации аммиака ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в пивалатах
С. Е. Нефедов, И. Л. Еременко 1287
- Новый метод синтеза замещенных N-борилированных дипептидов на основе ацетонитрильного производного клозо-додекаборатного аниона
А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, И. Н. Ключин, А. Ю. Быков, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 1297

Теоретическая неорганическая химия

- Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах
В. Л. Столярова, В. А. Ворожцов 1303

Неорганические материалы и наноматериалы

- Модификация УНТС состава HfB_2 –30% SiC графеном (1 об. %) и ее влияние на поведение в сверхзвуковом потоке воздуха
Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. Ф. Колесников, А. В. Чаплыгин, А. С. Лысенков, И. А. Нагорнов, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов 1314

Перьявая плоттерная печать тонких пленок MnO_x с использованием алкоксоацетилацетоната марганца <i>Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Ф. Ю. Горобиов, В. М. Пожарницкая, Е. П. Симоненко, О. В. Глумов, Н. А. Мельникова, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов</i>	1326
Синтез и хеморезистивные газочувствительные свойства высокодисперсного Nb_2O_5 , допированного титаном <i>А. С. Мокрушин, Н. П. Симоненко, Т. Л. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов</i>	1336
Синтез минералоподобной керамики $SrWO_4$ со структурой шеелита и радиоизотопного изделия на ее основе <i>Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, И. Ю. Буравлев, А. С. Портнягин, С. А. Азон, Д. Х. Шлык, А. А. Буравлева, Ю. А. Паротькина, В. А. Непомнющая, З. Э. Корнакова, А. В. Гридасов, И. Г. Тананаев, В. И. Сергиенко</i>	1346
Наноструктурированные пленки ZnO , полученные методом AACVD, с повышенной чувствительностью к CO <i>А. С. Мокрушин, Ю. М. Горбань, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов</i>	1360

АКАДЕМИК НИКОЛАЙ ТИМОФЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВ

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

DOI: 10.31857/S0044457X21090051



Академик Н.Т. Кузнецов – один из ведущих ученых-химиков, организатор и руководитель большой научной школы в области неорганической химии (в особенности координационной химии и химии гидридов), физикохимии и технологии неорганических материалов, автор 9 монографий, ряда учебников, учебных пособий, справочников, около 40 патентов и более 1100 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

Н.Т. Кузнецов в 1954 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. После окончания МГУ он в течение трех лет работал на предприятии Средмаша. С 1957 г. многолетняя научная и научно-организационная деятельность Н.Т. Кузнецова в основном связана с Институтом общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова АН СССР и РАН, где он прошел путь от аспиранта до директора Института.

Широко известны его фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования кластерных борводородных структур, в которых впервые в неорганической химии установлено и экспериментально доказано наличие пространственной (трехмерной) ароматичности; открыт и изучен принципиально новый класс кластеров бора – сверхэлектрондефицитных борводородных полиэдрических структур $B_nH_{n+1}^-$ ($n = 6–12$) [1–4].

Н.Т. Кузнецову принадлежит большая роль в развитии координационной химии борводородных кластерных структур $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6–12$) – установлено, что электрондефицитные кластерные анионы $B_nH_n^{2-}$ могут выступать в роли лигандов в комплексах переходных и непереходных элементов [5–10].

Н.Т. Кузнецовым с сотрудниками внесен большой вклад в химию, физикохимию и технологию гидридных фаз переходных металлов, сплавов и интерметаллических соединений [11–13], разработана модель количественного расчета термодинамических параметров многокомпонентных систем, позволяющая прогнозировать направленный синтез гидридных фаз с комплексом требуемых свойств; получено большое количество новых гидридов, в том числе с рекордным объемным содержанием водорода и гидридных фаз для обратимых аккумуляторов водорода.

Под его руководством выполнен большой цикл фундаментальных и прикладных исследований по созданию перспективных лазерных материалов на основе фосфатных стеклообразных сред, керамических ВТСП-материалов, материалов для микроэлектроники и химических газовых сенсоров [14–18].

В последние годы Н.Т. Кузнецовым и сотрудниками активно и успешно развиваются фундаментальные и прикладные работы в области химии и технологии высокотемпературных оксидных [19–21] и бескислородных керамических материалов [22–24], в том числе керамоматричных композитов в высокодисперсном и нанокри-

сталлическом состоянии, обладающих рекордными термостабильностью и химической устойчивостью в жестких условиях эксплуатации авиакосмической техники, в том числе в условиях гиперзвука [25, 26].

Характерной особенностью научной деятельности академика Н.Т. Кузнецова является тесная связь фундаментальных исследований с решением важных практических задач, касается ли это химии бороводородных структур (разработка препаратов для бор-нейтрозахватной терапии рака [27–29]), химии и физикохимии лазерных материалов (разработка твердотельных лазеров) или высокотемпературной керамики (создание перспективных керамоматричных композитов). Все эти направления развивались и развиваются в тесном сотрудничестве с рядом академических и отраслевых институтов и вузов. С 1980 г. он возглавляет организованную им лабораторию в ИОНХ; в 1987 г. избран чл.-корр. АН СССР, в 1994 г. — академиком.

Много сил и времени Н.Т. Кузнецов посвящает подготовке кадров для отечественной науки и образования. Под его руководством защищено 10 докторских и около 40 кандидатских диссертаций.

В течение длительного времени (1987–2005 гг.) Н.Т. Кузнецов возглавлял Экспертный совет ВАК СССР и ВАК России по неорганической химии и много сделал для укрепления авторитета этой организации; в 1981–1986 гг. он возглавлял кафедру общей и физической химии Московского института химического машиностроения, в 1988–2001 гг. заведовал кафедрой неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, являлся профессором факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Н.Т. Кузнецов — заслуженный профессор Московского университета, почетный профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова; почетный доктор Ростовского университета; почетный доктор “*Nonogis Causa*” Генуэзского университета (Италия); почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Академик Н.Т. Кузнецов вел и ведет активную научно-организационную работу. В 1975–1989 гг. он был ученым секретарем и заместителем академика-секретаря Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР, председателем Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН. Он является членом бюро ОХНМ РАН, председателем Научного совета РАН по неорганической химии, главным редактором “Журнала неорганической химии”, председателем Экспертной комиссии РАН по золотой медали им. Н.С. Курнакова, членом

Экспертных комиссий РАН по золотой медали им. Н.Н. Семенова и премии им. Л.А. Чугаева.

Активная научная, научно-организационная и педагогическая деятельность академика Н.Т. Кузнецова отмечена высокими государственными и ведомственными наградами: Государственной премией РФ по науке и технике; премией Правительства Российской Федерации в области науки и техники; премией Президента Российской Федерации в области образования; премией им. Л.А. Чугаева РАН; Золотой медалью им. Н.С. Курнакова РАН, орденами Почета и Дружбы, премией губернатора Самарской области и др.

Редакционная коллегия и редакция “Журнала неорганической химии” искренне поздравляют Николая Тимофеевича с 90-летним юбилеем и желают доброго здоровья, воплощения новых замыслов и дальнейших научных достижений!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А.* // Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009.
2. *Ionov S., Kuznetsov N., Sevast'yanov D.* // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. № 10. P. 689.
3. *Ionov S., Kuznetsov N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2000. V. 26. № 5. P. 325.
4. *Kuznetsov N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. P. S68.
5. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
6. *Avdeeva V., Malinina E., Sivaev I. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
7. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Polyhedron. 2016. V. 105. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.11.049>
8. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikhherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01018H>
9. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* // Polyhedron 2017. V. 127. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015>
10. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al.* // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819. <https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
11. *Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T.* // J. Less Common. Met. 1988. V. 144. № 1. P. 23. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90345-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90345-1)
12. *Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T.* // J. Less Common. Met. 1985. V. 105. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90409-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90409-6)
13. *Shilov A.L., Kuznetsov N.T.* // J. Less Common. Met. 1989. V. 152. № 2. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90095-7)

14. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
15. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
16. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
17. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
18. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
19. Ketsko V.A., Beresnev E.N., Kop'eva M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 3. P. 427.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610030216>
20. Nipan G.D., Ketsko V.A., Stognij A.I. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 4. P. 429.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510040199>
21. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2348.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.319>
22. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
23. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 2. P. 733.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8633-1>
24. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748.
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
25. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
26. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
27. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 1362.
<https://doi.org/10.1023/A:1020942418765>
28. Zhdanov A.P., Lisovsky M. V., Goeva L.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 8. P. 1694.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9>
29. Yaprntsev A.D., Bykov A.Y., Baranchikov A.E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3421.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.722+577.114

О СИНТЕЗЕ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ
В ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦАХ

© 2021 г. Л. А. Земскова^а, *, А. М. Егорин^а, Э. А. Токарь^а

^аИнститут химии Дальневосточного отделения РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Систематизированы и обобщены данные, связанные с получением ферроцианидов переходных металлов – высокоселективных по отношению к цезию соединений – в полисахаридных матрицах (целлюлоза, хитин, хитозан). На основании данных электронной микроскопии установлено, что распределение сорбционно-активного компонента (ферроцианида никеля) в хитозановой матрице достаточно равномерное. Рассчитанные размеры кристаллитов, по данным рентгенофазового анализа, существенно выше для хитозанферроцианидного сорбента Zn–K, чем для хитозан-ферроцианидных сорбентов Ni–K и Cu–K. Проведен сравнительный анализ сорбционных свойств и устойчивости хитозанферроцианидных сорбентов Zn–K, Ni–K, Cu–K и сорбента марки Термоксид-35 при извлечении цезия из щелочных минерализованных растворов и морской воды.

Ключевые слова: ферроцианиды переходных металлов, полисахариды, хитозан, сорбенты

DOI: 10.31857/S0044457X21090178

ВВЕДЕНИЕ

Для очистки водных сред от радиоактивного цезия предложен ряд неорганических ионообменников, среди которых наиболее эффективны ферроцианиды (ФОЦ) переходных металлов. Однако использование порошков ферроцианидов в качестве сорбентов затруднительно, поскольку осадки ФОЦ легко пептизируются, а колонки, заполненные ими, имеют большое гидравлическое сопротивление. Использование подходящего носителя позволяет достичь большой механической прочности материала при малом гидравлическом сопротивлении, сохраняя при этом достаточно высокий коэффициент разделения [1].

Для синтеза композитных сорбентов используют как неорганические матрицы, так и полимеры (в качестве связующих), в том числе ионообменные смолы и природные биополимеры. Наиболее интересным неорганическим сорбентом является гранулированный ферроцианидный сорбент, получивший торговую марку Термоксид-35. Активным компонентом сорбента является ферроцианид никеля, который нанесен сорбционно-осадительным методом на устойчивый в щелочной среде гранулированный носитель – гидроксид циркония (ГЦ). Для этого гель-сферы ГЦ обрабатывают раствором сульфата никеля, а затем проводят осадительную обработку раство-

ром ферроцианида калия с образованием в порах носителя микрокристаллов ферроцианида никеля [2, 3].

Примером композитного сорбента на основе органической матрицы (природного биополимера) является хитинсодержащий материал Микотон-Сs, полученный из высших грибов путем модификации хитин-меланин глюканового комплекса смешанным ФОЦ Cu–K, который осаждался на поверхности хитина в виде мелкокристаллического осадка [4]. К такому же типу материала можно отнести хитиновый сорбент Хизит-03 (в том числе в смеси с органическим связующим перхлорвинилом), полученный из панциря ракообразных, модифицированный ферроцианидом Cu–K [5].

В настоящее время наибольший фундаментальный и практический интерес представляет формирование наночастиц непосредственно в полимерных матрицах [6–9]. С этой точки зрения актуально исследование роста ферроцианидов в фиксирующих матрицах типа ПАН [10–12] или ионообменных смолах [13–18] и природных биополимерах. В связи с использованием последних определенный интерес представляет синтез ФОЦ в желатиновой матрице [19, 20].

Цель настоящей работы – получение и исследование сорбционных композиционных матери-

алов на основе ферроцианидов переходных металлов путем их формирования в полисахаридной матрице, в частности, в природном биополимере хитозане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО “Восток-Бор” (ТУ 9289-092-00472124-99). Термоксид-35 – сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля на неорганическом носителе – гидроксиде циркония (содержание сорбционно-активного компонента 32–36 мас. %) – производства ЗАО “Термоксид” (ТУ 6200-305-12342266–98).

Хлорид никеля(II) (NiCl_2), сульфат меди(II) пятиводный ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), хлорид цинка(II) (ZnCl_2), ферроцианид калия трехводный ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гидроксид натрия (NaOH) квалификации “х. ч.” были приобретены в фирме “НеваРеактив” и использованы без дополнительной очистки.

Композитные хитозанферроцианидные сорбенты (ХФС) получали путем введения в кислый раствор хитозана раствора соли переходного металла никеля(II) и последующего диспергирования полученной смеси в щелочной раствор ферроцианида калия либо, наоборот, щелочной раствор ферроцианида калия диспергировали в кислый раствор хитозана, содержащего соль никеля(II). Содержание сорбционно-активного компонента – ферроцианида переходного металла – в хитозанферроцианидных сорбентах составляет 60–80 мас. % [21].

Сорбционно-селективные характеристики ХФС в статических условиях оценивали с использованием реальной морской воды, предварительно помеченной радионуклидом ^{137}Cs , при перемешивании в течение 24 ч. Соотношение объема морской воды к массе воздушно-сухой навески сорбента составляло 1000 мл/г. Морскую воду отделяли от сорбента на фильтре марки “синяя лента”, после чего определяли остаточную активность ^{137}Cs . Десорбцию ^{137}Cs проводили в статических условиях с применением раствора NH_4NO_3 с концентрацией 5 моль/л и объемом 50 мл ($\text{pH } 4.5 \pm 0.5$), длительность десорбции составляла 24 ч. Предварительное замещение NH_4^+ на Na^+ позволяет повысить эффективность извлечения радионуклида, поэтому раствор NH_4NO_3 , содержащий десорбированный ^{137}Cs , нагревали до 70–80°C и постепенно, небольшими навесками, вносили сухой NaOH до прекращения выделения NH_3 по реакции: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Значение pH обработанного элюата составляло 8–9.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 Advance с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Рентгенограммы образцов записывали в диапазоне углов 2θ 3°–85° с шагом 0.02° при счете в точке 0.6 с.

Морфологию и распределение элементов в ХФС Ni–K определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом. СЭМ-наблюдение проводили с помощью микроскопа Lyra3 XMN (Tescan), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором AZtec Energy Dispersive X-ray, автоматизированным детектором X-Max80detector (Oxford Instruments, Великобритания).

Содержание ^{137}Cs определяли прямым радиометрическим методом с помощью гамма-радиометра РКГ-АТ1320 с детектором NaI (Тl) 63 × 63 мм (НПП Атомтех, Беларусь).

Размер частиц в композитах определяли по данным XRD с использованием уравнения Шеррера:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}, \quad (1)$$

где $\beta_{1/2}$ – уширение линии в радианах, θ – угол Брэгга, λ – длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha$, 1.5406 Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существует ряд известных работ, связанных с получением композиционных сорбентов, в которых в качестве подходящего носителя используют полисахаридные матрицы. В частности, целлюлозно-неорганические сорбенты АНФЕЖ получены путем иммобилизации смешанного ферроцианида Fe–K на поверхность гранул целлюлозы – наиболее распространенного растительного полисахарида [22, 23].

Однако проблема устойчивости целлюлозно-ферроцианидных сорбентов радикально может быть решена путем получения одностадийным методом целлюлозного волокна, объемно наполненного ФОЦ цинка и меди, когда формирование волокна и образование в его объеме ферроцианида переходного металла происходят одновременно [24, 25]. Один из способов синтеза состоит в том, что ферроцианид щелочного металла вводят в щелочной раствор целлюлозы, а тяжелого металла – в кислотную ванну, в которой происходит формирование волокна. Диффузия компонентов приводит одновременно к процессом регенерации целлюлозы к образованию фазы ферроцианида в объеме волокна. В работе [24] исследован волокнистый сорбент, содержащий ФОЦ цинка, который отличается простотой получения по сравнению с другими ФОЦ, так как

именно сульфат цинка является обычным компонентом осадительной ванны, используемой при формировании вискозного волокна. Тот же принцип положен в основу получения целлюлозного волокна, объемно наполненного ФОЦ меди. Ферроцианид щелочного металла вносят в прядильный раствор медно-аммиачного комплекса целлюлозы, и в процессе формирования волокна образуется фаза ФОЦ меди [24]. Сорбенты были испытаны для дезактивации загрязненных вод и в процессе очистки молока от цезия.

Другим полисахаридом, который был использован для иммобилизации ферроцианидов переходных металлов, является хитин [26–28]. Несмотря на близость химического строения, он значительно превосходит целлюлозу по прочности и химической стойкости.

Иммобилизацию ФОЦ переходных металлов (Fe, Ni, Zn, Co, Cu) осуществляют при помощи производного хитина – хитозана, растворимого в кислых растворах, что позволяет применять растворные методы. Предварительно полученную по реакции двух прекурсоров (ФОЦ калия и сульфата переходного металла) суспензию вносят в раствор хитозана, затем из смеси хитозан/стабилизированная суспензия формируют гранулы в бане из жидкого азота [27] либо пену [28]. Перевод гранул или пены в хитин осуществляют реакетилированием аминогрупп хитозана.

Хитозан – полусинтетический продукт, который получают в результате деацетилирования хитина в щелочных условиях (концентрированным NaOH) или ферментативного гидролиза. Он является матрицей для иммобилизации неорганических компонентов [9, 29], в том числе ферроцианидов переходных металлов, так как обладает для этого необходимыми свойствами. Помимо низкой цены, прекрасных адсорбционных характеристик, а также биосовместимости, хитозан отличается способностью к модификации с возможностью получения новых материалов. С помощью физической модификации путем конверсии хитозанового порошка в гель (гранулы, мембраны, пленки и т.п.) или наночастицы можно увеличить его пористость, площадь поверхности, уменьшить его кристалличность и улучшить набухаемость и диффузионные свойства.

Химическая модификация может изменить подвижность (гибкость) и химическую стабильность хитозана (его производных) и уменьшить его растворимость в кислых средах. Химическая модификация включает прививку дополнительных групп или сшивку цепей полимера, которая осуществляется на функциональных группах, главным образом аминогруппах. Сшивка цепей полимера может быть выполнена методом гелирования с участием в качестве гелирующих аген-

тов многозарядных ионов, в том числе ферроцианид- и феррицианид-ионов [30].

В литературе упоминается об использовании хитозановой смолы – сферогранулированных гранул из хитозана – для получения композитного ионообменника, состоящего из гексацианоферрата Cu–K, внедренного в матрицу хитозановой смолы [31, 32]. В этом случае предварительно проводят конверсию порошка хитозана в монодисперсные сферы, обладающие аморфизованной структурой вследствие переосаждения хитозана и повышенной сорбционной активностью по отношению к Cu(II). Гранулы насыщают медью и затем помещают в раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ с получением в фазе смолы смешанного ферроцианида $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ [31].

В данной работе сорбенты получали в результате одновременного формирования ФОЦ переходного металла и осаждения хитозана в форме полиоснования. Для этого в кислый раствор хитозана вводили раствор соли переходного металла и диспергировали полученную смесь в щелочной раствор ФОЦ калия либо, наоборот, щелочной раствор ФОЦ калия добавляли в кислый раствор хитозана, содержащий хлорид никеля(II). Объемный осадок композитного материала фильтровали и сушили на воздухе при температуре $100^\circ C$ с получением ксерогеля, содержащего ФОЦ переходного металла [21].

Поскольку образование неорганических компонентов в геле происходит с разной скоростью и, кроме того, осаждение хитозана (его щелочная коагуляция) и формирование комплексов идут в условиях, когда один компонент добавляется в избытке к другому, важно оценить, насколько равномерно идет формирование композиционного материала. СЭМ-изображения и карты распределения элементов, в том числе адсорбированного цезия, на поверхности частицы ХФС Ni–K (сорбент получен при мольном соотношении $Ni^{2+} : [Fe(CN)_6]^{4-} = 3 : 1$) приведены на рис. 1. Следует отметить некоторую неоднородность в распределении элементов никеля, железа и кислорода. Такая неоднородность может быть обусловлена несколькими причинами, в том числе вероятным образованием гидроксида никеля.

Известно, что хитозан не сорбирует ионы щелочных металлов, следовательно, активным компонентом композитных сорбентов являются ФОЦ переходных металлов. К настоящему времени их ионообменные свойства, химическая и радиационная устойчивость достаточно хорошо изучены [33–37]. ФОЦ имеют цеолитную природу, и обменные катионы удерживаются в каналах или ячейках их кристаллической решетки за счет дисперсионных взаимодействий, имеющих неспецифический характер [34, 36]. Так, ФОЦ при несоответствии своей кристаллической структу-

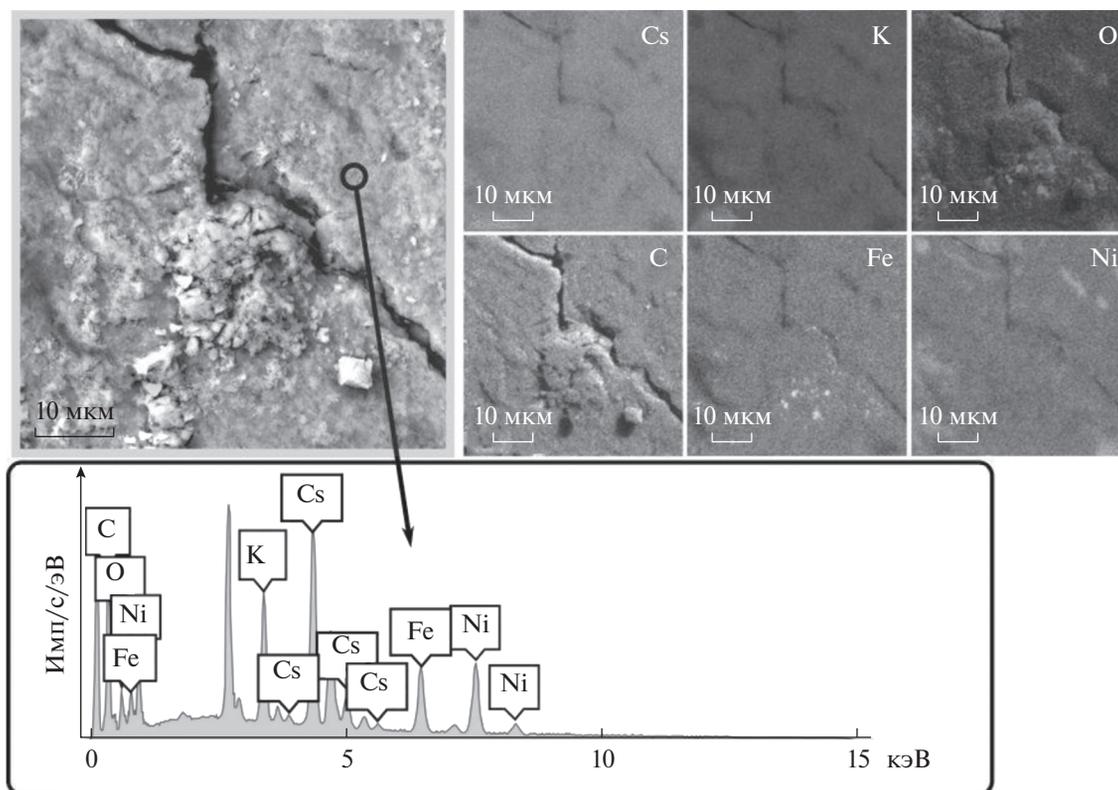


Рис. 1. СЭМ-изображения во вторичных электронах поверхности композитного материала – ХФС Ni–К после сорбции Cs, энергодисперсионный спектр выделенного участка поверхности и карты распределения элементов для C, O, K, Fe, Ni и Cs.

ры обменным катионам или почти не сорбирует их, или проявляет тенденцию к перестройке решетки в соответствии с требованиями поглощаемого катиона. В то же время у некоторых ФОЦ появляется способность сорбировать как небольшие по размерам ионы Na^+ , так и крупные ионы Cs^+ и сохранять при этом почти без изменений кристаллическую решетку. В качестве примеров в работе [34] приведены ФОЦ Ni–К и ФОЦ Zn–К. Поскольку ионы Na^+ и Cs^+ различаются по величине эффективного радиуса более чем в 1.5 раза, предполагается, что удерживание в ячейках по существу одной и той же кристаллической решетки становится возможным вследствие участия при взаимодействии между обмениваемыми катионами и каркасом решетки молекул воды. У ФОЦ Ni–К и ФОЦ Cu–К, по-видимому, существует оптимальное соответствие размеров ячеек и ионов тяжелых щелочных металлов [34]. По этой причине для модификации хитин- и хитозансодержащих материалов выбраны ФОЦ переходных металлов (Ni, Cu, Zn, Co). В составе ФОЦ, иммобилизованных в пористый хитин, входят молекулы воды [27, 28].

Ионообменная емкость ФОЦ зависит от многих причин: от природы тяжелого металла, усло-

вий приготовления (прежде всего от соотношения реагирующих компонентов) и дальнейшей обработки полученных осадков. Немаловажное значение имеют условия применения и кислотность среды [1].

Рентгенограммы полученных хитозанферроцианидных сорбентов Ni–К, Cu–К и Zn–К приведены на рис. 2. С учетом данных химического анализа установлено, что в составе Ni-содержащего хитозанового сорбента могут присутствовать два соединения: смешанный ФОЦ $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и простой – $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Состав ферроцианидов переходных металлов, входящих в хитозанферроцианидные сорбенты, был установлен нами ранее в работах [38, 39] в сопоставлении с составом порошков чистых ферроцианидов переходных металлов.

Наличие узких рефлексов на рентгенограмме ФОЦ Zn–К указывает на кристаллизацию в хитозане соли $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [40], близкой по структуре к цинковому комплексу, установленному в работе [27].

На основании данных РФА определены размеры областей когерентного рассеяния (далее размеры кристаллитов), значения которых приведены в табл. 1.

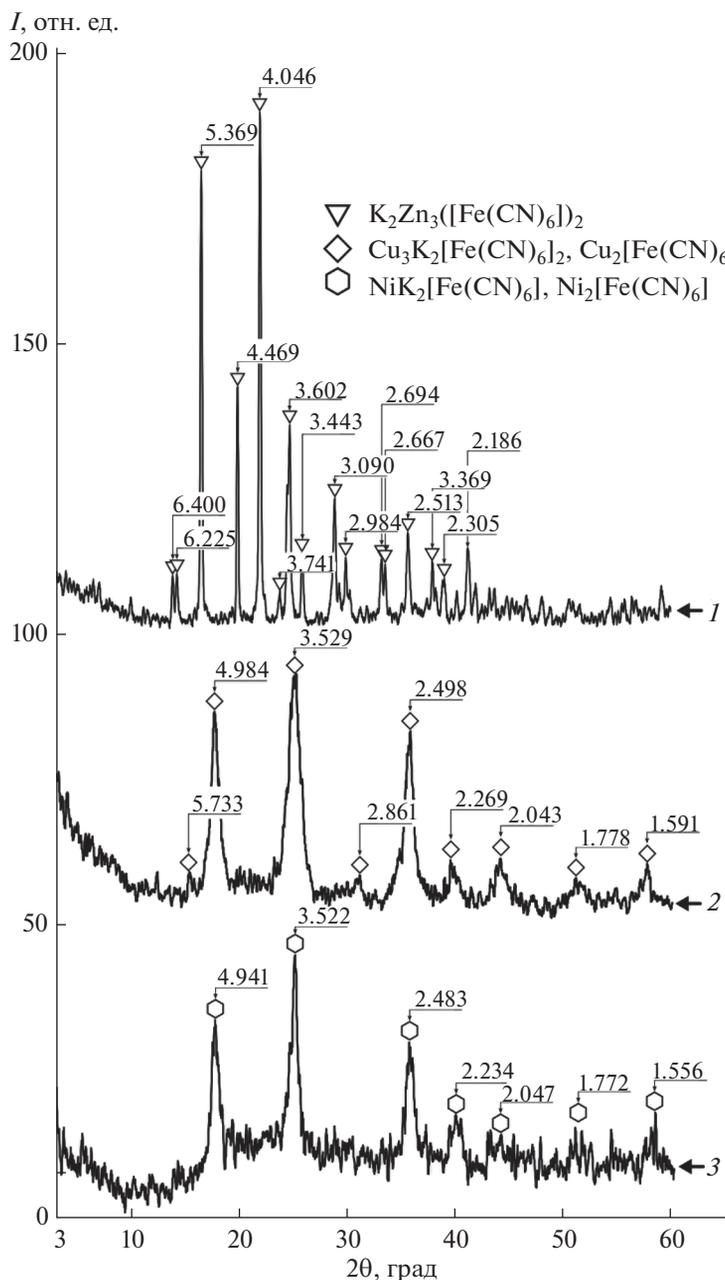


Рис. 2. Дифрактограммы композитных сорбентов: 1 – ХФС Zn–К, 2 – ХФС Ni–К, 3 – ХФС Cu–К, сорбенты получены при мольном соотношении $M^{2+} : [Fe(CN)_6]^{4-} = 3 : 1$.

Полученные сорбенты были испытаны для извлечения ^{137}Cs из минерализованных щелочных сред [38, 39, 41] и морской воды [40]. Несмотря на устойчивость хитозана в щелочной среде, устойчивость композиционных хитозанферроцианидных сорбентов определяется природой металла, входящего в ФОЦ. В минерализованных щелочных средах ФОЦ никеля в хитозановой матрице (ХФС Ni–К) устойчивы до pH 13, тогда как ФОЦ меди разрушаются с повышением pH > 11 [38, 39].

С использованием ХФС Ni–К и ХФС Zn–К, обладающих разной способностью к концентрированию цезия и регенерации сорбента, была разработана двухстадийная схема концентрирования цезия из морской воды [40, 42]. Как следует из приведенных в табл. 2 данных, ХФС Zn–К менее эффективен, чем ХФС Cu–К и ХФС Ni–К, так как имеет наименьший коэффициент распределения (K_r) по отношению к цезию в морской воде. Однако он обладает способностью к регене-

Таблица 1. Размеры кристаллитов, оцененные на основании данных РФА

Сорбент	Угол 2θ, град	Размер кристаллитов, нм
ХФС Zn–К	13.7	32.73
	16.4	36.48
	19.7	41.22
	21.8	36.77
ХФС Ni–К	17.8	8.05
	25.4	7.40
ХФС Cu–К	17.9	6.17
	25.2	8.69

Таблица 2. Сорбционно-селективные характеристики хитозанферроцианидных сорбентов в морской воде и их регенерация

Параметр	ХФС Zn–К	ХФС Cu–К	ХФС Ni–К
Адсорбция ¹³⁷ Cs, %	88.7	99.4	99.8
$K_p \times 10^{-3}$, мл/г	8	155	501
Десорбция ¹³⁷ Cs, %	98.2	63.7*	8.1
		49.3	
		28.8	

* Сорбент три раза последовательно приводили в контакт с 5 М NH₄NO₃.

рации, десорбция цезия нитратом аммония происходит практически полностью.

Поэтому в предложенной схеме удаление цезия на первой ступени осуществляют сорбентом ХФС Zn–К, с него цезий десорбируют нитратом аммония, затем подщелачивают раствор и из щелочного элюата извлекают цезий наиболее устойчивым в щелочной среде ХФС Ni–К (табл. 3). Такая двухступенчатая схема позволяет достичь более высокой степени сжатия загрязненных отходов, чем при одноступенчатом извлечении цезия сорбентом ХФС Ni–К. При этом сорбент ХФС Ni–К проявляет неплохие характеристики в щелочном элюате даже по сравнению с сорбентом Термоксид-35 (табл. 3).

Таблица 3. Сорбция ¹³⁷Cs из элюата ферроцианидными сорбентами

Параметр	Исходный элюат	Элюат после добавления NaOH	
		Термоксид-35	ХФС Ni–К
Сорбент	ХФС Ni–К		
V/m , мл/г	100	1000	1000 100
Адсорбция, %	96.8	94.8	99.6 99.9
$K_p \times 10^{-3}$, мл/г	3	0.9	14 157

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совершенствовании технологий очистки воды и разнообразных стоков, включая радиоактивные, от загрязняющих веществ отмечается тенденция к использованию нанопорошков в качестве сорбентов. Для создания новых поколений сорбентов прибегают к получению композиционных сорбционных материалов, в которых ультрадисперсные частицы (наночастицы) включены в матрицу “хозяина”. Это позволяет преодолеть трудности, препятствующие внедрению нанопорошков в технологии водоочистки, а именно: склонность частиц к агломерации, сложность отделения наноразмерных частиц от растворов, вероятность попадания наночастиц в окружающую среду с риском воздействия на живые организмы.

Использование порошков ферроцианидов в качестве сорбентов осложняется дополнительно тем, что они склонны к пептизации, не отличаются особенной устойчивостью, разрушаются и растворяются в очищаемых растворах. “Наполнение” ионообменных смол ферроцианидами переходных металлов – правильный подход к созданию сорбционных композитов. Однако смолы дороги, при формировании нужного состава ФОЦ трудно контролировать соотношения реагирующих фаз. Следование принципам “зеленой химии” предполагает замену устаревших и экологически “недружественных” полимеров на получаемые из возобновляемого природного сырья биополимеры: хитин, получаемый из него хитозан, производные целлюлозы [43]. Привлекательность методики синтеза ФОЦ в хитозане заключается не только в ее простоте, но и в возможности подстроить свойства конечного продукта под требования его конечного применения. Это возможно путем последующей химической модификации хитозана в составе композита или его термической обработки (нагрев, вымораживание и пр.). Как следует из рассмотренных литературных и собственных данных, проблема создания дешевых, стабильных композитов с высокодисперсными частицами ФОЦ может быть решена с использованием полисахаридов.

БАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за электронно-микроскопические исследования руководителю лабо-

ратории микро- и наноисследований Дальневосточного геологического института ДВО РАН вед. н.с. к. г.-м. н. В.В. Иванову.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии ДВО РАН по теме 0205-20210002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
2. *Шарыгин Л.М., Боровкова О.Л., Калягина М.Л., Муромский А.Ю.* // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 1. С. 58. [*Sharygin L.M., Borovkova O.L., Kalyagina M.L., Muromskiy A.Y.* // Radiochemistry. 2013. V. 55. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1134/S1066362213010177>]
3. *Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л.* // Сорбц. хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. С. 965.
4. *Косьяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г., Горовой Л.Ф.* Получение, свойства и применение модификаций сорбента Микотон // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 356. [*Kosyakov V.N., Veleshko I.E., Yakovlev N.G., Gorovoi L.F.* // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 4. P. 385. <https://doi.org/10.1023/B:RACH.0000039117.10307.d0>]
5. *Селиверстов А.Ф.* Сорбция хитином, хитозаном и хитинсодержащими материалами радиоактивных элементов из водных растворов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2004.
6. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные наноконструкты. М.: Наука, 2015. 494 с.
7. *Zhang Y., Wu B., Xu H. et al.* // NanoImpact. 2016. V. 3–4. P. 22. <https://doi.org/http://10.1016/j.impact.2016.09.004>
8. *Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta K.* // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. P. 715. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0715-2>
9. *Zhang L., Zeng Y., Cheng Z.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 214. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>
10. *Šebesta F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. V. 220. P. 77. <https://doi.org/10.1007/bf02035352>
11. *Someda H.H., ElZahhar A.A., Shehata M.K., El-Naggar H.A.* // Sep. Purif. Technol. 2002. V. 29. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\[02\]00018-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866[02]00018-7)
12. *Nilchi A.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65. P. 482. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.12.003>
13. *Watari K., Imai K., Izawa M.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1967. V. 4. P. 190. <https://doi.org/10.1080/18811248.1967.9732723>
14. *Watari K., Imai K., Ohmoto Y. et al.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. V. 25. P. 495. <https://doi.org/10.1080/18811248.1988.9733618>
15. *Копырин А.А., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 236.
16. *Копырин А.А., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др.* // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 3. С. 239.
17. *Копырин А.А., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др.* // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 1. С. 78.
18. *Valsala T.P., Roy S.C., Shah J.G. et al.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 1148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.019>
19. *Михайлов О.В.* Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М.: Научный мир, 2004. 236 с.
20. *Михайлов О.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 1. С. 8.
21. *Земскова Л.А., Егорин А.М., Сергиенко В.И.* Способ получения композитных сорбентов, селективных к радионуклидам цезия. Пат. 2618705 РФ. № 2015140794; заявл. 24.09.2015; опубл. 11.05.2017 // БИ № 17.
22. *Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. и др.* // Сорбц. хроматогр. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 739.
23. *Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. и др.* // Сорбц. хроматогр. процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 783.
24. *Стрелко В.В., Яценко В.В., Марданенко В.К. и др.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 8. С. 1295.
25. *Тингаева Е.А., Глушанкова И.С., Зильберман М.В., Милютин В.В.* // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 9. С. 1456.
26. *Vincent T., Vincent C., Guibal E.* // Molecules. 2015. V. 20. P. 20582. <https://doi.org/10.3390/molecules201119718>
27. *Vincent T., Vincent C., Barré Y. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 10007. <https://doi.org/10.1039/c4ta01128g>
28. *Vincent C., Hertz A., Vincent T. et al.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.087>
29. *Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B.* // Int. J. Biol. Macromol. 2013. V. 59. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043>
30. *Racoviță Ș., Vasiliu S., Popa M., Luca C.* // Rev. Roum. Chim. 2009. V. 54. № 9. P. 709.
31. *Румянцева Е.В., Велешко А.Н., Кулюхин С.А. и др.* // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 5. С. 434.
32. *Велешко И.Е., Велешко А.Н., Румянцева Е.В.* Способ получения хитозансодержащего сорбента. Пат. 2430777 РФ. № 2010111261/05; заявл. 25.03.2010; опубл. 10.10.2011 // Б.И. № 28.
33. *Вольхин В.В., Кошечева Е.А.* // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 6. С. 914.
34. *Вольхин В.В., Шульга Е.А., Зильберман М.В.* // Неорган. материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 77.
35. *Вольхин В.В.* // Неорган. материалы. 1979. Т. 16. № 6. С. 1086.
36. *Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 1. С. 54.

37. Haas P.A. // Sep. Sci. Technol. 1993. V. 28. № 17–18. P. 2479.
<https://doi.org/10.1080/01496399308017493>
38. Егорин А.М., Диденко Н.А., Кайдалова Т.А., Земскова Л.А. // Радиохимия. 2014. Т. 6. № 3. С. 234. [Egorin A.M., Didenko N.A., Kaidalova T.A., Zemskova L.A. // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 3. P. 275. <https://doi.org/10.1134/S1066362214030096>]
39. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. P. 459. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s10971-019-05019-x>
40. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. et al. // Sep. Sci. Technol. 2017. V. 52. P. 1983. <https://doi.org/http://10.1080/01496395.2017.1321669>
41. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. // Radiochim. Acta. 2016. V. 104. № 9. P. 657. <https://doi.org/http://10.1515/ract-2015-2536>.
42. Егорин А.М., Токарь Э.А., Земскова Л.А. и др. Способ извлечения радионуклидов цезия из водных растворов. Пат. 2658292 РФ, заявл. 27.06.2017; опубл. 20.06.2018 // Б.И. № 17.
43. Кустов Л.М., Белецкая И.П. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 3.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

ВОЗМОЖНОСТИ ФИКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА
КАРБОНИЛЬНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
В НИЗШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. В. Федосеев^{а, *}, В. В. Васекин^а, А. В. Шевельков^{б, *}

^аАкционерное общество “Научно-производственный комплекс “Суперметалл” им. Е.И. Рывина”,
Озерковская наб., 22/24, корп. 2, Москва, 115184 Россия

^бХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: prof.igor.fedoseev@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 07.04.2021 г.

Вниманию читателей предлагается миниобзор, в котором представлены результаты, показывающие возможность фиксации молекулярного азота карбонильными кластерными соединениями платиновых металлов при комнатной температуре и атмосферном давлении с получением аммиака или его производных. Хотя основное внимание уделено процессам с участием производных платины и палладия, показано, что процесс фиксации молекулярного азота характерен для всех платиновых металлов, кроме осмия.

Ключевые слова: карбонилы, платиновые металлы, фиксация азота

DOI: 10.31857/S0044457X21090026

ВВЕДЕНИЕ

Термин “фиксация азота” фигурирует в химической литературе уже несколько десятилетий. Его определение дано академиком А.Е. Шиловым: “под фиксацией азота мы понимаем процесс, связанный с полным или частичным разрывом связи $N\equiv N$. Этот процесс может быть окислением или восстановлением азота в зависимости от того, больше или меньше, чем у азота, электроотрица-

тельность атомов, образующих с ним связь. ... Однако большинство известных в настоящее время реакций с азотом, которые происходят, можно назвать восстановительными” [1].

Фиксация азота может быть как единичным актом, так и процессом, который можно представить схемой 1, детали которой могут различаться, например, в циклах Чатта и Шрока [2]:

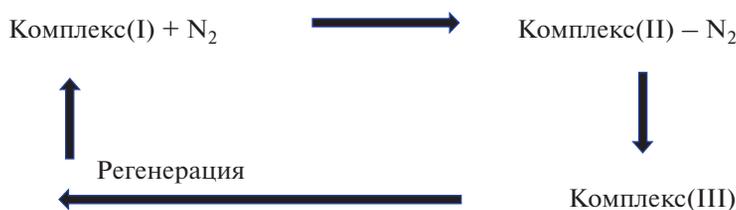


Схема 1.

Единичный акт фиксации азота заканчивается образованием его соединения с той или иной величиной формального заряда атома N и комплекса(III). Для протекания процесса фиксации N₂ необходима регенерация комплекса(III) в исходное соединение – комплекс(I), т.е. протекание каталитического процесса. В обоих случаях для фиксации

азота должны быть выполнены два условия: необходимое – образование комплекса, содержащего N₂-лиганд, и достаточное – возможность у комплекса с N₂-лигандом к восстановительному или окислительному действию по отношению к N₂-лиганду.

Первое сообщение о возможности связывания молекулярного азота в мягких условиях было сделано отечественными химиками в 1964 г. [3], а в 1965 г. был впервые получен комплекс, содержащий N_2 -лиганд [4].

Эти сообщения вызвали большой интерес международного химического сообщества, и исследования в этом направлении начали интенсивно проводиться как в нашей стране, так и за рубежом. В частности, в Англии эти исследования проводились под руководством Чатта. Одним из направлений в этих исследованиях были попытки химического моделирования природного процесса фиксации атмосферного азота под действием нитрогеназы.

Первые результаты исследований по синтезу комплексных соединений переходных металлов, содержащих N_2 -лиганды, вызвали большой оптимизм, который выразили авторы работы [5]: “Сейчас, когда мы начинаем понимать природу связи переходного металла с N_2 , можно быть уверенным, что гомогенно-каталитическое превращение азота в аммиак в промышленных масштабах — дело недалекого будущего”.

Однако многолетние работы многих исследователей в разных сферах не дали положительного результата в этом направлении. Подробный анализ сложившейся негативной ситуации в фиксации азота в мягких условиях был дан в работе [6], которую автор озаглавил “All quiet on the N_2 front”, но завершил ее словами “But things are most certainly happening, and it is not unreasonable to hope that a renaissance of N_2 chemistry is on the horizon”.

В то же время исследования по фиксации азота привели к большим успехам в развитии химии комплексных соединений, содержащих N_2 -лиганды, что было отражено в обзорных статьях [1, 2, 7, 8].

Новый этап в развитии работ по фиксации молекулярного азота открыла статья Яндулова и Шрока [9], в которой впервые была показана возможность прохождения полного цикла фиксации и восстановления молекулярного азота с образованием аммиака при использовании комплексов молибдена в качестве катализаторов. При этом все реакции протекали в гомогенной системе при атмосферном давлении и комнатной температуре, но в сильно восстановительных условиях.

Дальнейшее развитие работ Шрока заключалось в переходе от аминоккомплексов молибдена к тридентатным “пинцетным” PNP-лигандам, где символ PNP указывает на два атома фосфора и один атом азота, предоставляемые каждым лигандом для связи с молибденом. В работах Нишибаяши показано, что с использованием таких комплексов реакция с молекулярным азотом

происходит при атмосферном давлении и комнатной температуре и приводит к выделению аммиака с большой эффективностью [10–13].

Связывание молекулярного азота комплексами других переходных металлов также исследовалось. В числе исследованных металлов отмечены элементы первого переходного ряда от ванадия до никеля, вольфрам как аналог молибдена, а также рений. Однако эффективность каталитических процессов, приводящих к получению аммиака или его производных, оказалась невысокой [14–18]. Удивительно, но в литературе практически отсутствует упоминание о каталитической активности комплексов платиновых металлов в реакциях фиксации молекулярного азота и его превращения в аммиак.

Многие работы по связыванию молекулярного азота основаны на копировании биологических процессов, где фиксация молекулярного азота и его превращение в аммонийные производные происходят на нитрогеназе — природном ферменте, содержащем комплексные соединения железа-молибдена. И хотя полный механизм природного процесса не известен и, очевидно, очень сложен, поскольку включает несколько действующих веществ, включая АТФ, много статей публикуется и в настоящее время; они посвящены разработке новых комплексов, имитирующих работу нитрогеназы. Эти исследования затрагивают получение новых железосодержащих комплексов, исследование механизма реакций с молекулярным азотом, включая аспекты электрохимических процессов, и кинетики образования и разрушения комплексов, исследование особенностей химической связи в новых соединениях и влияния природы лигандов на каталитическую активность комплексов, а также расчеты молекулярных постоянных и энергии связи [19–21].

Кроме того, в последние годы в литературе стали появляться статьи, посвященные другим методам фиксации молекулярного азота. В качестве альтернативных катализаторов восстановления молекулярного азота рассматриваются гетерополисоединения вольфрама [22] и даже комплексы актинидов [23, 24]. Разумеется, последние могут не найти применения из-за радиоактивности. Кроме того, в качестве альтернативных методов рассматривается восстановление азота соединениями непереходных элементов, например бора и углерода [25, 26].

В настоящем миниобзоре суммируются результаты работ, посвященных исследованию процесса преобразования молекулярного азота в аммиак с использованием карбонильных производных платиновых металлов, с целью привлечь внимание к перспективному и мало разработанному методу низкотемпературного синтеза аммиака.

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ФИКСАЦИИ АЗОТА

Для вхождения во внутреннюю сферу комплекса молекулы N_2 необходимо наличие в этом комплексе вакантного места либо образование такого в результате лабильности уже имеющих лигандов.

В ряде исследований было показано, что весьма высокой лабильностью обладают СО-лиганды в плоскокватратных карбонилхлоридных комплексах Rh(I), Ir(I), Pt(II) [27–31].

В то же время ряд карбонильных комплексов платиновых металлов в низших степенях окисления являются кластерами и олигомерами [32, 33], т.е. представляют собой системы, имеющие высоколабильные СО-лиганды и обладающие электронной достаточностью для акта восстановления с участием шести электронов, необходимых

для фиксации N_2 до $2NH_3$. Этому процессу способствует активация молекулы N_2 при ее переходе из свободного состояния в лигандное, что проявляется в значительном снижении частот колебаний ν_{NN} , которые лежат в области 1922–2220 cm^{-1} для биядерных комплексов, в то время как для хемосорбированного на платине азота найдено значение $\nu_{NN} = 2238 \pm 1 cm^{-1}$ [34].

С точки зрения орбитальных взаимодействий образование комплекса с молекулярным азотом включает прямое σ -донорное взаимодействие $M \leftarrow N \equiv N$ и обратное донирование по π -системе $M \rightarrow N \equiv N$ (схема 2). В результате происходит уменьшение прочности и поляризация связи азот–азот, благодаря чему повышается вероятность взаимодействия атомов азота и водорода [35].

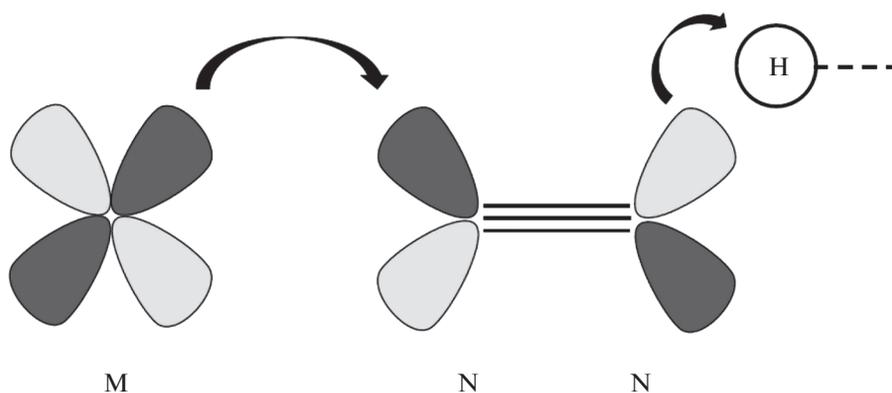


Схема 2.

Фиксация азота с участием $6e^-$ может протекать по реакции:



Реакция (1) требует значительно более слабого восстановителя, чем восстановление до гидразина [1]. Известно, что лигандные молекулы СО находятся в активированном состоянии и могут участвовать во внутрисферном гидролитическом редокс-процессе:



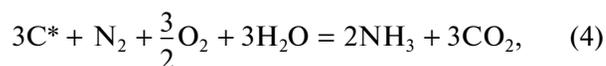
Возможно, что при наличии в одном комплексе СО- и N_2 -лигандов реакции (1) и (2) будут протекать одновременно, что можно выразить общим уравнением:



Термодинамически реакция (3) возможна, так как для нее $\Delta G^\circ = -89.14$ кДж/моль.

Реакцию (3) можно рассматривать как моделирующую природный процесс фиксации азота с

участием нитрогеназы, что можно выразить уравнением:



где C^* — атом углерода в степени окисления +2, входящий в состав органического соединения.

Наличие в ряде карбонильных комплексов платиновых металлов кластерного металлоостова $M_x(CO)_y$ с низшей или нулевой степенью окисления металла (например, $Pd_x(CO)_yCl_z$, где $z < x$ и степень окисления Pd(+1)) и лабильными СО-лигандами создает необходимые и достаточные условия для внутрисферной восстановительной фиксации азота в мягких условиях.

В то же время наличие активных молекул СО-лигандов в таких системах делает возможным процесс окислительной фиксации азота за счет следующих реакций:

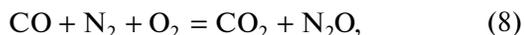
1. Окисление СО-лигандов кислородом воздуха:



2. Окисление N_2 атомарным кислородом:



Сочетание реакций (5) и (6) дает



а сочетание реакций (5) и (7) дает



Реакции (8) и (9) термодинамически возможны – величины ΔG° для них составляют соответственно -156.6 и -139.9 кДж/моль. Однако здесь возможна и такая реакция:



для которой $\Delta G^\circ = -197.9$ кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Систематические исследования по карбонильным комплексам платиновых металлов (ПМ) на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в 1963 г. начались под руководством академика В.И. Спицина.

Были изучены кинетика и механизм образования карбонилхлоридных комплексов при взаимодействии монооксида углерода CO с кристаллическими хлоридами платиновых металлов и растворами их хлорокомплексов, а также некоторые свойства этих соединений и возможности их технологического применения. Полученные результаты были опубликованы в ряде статей и суммированы в монографиях [36, 37].

Синтез карбонильных комплексов ПМ проводили действием монооксида углерода (CO) как на кристаллические хлориды ПМ, так и на растворы их хлорокомплексов. Первоначально происходит образование карбонильных комплексов без изменения степени окисления металла, но в присутствии H_2O или ее паров протекают внутрисферные редокс-процессы, приводящие к окислению CO до CO_2 и восстановлению металла до низшей или нулевой степени окисления.

Монооксид углерода получали действием муравьиной кислоты на горячую серную кислоту и собирали CO в газометр.

В экспериментах использовали азот, полученный химическим путем по известным методикам, а также химически чистый азот из баллона.

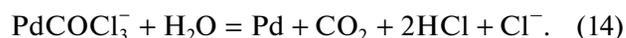
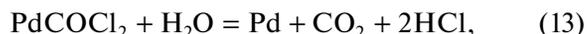
Палладий

При обработке сухой соли $PdCl_2$ или раствора H_2PdCl_4 монооксидом углерода при атмосферном

давлении первоначально протекают следующие реакции:



Под действием воды или ее паров протекают редокс-процессы, приводящие к восстановлению Pd^{2+} до нулевой степени окисления и выделению ее в форме Pd-черни:

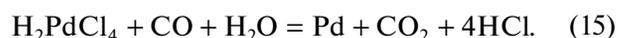


В обоих случаях восстановление $Pd^{2+} \rightarrow Pd^0$ протекает через ряд промежуточных стадий с образованием кластерных карбонильных комплексов общего состава $Pd_x(CO)_yCl_z$ со степенями окисления $Pd \leq (+1)$. Подобные соединения описаны в работе [38]. Как показали наши исследования, Pd-чернь не является чистым металлом, она содержит также аморфные углеродные фазы [39].

Присутствие кластерной структуры с атомами палладия в низшей степени окисления и лабильных CO-лигандов обуславливает способность этих комплексов присоединять молекулы N_2 в качестве лигандов, а затем реализовывать акт восстановительной фиксации азота с образованием NH_3 и нового комплекса, в котором атомы Pd имеют степень окисления $>(+1)$.

Такие комплексы способны присоединять молекулы CO, после чего за счет внутрисферного редокс-процесса в присутствии воды переходить в исходное состояние, где степень окисления $Pd \leq (+1)$.

Обобщение уравнений (13) и (14) дает общее уравнение образования Pd-черни при обработке раствора H_2PdCl_4 монооксидами углерода:



Реакция (15) имеет некоторый период индукции $\tau_{инд}$ – время от начала обработки раствора до появления черни.

Нами была обнаружена способность азота задерживать скорость протекания реакции (15) при обработке раствора H_2PdCl_4 газовой смесью $CO + N_2$. В эксперименте два одинаковых по составу раствора H_2PdCl_4 обрабатывали в одинаковых условиях: один раствор газовой смесью $CO + CO_2$, а другой – газовой смесью $CO + N_2$ и определяли $\tau_{инд}$ для каждого раствора и степень извлечения палладия в виде Pd-черни.

Условия проведения эксперимента и полученные результаты приведены в табл. 1. Видно, что с повышением содержания азота в газовой смеси $N_2 + CO$ происходит заметное уменьшение скорости восстановления палладия и снижение степени его осаждения в виде Pd-черни по сравне-

Таблица 1. Результаты обработки растворов H_2PdCl_4 смесью газов $CO + CO_2$ (I) и $CO + N_2$ (II). Состав растворов: $Pd(II) - 175$ мг/л, $HCl - 2$ М, $NaCl - 5$ г/л, $t = 50^\circ C$, атмосферное давление, интенсивное перемешивание, время обработки 3 ч

ρ_{CO} , об. %		100	70	50	33	16	8	4.5	3.8
$\tau_{инд}$, с	τ_I	62	62	64	66	69	76	122	–
	τ_{II}	62	62	65	67.5	70.5	135	148	232
Извлечение в осадок Pd, % для газовых смесей I и II									
I		99.2	99.3	–	97.6	97.0	93.9	86.2	–
II		99.2	98.6	98.0	96.8	89.7	83.2	–	–

нию с этими же параметрами, полученными при исследовании смеси $CO + CO_2$ с одинаковой величиной ρ_{CO} .

Такое влияние азота на процесс восстановления $Pd(II) \rightarrow Pd(0)$ при действии CO на раствор H_2PdCl_4 должно быть связано с участием молекулы N_2 в редокс-процессе карбонилхлоридного нанокластера $Pd_x(CO)_yCl_z^{n-}$, что приводит к увеличению степени окисления атомов Pd в металлоостове $Pd_x(CO)_y$ и восстановлению N_2 -лигандов с фиксацией азота в форме аммиака.

Возможность протекания такого процесса была подтверждена экспериментально. Через раствор H_2PdCl_4 в 2 М HCl при $Pd(II) = 10$ г/л барботировали при интенсивном перемешивании смесь $CO + N_2$ в объемном соотношении 5 : 8 при комнатной температуре. Через 3.5 мин начиналось помутнение раствора, но развивалось оно медленно – даже через 30 мин раствор оставался окрашенным. Через 1 ч 20 мин подача смеси $CO + N_2$ была прекращена. Раствор имел желтую окраску, что характерно для карбонилхлоридных растворов палладия в низших степенях окисления. Затем этот раствор обрабатывали CO при комнатной температуре в течение 15 мин. Происходило выделение Pd-черни и обесцвечивание раствора. После фильтрации был получен бесцветный раствор. При его упаривании досуха был получен белый с желтоватым оттенком кристаллический осадок массой 5.0 мг. При добавлении к нему раствора H_2PtCl_6 сразу же образовывался желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2PtCl_6$.

В другом эксперименте использовали раствор 137 мг $PdCl_2$ (получен растворением Pd-черни в HCl действием Cl_2) в 50 мл 1 М HCl , через который барботировали при интенсивном перемешивании при комнатной температуре газовую смесь $CO + N_2$ в объемном соотношении 1 : 1 в течение 1 ч 45 мин. Раствор становился мутным, но не черным. Затем раствор обрабатывали CO в тех же условиях в течение 15 мин и наблюдали выделение Pd-черни и обесцвечивание раствора. При его упаривании до малого объема раствор становился

желтым, а после упаривания досуха был получен кристаллический желто-коричневый осадок, который обрабатывали раствором H_2PtCl_6 – сразу образовывались желтые кристаллы $(NH_4)_2PtCl_6$.

Полученные результаты подтверждают протекание процесса фиксации азота с образованием аммиака в системе $H_2PdCl_4-HCl-H_2O-(CO + N_2)$.

Платина

При обработке раствора H_2PtCl_6 монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t \leq 80^\circ C$ происходит восстановление Pt(IV) до Pt(0) и выделение осадка олигомерного дикарбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$, где n кратно трем. Кинетика и механизм образования карбонила платины (КП) описаны в работе [40].

По данным [41], молекулы этого олигомера представляют собой треугольные структуры с атомами Pt в вершинах, где длина связи Pt–Pt составляет 3.222 Å. В свою очередь, эти треугольные структуры соединены между собой связями Pt–Pt длиной 3.263 Å, в то время как в металле длина связи Pt–Pt составляет 2.775 Å [42]. Молекулы CO представлены концевыми и μ_2 - CO состояниями с длинами связей C–O 1.13 и 1.29 Å соответственно [41].

В наших экспериментах образцы карбонила платины $[Pt(CO)_2]_n$ были получены обработкой растворов H_2PtCl_6 в 2 М HCl монооксидом углерода при атмосферном давлении, интенсивном перемешивании и $t = 60^\circ C$ в течение 4 ч, что обесцвечивало практически полное осаждение Pt в форме КП, который отделяли фильтрацией при пониженном давлении в атмосфере CO и хранили в атмосфере CO .

Для одного из таких образцов КП были сняты ИК-спектры сразу же после извлечения из атмосферы CO и затем после контакта с воздухом в течение определенного времени.

Из табл. 2 видно, что контакт с воздухом приводит к быстрому изменению ИК-спектра образца КП, что может быть следствием высокой лабильности CO -лигандов, а также окислением последних до CO_2 . Этот процесс интенсивно

Таблица 2. ИК-спектры карбонила платины $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ до и после контакта с воздухом

№ образца	Образец КП	ν , cm^{-1}
1	КП – данные [17]	2050, 1865, 445–450
2	Синтезированный КП при хранении в атмосфере СО	2060, 1865, 470
3	Синтезированный КП, отфильтрован на воздухе из кислой среды. Время контакта с воздухом, мин:	
	10	2060, 1885, 1815, 1635, 470
	35	2060, 1885, 1815, 1635, 470
	55	2060, 1885, 1815, 470
	75	2060, 1885 оч. сл, 1815, 470
	100	2060 сл.
	145	2060 оч. сл

протекает на сухом КП, что приводит к образованию Pt-губки, которая разогревается до белого каления.

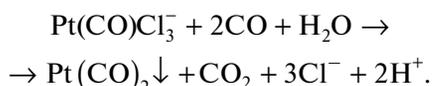
Изменение ИК-спектра КП может быть связано также с изменением элементарного состава КП в результате замены СО- на N_2 -лиганды, что проявляется в появлении частоты $\nu = 1815 \text{ cm}^{-1}$.

Некоторые детали термоллиза КП на воздухе приведены в нашей работе [43], где показано, что даже при прокаливании на воздухе образца КП в нем помимо Pt присутствует углерод.

При хранении суспензии КП в 2 М HCl наблюдалось окрашивание бесцветного раствора в желтый цвет, что характерно для карбонилхлоридных комплексов Pt в низших степенях окисления [44], в частности, для раствора PtCOCl_3^- . Последний разлагается под действием щелочи по реакции:



а при обработке СО осаждается КП:



Эти же реакции наблюдались при обработке желтого раствора, отделенного от КП после контакта с воздухом, щелочью и СО.

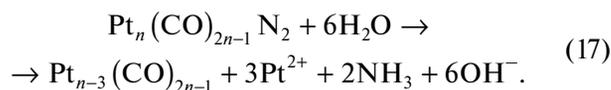
Другой образец суспензии КП в 2 М HCl хранили в течение 20 ч в атмосфере N_2 . Здесь также наблюдалось образование желтого раствора, из которого действием СО осаждали КП, и после фильтрации был получен бесцветный раствор. При добавлении к нему раствора H_2PtCl_6 осаждались желтые кристаллы $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Образование аммиака при контакте пульпы КП в 2 М HCl с азотом возможно в результате следующих процессов:

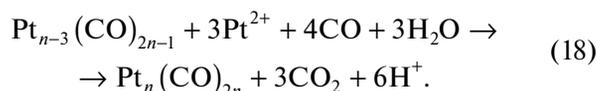
1. Внедрение молекулы N_2 во внутреннюю сферу КП в результате лигандного обмена:



2. Фиксация молекулы N_2 за счет шести электронов кластера Pt_n :



3. Регенерация исходного КП:



В результате реакции (15) система способна к повторению реакций (16), (17), (18), т.е. протекает процесс фиксации N_2 , где катализатором служит олигомерный карбонил платины $[\text{Pt}_n(\text{CO})_{2n}]$.

Суммируя реакции (13)–(15), получаем уравнение, которое описывает процесс фиксации атмосферного азота с образованием аммиака в мягких условиях, катализатором которой служит олигомерный карбонил платины:



Реакцию (19) можно рассматривать как химическое моделирование природного процесса, протекающего в мягких условиях под действием нитрогеназы.

В другом эксперименте был использован раствор $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ в 5 М NaOH при $[\text{Pt}(0)] \approx 5 \text{ г/л}$, через который барботировали смесь СО + воздух в разных соотношениях. По окончании времени обработки определяли содержание окисленных форм азота (нитраты, нитриты) в щелочном растворе по методу Кьельдала. Условия проведения экспериментов и полученные данные приведены в табл. 3. Видно, что увеличение содержания СО в смеси с воздухом приводит к снижению количе-

Таблица 3. Условия обработки раствора $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ в 5 М NaOH газовой смесью CO + воздух и найденное количество связанного азота, $[\text{Pt}(0)] \approx 5 \text{ г/л}$

№ п/п	Условия обработки			Найдено окисленных форм азота в расчете на выделенный NH_3 , мг
	соотношение CO : воздух, об. %	t , °C	время, мин	
1	1 : 10	20	60	80
2	1 : 5	70–80	70	52
3	10 : 1	20	70	2

ства окисленного азота, что, возможно, является результатом восстановления этих форм азота под действием CO в соответствии с реакцией (10).

Редкие платиновые металлы – родий, рутений, иридий

При обработке солянокислых растворов хлорокомплексов Rh(III), Ru(IV) и Ir(IV) (H_2RhCl_6 , H_2RuCl_6 и H_2IrCl_6 соответственно) монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t = 60\text{--}90^\circ\text{C}$ происходит превращение хлорокомплексов в карбонилхлоридные комплексы и восстановление металлов: Rh(III) \rightarrow Rh(I) ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$), Ru(IV) \rightarrow Ru(II) ($[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$) и Ir(IV) \rightarrow Ir(I) ($[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$). Это сопровождается переходом исходных окрасок красных тонов в бледно-желтые и уменьшением исходных значений соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов до отрицательных величин по хлорсеребряному электроду.

При обработке растворов карбонилхлоридных комплексов Rh(I), Ru(II) и Ir(I) воздухом при нагревании происходило изменение окраски до розовых тонов и увеличение окислительно-восстановительных потенциалов. Аналогичное явление наблюдалось и при обработке этих растворов азотом.

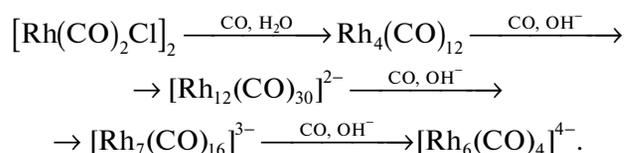
При обработке солянокислых растворов H_3RhCl_6 в 1 М HCl монооксидом углерода при атмосферном давлении и $t = 80^\circ\text{C}$ происходит восстановление Rh(III) \rightarrow Rh(0) и выделение черни, в которой, по данным растровой электронной микроскопии, помимо родия содержится углерод. При действии CO на кристаллогидрат $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ первоначально происходит восстановление Rh(III) \rightarrow Rh(I) и образование димерного карбонилхлорида $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [45]. Дальнейшая обработка этого комплекса увлажненным CO приводит к образованию черни общего состава $\text{Rh}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_z$, где степень окисления $\text{Rh} \leq (+1)$. Этот продукт помещали в трубчатую печь, через которую пропускали газовую смесь $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ в соотношении $\text{CO} : \text{N}_2 \sim 1 : 1$

при $t = 215^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Отходящие газы барботировали через воду, которую меняли через каждый час обработки и упаривали до малого объема, куда вводили раствор H_2PtCl_6 . Каждый раз наблюдали образование небольшого количества желтых кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

После окончания эксперимента продукт представлял собой черный порошок, частично растворимый в воде с появлением желтой окраски, что характерно для карбонилхлоридных комплексов Rh(I). ИК-спектр этого продукта показал наличие полос при $\nu = 2082$ (острый, но не сильный пик) и 840 см^{-1} (широкая, но слабая полоса).

В работе [46] была использована система, полученная обработкой раствора $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^- + [\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ в NaOH до величины pH 12. Через этот раствор при атмосферном давлении и $t = 70\text{--}80^\circ\text{C}$ барботировали газовую смесь CO + N₂ при объемном содержании N₂ от 20 до 44%. Отходящие газы барботировали через 0.1 М HCl с последующим титрованием. В зависимости от времени обработки, скорости подачи газовой смеси и ее состава выход NH₃ от объема пропущенного через раствор N₂ составил от 0.31 до 0.71%.

Следует отметить, что в щелочной среде карбонилхлоридные комплексы претерпевают изменения с уменьшением степени окисления металла. Так, ранее [46] было показано, что карбонилхлорид Rh(I) претерпевает следующие превращения:



Здесь в качестве исходного использовали раствор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в органических растворителях в присутствии воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное производство аммиака исчисляется миллионами тонн, его производство в процессе Боша–Габера является чрезвычайно энергозатратным, на него расходуется ~3% всей исполь-

зуемой мировой энергии [47]. Этим обусловлены поиски новых методов синтеза аммиака из азота, которые можно было бы использовать в промышленном масштабе с принципиально меньшими энергетическими затратами.

За исключением отдельных высокотемпературных технологий, использующих холодную плазму [48], почти все разрабатываемые подходы основаны на реакциях связывания молекулярного азота при комнатной температуре и нормальном давлении с помощью различных комплексов переходных металлов. Любопытно, что имеющиеся в литературе примеры получения аммиака фиксацией молекулярного азота карбонильными производными платиновых металлов остаются практически незамеченными, они не обсуждаются в современной литературе, а важный этапный обзор 2013 г. их даже не упоминает [2].

Тем не менее очевидно, что фиксация молекулярного азота карбонильными соединениями платиновых металлов в низших степенях окисления имеет перспективы. К достоинствам метода относятся в первую очередь простота реализации процесса и его 100%-ная воспроизводимость. Необходимость использования платиновых металлов не может служить препятствием, поскольку в альтернативных низкотемпературных процессах, как правило, используются комплексы с дорогостоящими лигандами, причем сроки жизни катализаторов составляют всего несколько циклов.

В настоящем миниобзоре показано, что почти все платиновые металлы (кроме осмия) в форме карбонильных комплексов различной природы способны к фиксации молекулярного азота при комнатной температуре и нормальном давлении с получением аммиака. Это свойство платиновых металлов основано на способности образовывать непрочные комплексы с молекулярным азотом, в которых платиновый металл образует кластерный металлоостов различной нуклеарности, что создает предпосылки для шестизлектронного восстановления молекулы N_2 с образованием аммиака.

На сегодня механизмы таких реакций детально не изучены, выход аммиака подробно не исследован, преимущества и недостатки того или иного металла платиновой группы не установлены. Все эти вопросы требуют детального исследования, поскольку, как показали кратко обсужденные в настоящей работе результаты, перспективы использования карбонильных производных платиновых металлов в процессе фиксации молекулярного азота несомненны.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шилов А.Е.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 863. [*Shilov A.E.* // Russ. Chem. Rev. 1974. V. 43. P. 378.] <https://doi.org/10.1070/RC1974v043n05ABEH001811>
2. *Tanabe Y., Nishibayashi Y.* // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 2551. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.02.010>
3. *Вольпин М.Е., Шур В.Б.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1102.
4. *Allen A.D., Senaff C.V.* // Chem. Commun. 1965. P. 621. <https://doi.org/10.1039/C19650000621>
5. *Allen A.D., Bottomley F.* // Acc. Chem. Res. 1968. V. 1. № 12. P. 360. <https://doi.org/10.1021/ar50012a002>
6. *Leigh G.J.* // Chem. Britain. 2001. V. 37. № 5. P. 23.
7. *Chatt J., Leigh G.J.* // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. P. 121. <https://doi.org/10.1039/CS9720100121>
8. *Вольпин М.Е., Шур В.Б.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12. № 1. С. 31.
9. *Yandulov D.V., Schrock R.R.* // Science. 2003. V. 301. P. 76. <https://doi.org/10.1126/science.1085326>
10. *Egi A., Tanaka H., Konomi A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. № 15–16. P. 1490. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901160>
11. *Ashida Y., Kondo S., Arashiba K. et al.* // Synthesis. 2019. V. 51. P. 3792. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1690151>
12. *Ashida Y., Arashiba K., Tanaka H. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 8927. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01340>
13. *Arashiba K., Itabashi T., Nakajima K., Nishibayashi Y.* // Chem. Lett. 2019. V. 48. P. 693. <https://doi.org/10.1246/cl.190193>
14. *Saeidi N., Esrafil M.D., Sardroodi J.J.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 12216. <https://doi.org/10.1002/slct.201903206>
15. *Riyaz M., Goel N.* // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 1954. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900519>
16. *Wang Yu., Chen X.-M., Zhang L.-L., Liu C.G.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 7852. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00537>
17. *Weiss C.J., Egbert J.D., Chen S. et al.* // Organometallics. 2014. V. 33. № 9. P. 2189. <https://doi.org/10.1021/om401127v>
18. *Kireev N.V., Filippov O.A., Pavlov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 3. P. 1656. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03027>
19. *Jiang Y.-F., Ma X.-L., Lu J.-B. et al.* // Small Methods. 2019. V. 3. Art. 1800340. <https://doi.org/10.1002/smt.201800340>
20. *Creutz S.E., Peters J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1105. <https://doi.org/10.1021/ja4114962>
21. *Vyas N., Pandey B., Ojha A., Grover A.* // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. Art. e26025. <https://doi.org/10.1002/qua.26025>

22. Wang Y., Chen X.-M., Zhang L.-L., Liu C.-G. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7852.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00537>
23. Lu J.-B., Ma X.-L., Wang J.-Q. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 7433.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00598>
24. Arnold P.L., Ochiai T., Lam F.Y.T. et al. // *Nat. Chem.* 2020. V. 12. P. 654.
<https://doi.org/10.1038/s41557-020-0457-9>
25. Li L., Wu Z., Zhu H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 6244.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c00409>
26. Bhattacharyya K., Datta A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 12346.
<https://doi.org/10.1039/c9cp00997c>
27. Bacchi A., Balordi M., Pelagatti P., Pelizzi C. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. P. 3281.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.06.008>
28. Brault H.T., Thorsteinson E.M., Basolo F. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 770.
<https://doi.org/10.1021/ic50015a038>
29. Wojcicki A., Basolo F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 525.
<https://doi.org/10.1021/ja01464a004>
30. Paularokiadoss F., Sekar A., Jeyakumar T.C. // *Compt. Theor. Chem.* 2020. V. 1177. Art. 112750.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112750>
31. Han J., Aceña J.L., Yasuda N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 433. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.04.029>
32. Berti B., Bortoluzzi M., Ceriotti A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 512. Art. 119904.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119904>
33. Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Флид В.Р. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 229. [Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., Flid V.R. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 229.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2750-6>
34. Shigeshi R.A., King X.A. // *Surf. Sci.* 1977. V. 62. № 2. P. 379.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90089-9)
35. Shanahan J.P., Szymczak N.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 8550.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02288>
36. Спицын В.И., Федосеев И.В. Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
37. Федосеев И.В. Гидрокарбонильные процессы в технологии платиновых металлов. М.: Руда и металлы, 2011. 127 с.
38. Кушиков Ю.А., Бейлина Ф.З., Воздвиженский В.Ф. // *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16. № 2. С. 416.
39. Федосеев И.В., Шевельков А.В., Васекин В.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 2. С. 162. [Fedoseev I.V., Shevelkov A.V., Vasekin V.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 161].
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020035>
40. Спицын В.И., Федосеев И.В. // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 236. № 6. С. 1415.
41. Chatt J., Chini P. // *J. Chem. Soc.* 1970. V. 9. P. 1538.
<https://doi.org/10.1039/J19700001538>
42. Edwards J.W., Speiser R., Johnston H.L. // *J. Appl. Phys.* 1951. V. 22. P. 424.
<https://doi.org/10.1063/1.1699977>
43. Федосеев И.В., Шевельков А.В., Поярков К.Б. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 344. [Fedoseev I.V., Shevelkov A.V., Poyarkov K.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 3. P. 348.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030086>
44. Mahgoub A., Lu H., Thorman R.M. et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V. 11. P. 1789.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.161>
45. Jang K., Kim H.J., Son S.U. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1273.
<https://doi.org/10.1021/cm902948v>
46. Федосеев И.В., Соловьев Н.В. // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 7. С. 1070. [Fedoseev I.V., Solov'ev N.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. № 7. P. 994.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023607070030>
47. Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A.K. et al. // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. H. 6964.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685>
48. Hollevoet L., Jardali F., Gorbanev Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 2131.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004357>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА ZnS
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АДДИТИВНОМ ФОРМИРОВАНИИ
ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

© 2021 г. Н. П. Симоненко^{a, *}, Н. Ш. Кадыров^{a, b}, Т. Л. Симоненко^a,
Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: n_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 12.05.2021 г.

Изучен процесс синтеза наночастиц сульфида цинка методом химического осаждения. С помощью синхронного термического анализа исследовано термическое поведение полученного нанопорошка в атмосфере воздуха в интервале температур 25–500°C. Вещество идентифицировано с применением рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Размер образовавшихся наночастиц определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Функциональные чернила на основе синтезированного сульфида цинка использованы для формирования толсто пленочных наноструктур ZnS методом микроэкструзионной печати. С применением растровой электронной микроскопии изучена микроструктура полученного покрытия, а его электрофизические свойства оценены методом импедансной спектроскопии. Показано, что микроэкструзионная печать является эффективной не только в биопринтинге, но и при формировании полупроводниковых покрытий.

Ключевые слова: сульфид цинка, квантовые точки, нанопорошок, покрытие, ацетат цинка, микроэкструзионная печать

DOI: 10.31857/S0044457X21090129

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств сульфид цинка является очень востребованным полупроводниковым материалом в широком спектре областей науки и техники. В зависимости от температуры ZnS характеризуется кубической (α -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр. $F\bar{4}3m$, ширина запрещенной зоны 3.54 ± 3.76 эВ) и гексагональной (β -ZnS, структура вюрцита, пр. гр. $P6_3mc$, ширина запрещенной зоны 3.74 ± 3.91 эВ) кристаллической структурой [1]. В связи с этим сульфид цинка и материалы на его основе в наноразмерном состоянии могут эффективно применяться в качестве квантовых точек в оптоэлектронных и люминесцентных устройствах [2], УФ-светодиодах, хемосенсорике (в составе рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров), энергетике (в частности, при изготовлении просветляющих покрытий в солнечных элементах) [3, 4], биомедицине [5], катализе [6–11], фотонике и спинтронике [12, 13], а также в твердотельных лазерах и высокоскоростных переключателях со-

противления [14]. При этом синтез осуществляется различными методами: химическое осаждение [3, 4, 6, 9, 13–16], твердофазный [5], сольво- [8, 12, 17–19] и гидротермальный синтез [2, 10, 11], осаждение в микрокаплях аэрозоля [20], газофазный синтез [21] и синтез в микроэмульсиях [22]. В качестве источника цинка при синтезе ZnS, как правило, используют ацетат, нитрат, хлорид, сульфат, а также координационные соединения цинка. Наиболее распространенными источниками серы являются сульфид и тиосульфат натрия, тиомочевина, тиацетамид и цистеин.

Применение сульфида цинка в различных областях зачастую связано с получением покрытий соответствующего состава. Для формирования подобных планарных структур применяются такие подходы, как электрохимическое осаждение [23], магнетронное напыление [24], импульсное лазерное осаждение [25], метод погружения подложки (dip-coating) [26] или химическая модификация предварительно нанесенных структур ZnO [27]. При этом указанные методы, несмотря на их преимущества, имеют и ряд недостатков. Так, они имеют существенные ограничения при формиро-

вании покрытий сложной геометрии и адресном нанесении материала на определенную (в том числе миниатюрную) область подложки. Данную проблему в значительной степени позволяют решить методы аддитивного формирования функциональных наноматериалов планарного типа: струйная [28–31], микроплоттерная [32, 33], перьевая плоттерная [34, 35], аэрозольная [36] и другие типы печатных технологий. Данные методы очень удобны при формировании тонкопленочных наноструктур. Для получения покрытий большей толщины более подходящей технологией является микроэкструзионная печать [37], где в качестве функциональных чернил могут применяться достаточно вязкие дисперсные системы. Указанный подход активно применяется в биопринтинге [38], но является практически не изученным с точки зрения изготовления полупроводниковых наноматериалов планарного типа.

Таким образом, цель настоящей работы – получение нанопорошка ZnS и его применение при формировании покрытий соответствующего состава с помощью микроэкструзионной печати.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов в работе использовали гидраты ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$. На первом этапе из расчета целевой массы ZnS 0.5 г готовили растворы данных соединений ($c = 0.1$ моль/л) в дистиллированной воде, затем к раствору ацетата цинка при перемешивании и температуре 25°C по каплям (со скоростью 1 мл/мин) добавляли раствор сульфида натрия, в результате чего происходило образование частиц твердой фазы, которые отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее полученный осадок редиспергировали в 25 мл дистиллированной воды, образовавшуюся дисперсную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем (степень заполнения 50%), затем с целью повышения степени кристалличности частиц сульфида цинка проводили гидротермальную обработку при температуре 160°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5 град/мин). После естественного охлаждения системы до 25°C частицы ZnS отделяли и дополнительно промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования. Далее с целью удаления остаточной дисперсионной среды проводили сушку порошка при 60°C в течение 5 ч.

Термическую стабильность полученного порошка ZnS в интервале температур 25–500°C (скорость нагрева 10 град/мин) в токе воздуха (250 мл/мин) изучали с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600 (навеска

13.1080 мг). ИК-спектры пропускания полученного нанопорошка в диапазоне волновых чисел 350–4000 cm^{-1} записывали с использованием ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала составляло 15 с, разрешение – 1 cm^{-1}), использовали суспензию порошка в вазелиновом масле, которую помещали в виде пленки между стеклами КВг. Микроструктуру наночастиц ZnS изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W).

Далее порошок ZnS применяли для получения стабильных дисперсных систем, подходящих по своим реологическим характеристикам (динамическая вязкость 300 сП) для применения в качестве функциональных чернил при формировании планарных наноструктур соответствующего состава на специализированной подложке (пластина из Al_2O_3 ($R_a = 100$ нм) с нанесенными встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне) (рис. 1) с помощью микроэкструзионной печати. Так, для получения функциональных чернил проводили гомогенизацию наночастиц ZnS в присутствии этилцеллюлозы и α -терпинеола (массовая доля частиц твердой фазы составляла 30%) до образования устойчивой пасты. Микроэкструзионную печать покрытия ZnS осуществляли с помощью трехкоординатной системы позиционирования и пневматического дозатора (давление над чернилами 1.1 атм), оснащенного диспенсером и иглой калибра G27 (внутренний диаметр 210 мкм). Скорость перемещения диспенсера над поверхностью подложки составляла 1 мм/с, длительность импульса и интервал между импульсами при дозировании пасты 0.5 с. Полученное таким образом покрытие далее подвергали сушке и термообработке при 350°C в течение 1 ч с целью удаления растворителя и связующего.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка и полученного на его основе покрытия ZnS выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $CuK_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $I = 40$ мА, диапазон 2θ 5°–80°, разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с). Микроструктуру и элементный состав порошка и покрытия изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), оснащенной энергодисперсионным микросондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

Исследование электропроводности покрытия ZnS, нанесенного на поверхность Pt/ Al_2O_3 /Pt-подложки, было выполнено методом импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата P-45X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M в диа-

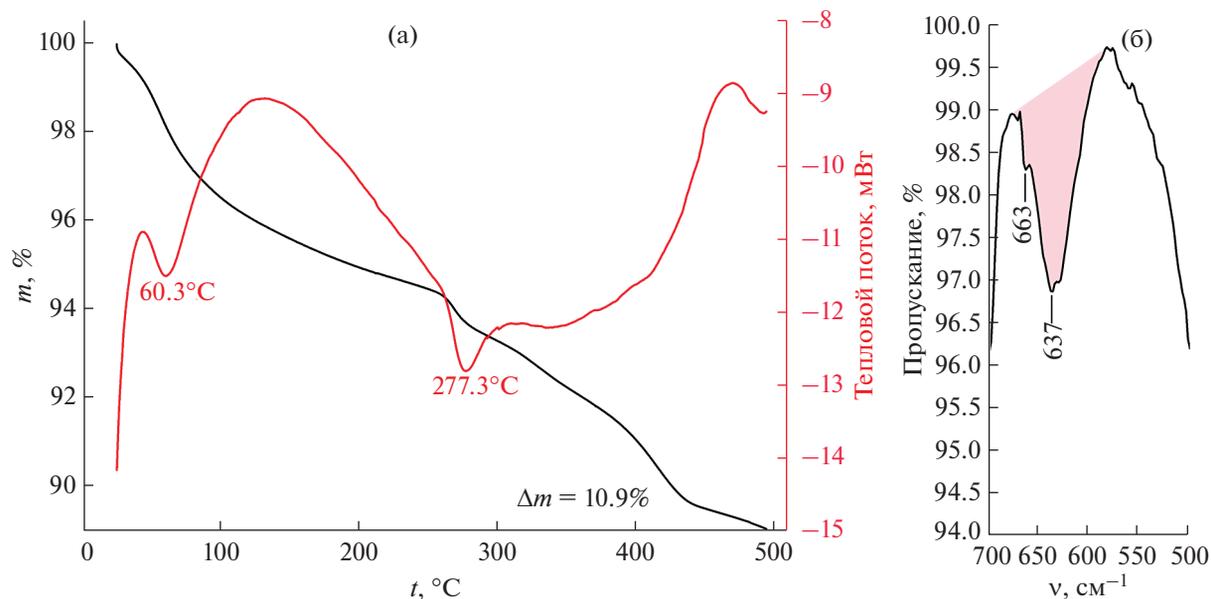


Рис. 1. Результаты синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (а) и ИК-спектроскопии (б) нанопорошка ZnS.

пазоне частот 1 МГц–1 кГц. Измерения импеданса проводили на воздухе при температурах 250 и 350°C. Температуру поддерживали с помощью нанесенного на подложку Pt-микронагревателя и контролировали с использованием тепловизора Testo 868. Величину удельного сопротивления покрытия рассчитывали с использованием программы ZView Scribner Associates, Inc (Version 3.3c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (рис. 1а) полученного порошка ZnS демонстрируют, что при нагревании с 25 до 500°C имеется ступенчатая потеря массы, связанная с десорбцией атмосферных газов, испарением остаточной дисперсионной среды и удалением молекул связанной воды. Так, первая ступень потери массы (~5.5%) продолжается до 260°C и сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 60.3°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к ускорению потери массы – в интервале 260–285°C Δm составляет ~0.7%. Максимум соответствующего эндотермического эффекта находится при 277.3°C. Далее в температурных диапазонах 285–345 и 345–440°C наблюдаются две ступени потери массы (~1.2 и 2.6% соответственно), не сопровождающиеся заметными тепловыми эффектами. На кривой ТГА в интервале температур 440–500°C заметно начало следующего этапа потери массы, сопровождающегося выделением энергии (максимум теплового эффекта при 470.5°C), связанного, вероятно, с окислением сульфида цинка. Итоговая потеря массы порошка ZnS в исследуемом интервале температур

составила ~10.9%. Таким образом, установлено, что полученный порошок сульфида цинка в воздушной атмосфере стабилен до ~450°C.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1б), полоса поглощения в диапазоне волновых чисел 580–675 cm^{-1} с максимумами при 637 и 667 cm^{-1} относится к колебаниям связи Zn–S, что подтверждает образование сульфида цинка.

По данным РФА порошка (рис. 2), на соответствующей рентгенограмме наблюдаются рефлексы с максимумами при 28.7°, 47.9° и 56.7°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311), что свидетельствует об образовании в ходе синтеза однофазного сульфида цинка с кубической кристаллической решеткой (α -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр. $F\bar{4}3m$). При этом каких-либо кристаллических примесей в составе порошка не обнаружено. Таким образом, результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Средний размер ОКР для исследуемого порошка был рассчитан по формуле Шеррера: $d = K\lambda/\beta\cos\theta$, где d – средний размер ОКР, $K = 0.9$ в приближении, что частицы порошка имеют сферическую форму, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции. Так, средний размер ОКР составил около 4.1 ± 0.4 нм, что свидетельствует о формировании квантовых точек сульфида цинка.

Как видно из результатов РЭМ (рис. 3а, 3б), порошок ZnS имеет однородную микроструктуру и представляет собой пористые агломераты, состоящие из сферических частиц размером 21 ± 2 нм, которые, вероятно, состоят из частиц еще мень-

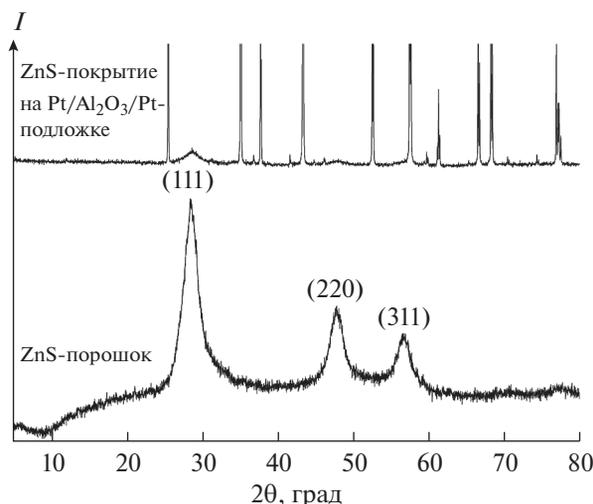


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошка ZnS и соответствующего покрытия, нанесенного методом микроэкструзионной печати на поверхность подложки Pt/Al₂O₃/Pt.

шего размера. Соответствие элементного состава исследуемого нанопорошка целевому было подтверждено с помощью рентгеноспектрального элементного анализа в рамках растровой электронной микроскопии.

Более детальное изучение микроструктуры сформировавшихся наночастиц ZnS было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Полученные результаты также свидетельствуют о получении однородного материала с узким распределением частиц по размерам (4.0 ± 0.5 нм). Видно, что в данном случае средний размер частиц практически полностью совпадает со средним размером ОКР, определенным с помощью РФА. При изучении микроструктуры нанопорошка ZnS с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии не обнаружено примесных компонентов, отличающихся размером и формой частиц.

Далее полученный и охарактеризованный нанопорошок ZnS применяли для получения на его основе устойчивой дисперсной системы, подходящей по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил при формировании толсто пленочного покрытия соответствующего состава на поверхности специализированной Pt/Al₂O₃/Pt-подложки. Как видно из рис. 5, сульфидное покрытие равномерной толщины было точно нанесено на область платиновых встречно-штыревых электродов.

По данным РФА (рис. 2), термообработка при 350°C не привела к изменению кристаллической структуры материала — покрытие, как и исходный порошок, имеет кубическую кристаллическую решетку сфалерита. При этом средний размер ОКР по сравнению с порошком увеличился

всего на 5% — до 4.3 ± 0.4 нм, что свидетельствует о высокой стабильности дисперсности синтезированного сульфида цинка в диапазоне температур 25–350°C. При термообработке покрытия не зафиксировано взаимодействия с подложкой, а наблюдаемые на рентгенограмме узкие интенсивные рефлексы относятся к материалу подложки.

Как видно из результатов растровой электронной микроскопии (рис. 3в, 3г), сформированное покрытие характеризуется однородной микроструктурой, не имеет существенных дефектов и состоит из наночастиц, размер которых в ходе термообработки практически не меняется по сравнению с исходным порошком. При этом в структуре покрытия ZnS наблюдается бимодальное распределение пор по размерам с максимумами при 20 и 200 нм.

На следующем этапе были изучены электрофизические свойства напечатанного на поверхности Pt/Al₂O₃/Pt-подложки нанокристаллического покрытия ZnS. Так, с помощью метода импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса (рис. 6) сульфидной планарной наноструктуры и рассчитаны величины ее удельной электропроводности в зависимости от температуры. Так, было показано, что электропроводность покрытия при повышении температуры от 250 до 350°C растет в 2.6 раза — с 1.35×10^{-8} до 3.52×10^{-8} См/см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс синтеза квантовых точек ZnS методом химического осаждения, совмещенным с гидротермальной обработкой. Полученный нанопорошок использован для получения устойчи-

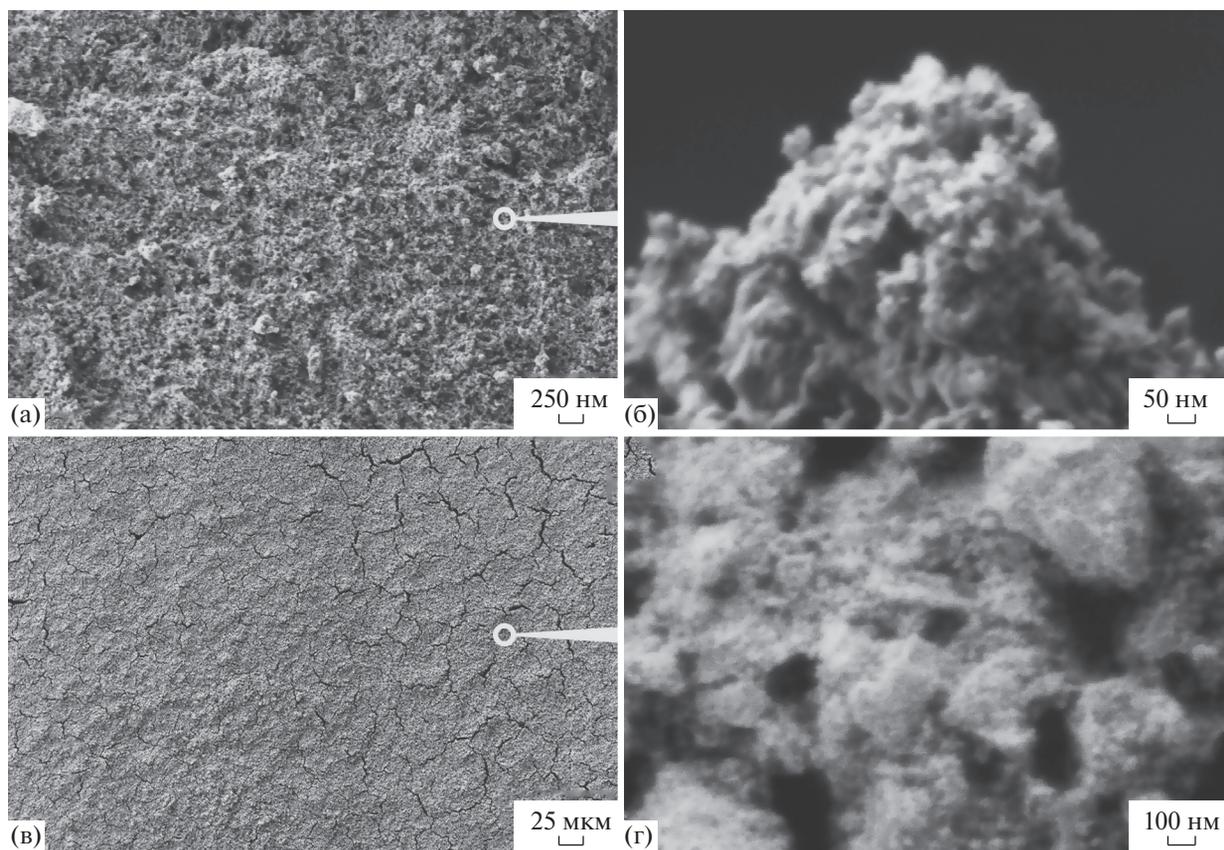


Рис. 3. Микроструктура нанопорошка ZnS (а, б) и соответствующего покрытия (в, г) (по данным растровой электронной микроскопии).

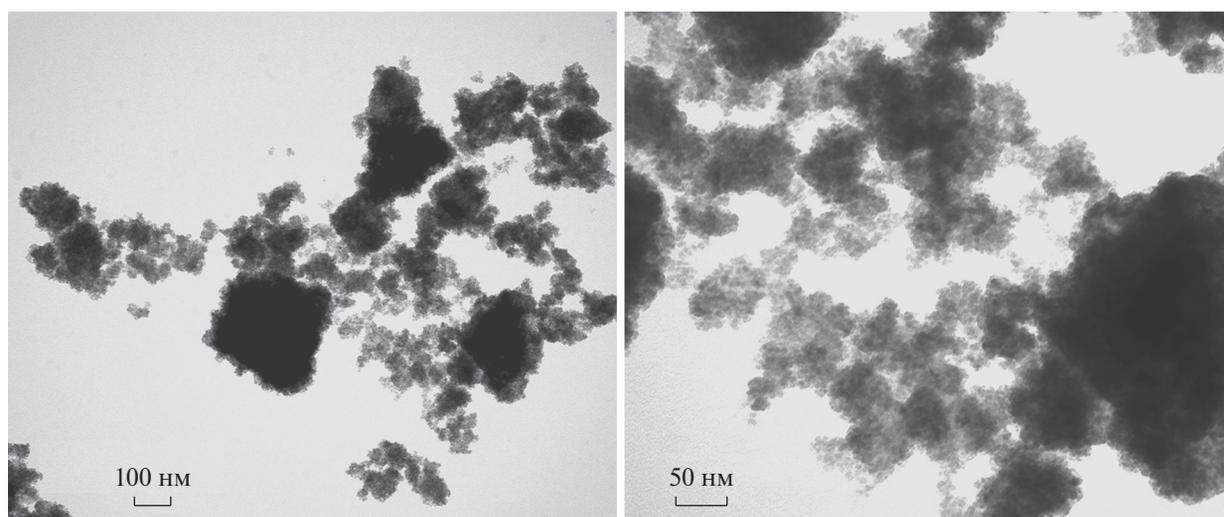


Рис. 4. Микроструктура нанопорошка ZnS (по данным просвечивающей электронной микроскопии).

вой дисперсной системы, подходящей по своим реологическим свойствам для применения в качестве функциональных чернил при формировании покрытия сульфида цинка методом микроэкструзионной печати.

По данным рентгенофазового анализа, в ходе синтеза образовался однофазный сульфид цинка с кубической кристаллической решеткой (α -ZnS, цинковая обманка, или сфалерит, пр. гр. $F\bar{4}3m$). Показано, что полученный порошок ZnS состоит

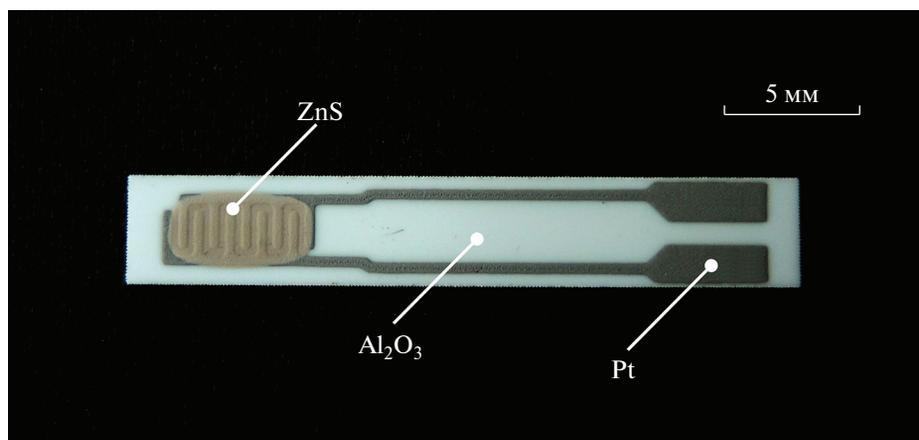


Рис. 5. Внешний вид подложки Pt/Al₂O₃/Pt с нанесенным покрытием ZnS.

из частиц размером 4.0 ± 0.5 нм (по результатам просвечивающей электронной микроскопии), что практически полностью совпадает с определенным размером ОКР. Таким образом, сформированные сульфидные частицы являются монокристаллическими. Термообработка при 350°C не привела к изменению кристаллической структуры материала. При этом средний размер ОКР по сравнению с порошком увеличился всего на 5% — до 4.3 ± 0.4 нм, что свидетельствует о высокой стабильности дисперсности синтезированного сульфида цинка в диапазоне температур 25– 350°C . С помощью импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса сульфидной планарной наноструктуры и рассчитаны величины ее удельной электропроводности в зависимости от температуры. Установлено, что электропроводность напечатанного покрытия при повышении температу-

ры от 250 до 350°C увеличивается в 2.6 раза — с 1.35×10^{-8} до 3.52×10^{-8} См/см.

Таким образом, было показано, что микроэкструзионная печать является эффективной не только в биопринтинге, но и при формировании полупроводниковых покрытий, в том числе на основе ZnS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadovnikov S.I.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 6. P. 571. <https://doi.org/10.1070/RCR4867>
2. *Clark R.M., Carey B.J., Daeneke T. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 40. P. 16763. <https://doi.org/10.1039/C5NR04790K>
3. *Jabeen U., Shah S.M., Hussain N. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2016. V. 325. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.003>
4. *Mansour A.F., Abdo M.A., Maged F.A. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2021. V. 31. № 4. P. 1443. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01884-8>
5. *Wang X., Dai W., Duo S. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 678. P. 012127. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012127>
6. *Pradeep S., Raghuram S., Chaudhury M.G. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 2. P. 1125. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12599>

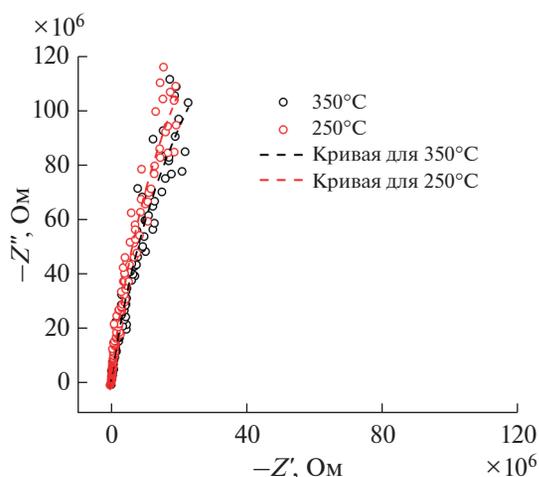


Рис. 6. Спектры импеданса сформированного покрытия ZnS при температурах 250 и 350°C .

7. *Safaei-Ghomi J., Asadian S., Nazemzadeh S.H. et al.* // J. Chinese Chem. Soc. 2018. V. 65. № 4. P. 430.
<https://doi.org/10.1002/jccs.201700250>
8. *Wei Q., Yin M., Yao Y.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 23. P. 17827.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7723-7>
9. *Kaur S., Sharma S., Kansal S.K.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 98. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.011>
10. *Hanifehpour Y., Soltani B., Amani-Ghadim A.R. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 76. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.035>
11. *Park J.-Y., Choi D.-Y., Hwang K.-J. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. № 7. P. 5224.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10374>
12. *Cai J., Wang S., Zhu K. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 1. P. 374.
<https://doi.org/10.1039/C7RA12714F>
13. *Poornaprakash B., Chalapathi U., Sekhar M.C. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. № 2. P. 529.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3802-x>
14. *Sadovnikov S.I., Ishchenko A.V., Weinstein I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1312.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090144>
15. *Sahin O., Horoz S.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 19. P. 16775.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-9771-z>
16. *Motejadded Emrooz H.B., Rahmani A.R.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 72. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.018>
17. *Lee A., Huang M.H.* // J. Chinese Chem. Soc. 2020. V. 67. № 3. P. 339.
<https://doi.org/10.1002/jccs.201900371>
18. *Riaz S., Raza Z.A., Majeed M.I. et al.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 5. P. 055027.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac1f9>
19. *Sirait M., Motlan* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 223. P. 012027.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012027>
20. *Bednář J., Svoboda L., Mančík P. et al.* // Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 7. P. 775.
<https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1590514>
21. *Pomar C.D., Souza A.T., Sombrio G. et al.* // Chemistry-Select. 2018. V. 3. № 13. P. 3774.
<https://doi.org/10.1002/slct.201800383>
22. *Koroleva M.Y., Gulyaeva E.V., Yurtov E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 320.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612030151>
23. *Patil J.S., Dhasade S.S., Babar A.R. et al.* // Superlattices Microstruct. 2015. V. 83. P. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.038>
24. *Abdallah B., Kakhia M., Zetoune W.* // World J. Eng. 2020. V. 17. № 3. P. 381.
<https://doi.org/10.1108/WJE-10-2019-0300>
25. *Yang K., Li B., Zeng G.* // Superlattices Microstruct. 2019. V. 130. P. 409.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.05.009>
26. *Goktas A., Tumbul A., Aba Z. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2020. V. 107. P. 110073.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110073>
27. *Bera A., Basak D.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 2. P. 408.
<https://doi.org/10.1021/am900686c>
28. *Ho S.-J., Hsu H.-C., Yeh C.-W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 29. P. 33346.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c05646>
29. *Ummartyotin S., Bunnak N., Juntaro J. et al.* // Comptes Rendus Phys. 2012. V. 13. № 9–10. P. 994.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.09.008>
30. *Wood V., Panzer M.J., Chen J. et al.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 21. P. 2151.
<https://doi.org/10.1002/adma.200803256>
31. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // Thin Solid Films 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
32. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
33. *Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
34. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
35. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Talanta. 2021. V. 221. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
36. *Volkov I.A., Simonenko N.P., Efimov A.A. et al.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 2. P. 526.
<https://doi.org/10.3390/app11020526>
37. *Seo H., Kishimoto M., Ding C. et al.* // Fuel Cells. 2020. V. 20. № 5. P. 570.
<https://doi.org/10.1002/fuce.202000079>
38. *Noor N., Shapira A., Edri R. et al.* // Adv. Sci. 2019. V. 6. № 11. P. 1900344.
<https://doi.org/10.1002/advs.201900344>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

НАПРАВЛЯЕМАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
В–Н-АКТИВАЦИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. Б. Сиваев*

*Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: sivaev@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Активация В–Н-групп полиэдрических гидридов бора (боранов и карборанов) является одним из наиболее активно развивающихся направлений химии бора и представляет значительный интерес для специалистов в области органической химии, металлоорганического катализа и координационной химии. В данном обзоре обобщены сведения по направляемым функциональными группами В–Н реакциям активации полиэдрических гидридов бора комплексами переходных металлов, начиная с ранних работ 1980-х гг. и заканчивая самыми последними достижениями в этой области. Рассмотрено образование комплексов переходных металлов со связями М...Н–В и М–В и их использование в синтезе различных органических производных (кар)боранов.

Ключевые слова: полиэдрические гидриды бора, бораны, карбораны, направляющие группы, реакции замещения

DOI: 10.31857/S0044457X21090154

ВВЕДЕНИЕ

За более чем полвека, прошедших со времени открытия полиэдрических боранов и карборанов, они продемонстрировали высокий потенциал использования в самых различных областях, начиная с создания новых материалов и заканчивая медициной [1–5]. Это во многом обусловлено интенсивным развитием их химии и разработкой методов синтеза их различных производных [3, 6–11]. При этом еще несколько лет назад казалось, что потенциал развития методов функционализации этих систем уже практически исчерпан, а химикам, работающим в этой области, остается решать лишь рутинные задачи или, наоборот, ставить перед собой весьма экзотические цели, такие как создание наномашин [12, 13] или молекулярных переключателей [14–17] на основе карборанов.

Революционный прорыв в этой области случился в 2014 г., когда было предложено использовать заранее введенные в карборан первичные функциональные группы в качестве направляющих лигандов для введения различных вторичных заместителей через катализируемую переходными металлами В–Н-активацию карборанового остова [18]. Это существенно упростило введение заместителей в те положения, которые были недоступны прямому замещению (положения 3 и 6), а

также сделало возможным введение различных заместителей в те положения, которые раньше были недоступны замещению вообще (например, положения 4 и 5). Это направление получило быстрое развитие. Уже в 2019 г. была опубликована первая обзорная статья [19], а количество публикаций, посвященных данной тематике, продолжает увеличиваться с каждым годом. При этом необходимо отметить, что реакции В–Н-активации карборанового остова с использованием заместителей в качестве вспомогательных лигандов, приводящие к образованию циклометаллированных комплексов со связью бор–металл, впервые были описаны еще в середине 70-х годов прошлого века [20] и затем активно исследовались в 1980-х годах [21]. Однако в силу разных причин эти два взаимосвязанных процесса изучались отдельно разными исследовательскими группами, одни из которых концентрировались на синтезе и изучении самих В-металлированных комплексов, а другие – на разработке методов синтеза новых производных карборанов и боранов, в которых такие комплексы играют роль промежуточных продуктов каталитического цикла.

В данном обзоре предпринята попытка дать максимально полную картину реакций В–Н-активации полиэдрических боранов и карборанов комплексами переходных металлов с использова-

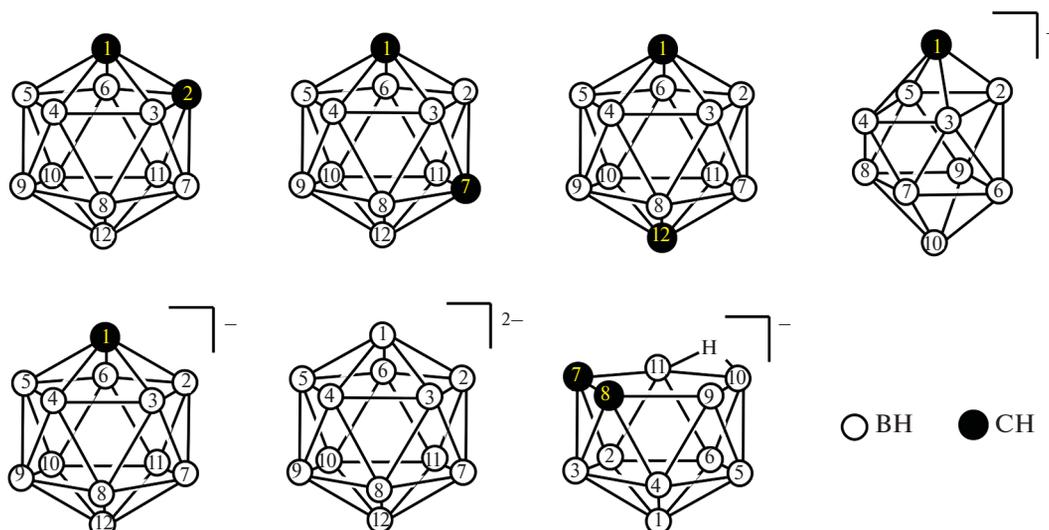


Рис. 1. Типы борных кластеров и порядок нумерации атомов в них.

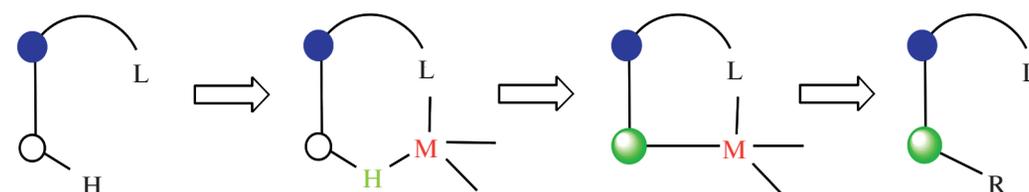


Рис. 2. Общая схема направляемой функциональными группами В–Н-активации полиэдрических гидридов бора с участием комплексов переходных металлов.

нием заместителей, содержащих различные донорные атомы, в качестве вспомогательных лигандов, включая как образование комплексов со связями В–Н...М и В–М, так и их использование в синтезе разнообразных производных боранов и карборанов. В качестве объектов В–Н-активации рассматриваются в первую очередь нейтральные икосаэдрические карбораны $C_2B_{10}H_{12}$, а также анионные борные кластеры 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (нидо-карборан) $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$, 1-карба-клозо-декаборат $[1-CB_9H_{10}]^-$, карба-клозо-додекаборат $[CB_{11}H_{12}]^-$ и клозо-додекаборат $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -анионы (рис. 1).

Как и в случае катализируемых переходными металлами реакций внутримолекулярной С–Н-активации [22–26], предполагаемый механизм реакций В–Н-активации включает несколько стадий, первой из которых является координация переходного металла донорным атомом первичного заместителя-лиганда с последующим замещением одного из лабильных лигандов гидридом ВН, находящимся в орто-положении к замещенному атому. Затем происходит окислительное внедрение металла в связь В–Н, восстановительное отщепление гидрида (как правило, в виде кислоты НХ) с последующей активацией связи С–Х органического реагента (вторичного заместителя) и внедрением вторичного заместителя в

связь В–М с образованием более устойчивой связи В–С (рис. 2). При этом устойчивость образующихся промежуточных комплексов зависит от целого ряда факторов, как электронных (включая природу переходного металла и его лигандного окружения, донорные свойства первичного заместителя, степень гидридности связи В–Н), так и стерических (удаленность донорного атома заместителя от (кар)боранового остова, наличие вблизи реакционного центра других заместителей и т.п.).

В данном обзоре реакции В–Н-активации полиэдрических гидридов бора рассмотрены в порядке уменьшения донорных свойств первичного заместителя в ряду $P(As) > N > O(S)$. Это дает возможность, с одной стороны, рассмотреть их в историческом развитии, а с другой – провести черту между стабильными и более реакционноспособными циклометаллированными комплексами, которые активно используются для введения в борный остов органических заместителей.

Реакции В–Н-активации с участием фосфинов как направляющих лигандов

Благодаря хорошей синтетической доступности разнообразных карборанил-фосфиновых лигандов [26] к настоящему времени получено огромное количество комплексов переходных металлов на их основе [27–30]. Следует отметить,

что присоединение фосфина к атому углерода карборанового остова приводит к значительному понижению его донорного характера вследствие сильного электроноакцепторного влияния С-карборанильной группы, которое может быть частично “погашено” внедрением метиленового слейсера между атомом фосфора и карборановым остовом. С точки зрения направляющего действия фосфинового лиганда, присоединенного к атому углерода С(1) орто-карборана, доступными для В–Н-активации являются атомы бора в положениях В(3) и В(6), а также В(4) и В(5) (рис. 1). При этом первые из них (в положениях В(3) и В(6)) характеризуются меньшей электронной плотностью, что способствует образованию связи бор–металл, однако наличие дополнительного заместителя в соседнем положении С(2) может затруднить атаку металла и сделать более предпочтительной В–Н-активацию по положениям В(4) и В(5).

Как правило, С,С'-дифосфиновые лиганды на основе орто-карборана образуют Р,Р'-хелатные комплексы, в то время как для С-монофосфиновых лигандов характерно образование Р,В-хелатных комплексов с активацией связи В–Н. Так, кипячение комплекса *транс*-[PdCl₂(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к элиминированию HCl с образованием смеси содержащих пятичленные палладоциклы мономерного [PdCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] и димерного [PdCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))]₂ комплексов, которые могут быть разделены кристаллизацией из толуола–гексана [31, 32]. Аналогичным образом кипячение карбораниларсинового комплекса *транс*-[PdCl₂(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к смеси [PdCl(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-As,В(3/4))(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-As)] и [PdCl(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-As,В(3/4))]₂ [32]. В то же время при кипячении *транс*-[PdCl₂(1-Ph₂PCH₂-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂] (R = H, Me) в изопропанолу образуются исключительно димерные комплексы [PdCl(1-Ph₂PCH₂-2-R-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В(3/4))]₂ [32]. Последние также могут быть получены обменными реакциями циклопалладированного N,N-добензиламино комплекса [PdCl(2-Me₂NCH₂C₆H₄-κ²-N,С)]₂ с со-

ответствующими карборанилфосфиновыми лигандами в кипящем хлороформе [32, 33]. Димерные комплексы [PdX(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))]₂ (X = Cl, Br, I) были получены реакцией [PdCl(η³-Allyl)]₂ с 1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁ в уксусной кислоте в присутствии соответствующих галогенидов лития [32]. При обработке пиридином они легко разрываются с образованием соответствующих мономерных комплексов [(Py)PdX(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))] [31, 32]. Следует отметить, что, согласно данным ЯМР-спектроскопии, все эти реакции приводят к смеси продуктов В(3)- и В(4)-активации [32]. Аналогичным образом кипячение комплекса платины *транс*-[PtCl₂(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к циклоплатинированному комплексу [PtCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В)(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] [31].

Взаимодействие карборанилфосфинов 1-R₂P-2-R'-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (R = *t*-Bu, Ph; R' = H, Me, *i*-Pr) с Na₂[PdCl₄] в метаноле или [(PhCN)₂PdCl₂] в бензоле или тетрагидрофуране приводит к содержащим четырехчленные палладоциклы мономерным [PdCl(1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В)(1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] и димерным [PdCl(1-R₂P-2-R'-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В)]₂ (R = *t*-Bu, R' = H; R = Ph, R' = H, Me, *i*-Pr) комплексам (схема 1) [32, 34]. Димерные комплексы [PdX(1-Ph₂P-2-R-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В)]₂ (R = H, Me, *i*-Pr) также были получены обменными реакциями циклопалладированного N,N-добензиламино комплекса [PdCl(2-Me₂NCH₂C₆H₄-κ²-N,С)]₂ с соответствующими карборанилфосфиновыми лигандами в кипящем хлороформе [32, 33]. При этом, согласно данным ЯМР-спектроскопии, реакции с 1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁ и 1-Ph₂P-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ приводят к смеси продуктов В(3)- и В(4)-активации, тогда как реакции с содержащим при втором атоме углерода карборана объемный заместитель 1-Ph₂P-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₁₀ дают исключительно продукт В(4)-активации [32]. В свою очередь, в случае 1-*t*-Bu₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁ реакция приводит к селективному образованию продукта В(3)-активации [PdCl(1-*t*-Bu₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3))] (рис. 3).

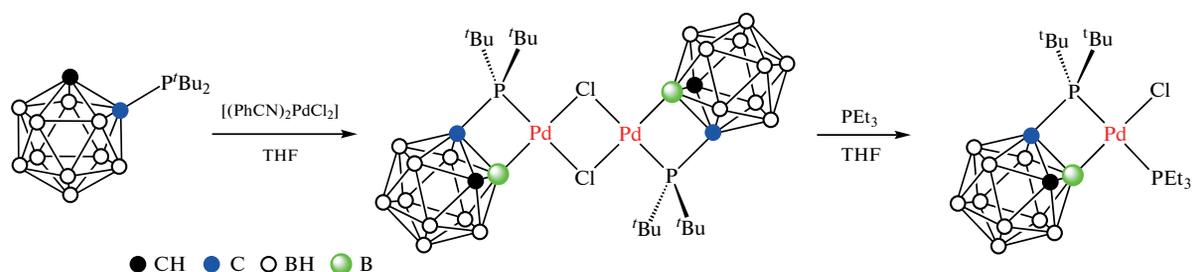


Схема 1.

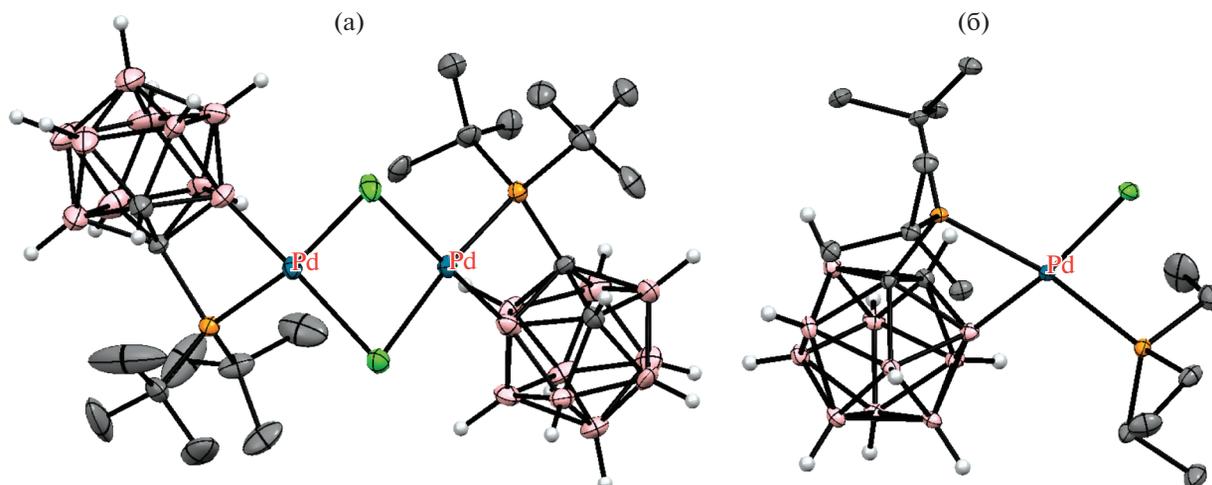


Рис. 3. Строение комплексов $[\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]_2$ (а) и $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Димерный комплекс $[\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]_2$ легко разывается при обработке триэтилфосфином в тетрагидрофуране с образованием $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ (рис. 3, схема 1) [34]. В то же время реакция $[\text{PdCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-2-}i\text{-Pr-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-P,B(4))}]_2$ с $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ в смеси хлороформа и уксусной кислоты приводит к замене четырехчленного палладацикла более устойчивым пятичленным $[\text{PdCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B})]_2$ [32, 35].

Следует отметить, что реакция 1-дифенилфосфино-*орто*-карборана с арилгалогенидами в присутствии Li_2CO_3 и каталитических количеств PdCl_2 приводит к В–Н-активации с образованием соответствующих 1-дифенилфосфино-3-галоген-*орто*-карборанов $1\text{-Ph}_2\text{P-3-X-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), в то время как при использовании более сильного основания ($t\text{-BuOLi}$) в реакциях с арилбромидом образуются продукты С-арилирования $1\text{-Ph}_2\text{P-2-Ar1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (схема 2) [36]:

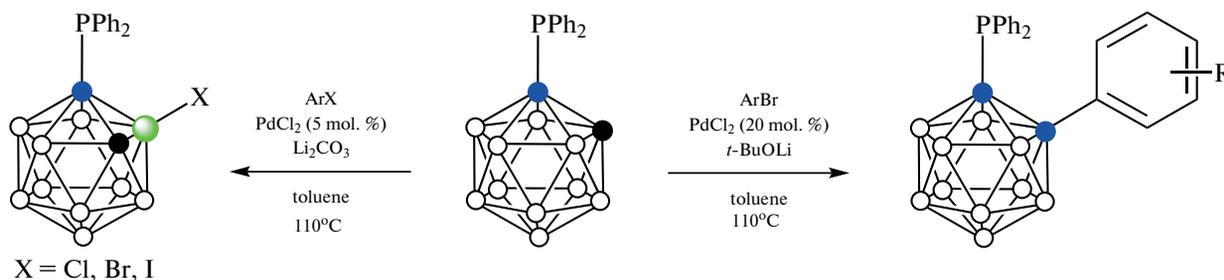


Схема 2.

Комплекс с четырехчленным платинациклом $[\text{PtCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (рис. 4) был получен при перекристаллизации хелатного комплекса $[\text{PtCl}_2(1\text{-PPh}_2\text{-2-PF}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,P'})]$ [37].

Циклометаллированные карборанилфосфиновые комплексы родия и иридия были получены на основе 1-дифенилфосфинометил-*орто*-карборана. Взаимодействие $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с комплексами родия(I) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$, $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ или $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в кипящем гексане в присутствии пиридина или его производных приводит к соответствующим В(3)-металлированным ком-

плексам родия(III) $[\text{RhHCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{H, 3-Me, 4-Me, 4-OMe}$) (схема 3). Предполагается, что реакция протекает через образование комплекса $\text{trans-}[(\text{CO})\text{RhCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})_2]$, который был выделен при проведении реакции при комнатной температуре в отсутствие пиридина [38, 39]. Аналогичный иодидный комплекс $[\text{RhI}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2]$ был получен исходя из $[(\text{COD})\text{RhI}]_2$ [38]. Реакции $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ приводят к соответствующим комплексам родия(III) и иридия(III) $[(\text{COD})\text{MnCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ [36].

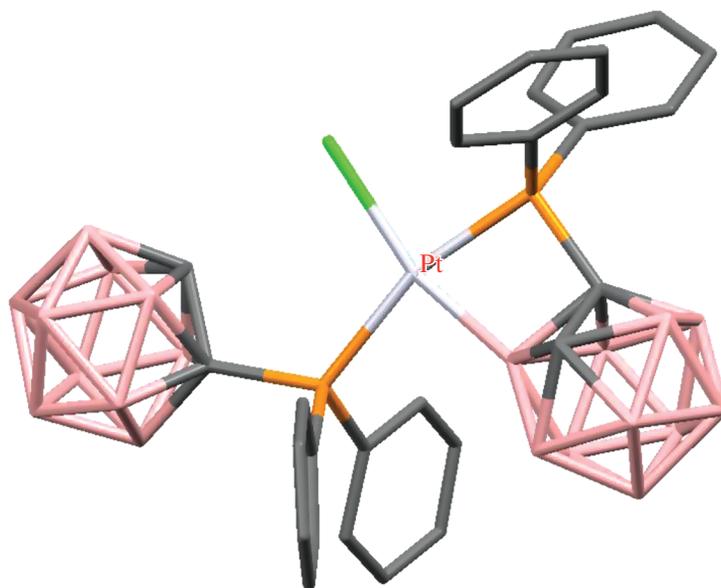


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{PtCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

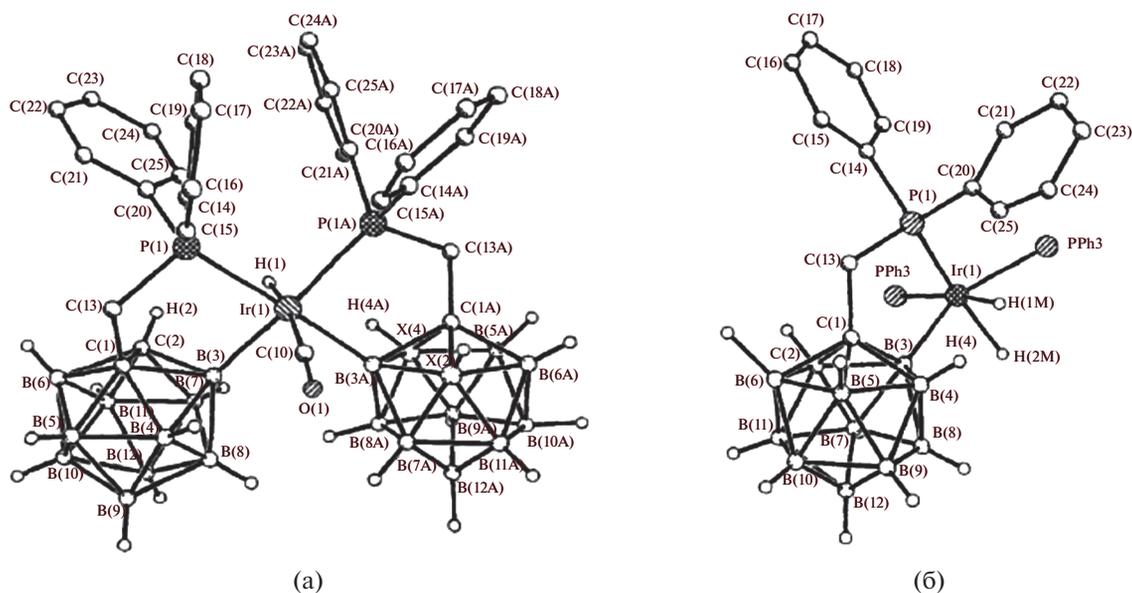


Рис. 5. Строение комплексов $[(\text{CO})\text{IrH}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (а) и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и фенильные группы лигандов не показаны для ясности.

$1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)}]$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ (схема 3) [38, 39]. Комплексы $[(\text{Py})_2\text{RhHCl}(1\text{-Me}_2\text{AsCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ и $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1\text{-Me}_2\text{AsCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ были получены аналогичным образом исходя из 1-диметиларсинометил-орто-карборана [39].

Реакция $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с моногидридным комплексом иридия(I) $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}(\text{CO})]$ приводит к окислительному В(3)-циклометаллированию с образованием смеси диастереомерных дигидридных комплексов иридия(III) $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$.

$1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)}]$. При избытке карборанилфосфина происходит двойное циклометаллирование с образованием моногидридного комплекса $[(\text{CO})\text{IrH}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (рис. 5) в виде смеси диастереомеров [40]. Реакция $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с моногидридным комплексом иридия(I) $[(\text{COD})(\text{Ph}_3\text{P})\text{IrH}]$ в гексане приводит к В(3)-циклометаллированию с образованием дигидридного комплекса иридия(III) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (рис. 5) [40].

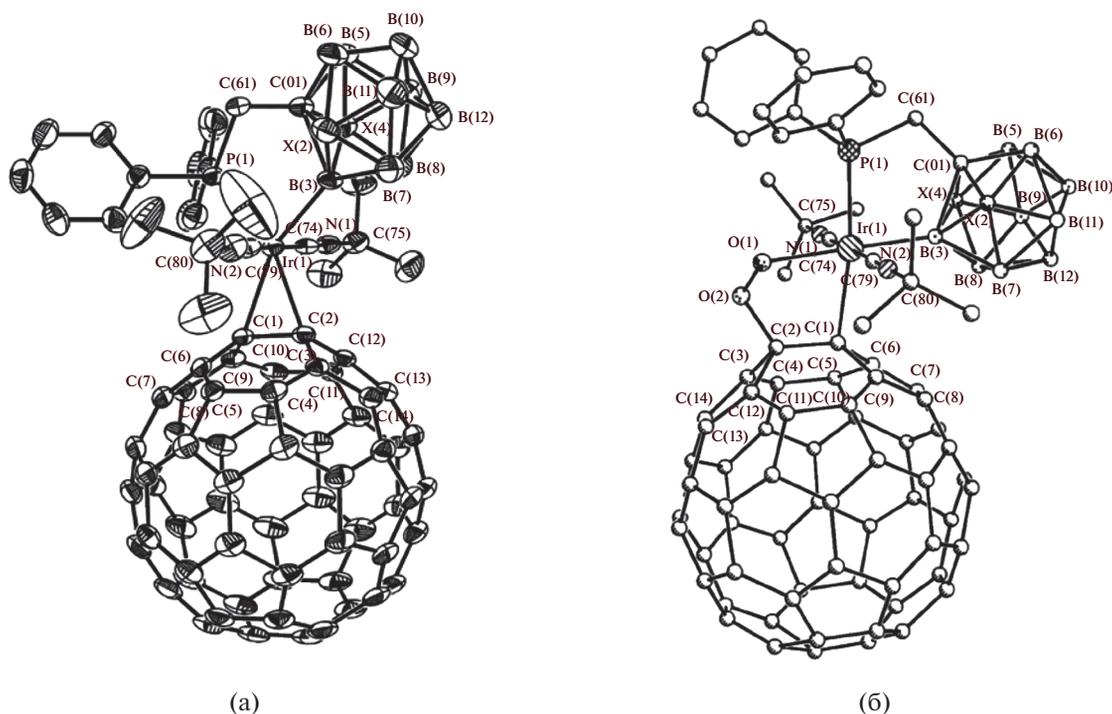


Рис. 6. Строение комплексов $[(\eta^2-C_{60})Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$ (а) и $[\sigma-C_{60}OO-Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности. Воспроизводится с разрешения из работ [41] и [42]. Copyright © (2002, 2003) John Wiley & Sons, Inc.

Взаимодействие циклометаллированных дигидридных комплексов $[IrH_2(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B)(PPh_3)(L)]$ ($L = PPh_3, CO$) с фуллереном C_{60} в присутствии $t-BuNC$ в кипящем толуоле приводит к элиминированию водорода с образованием комплекса $[(\eta^2-C_{60})Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$, содержащего в координацион-

ной сфере металла карборанилфосфиновый и фуллереновый лиганды (рис. 6) [41]. Окисление последнего кислородом в хлороформе приводит к избирательному внедрению молекулы кислорода в связь Ir–C в *транс*-положении к атому бора карборана с образованием комплекса $[\sigma-C_{60}OO-Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B)(t-BuNC)_2]$ [42].

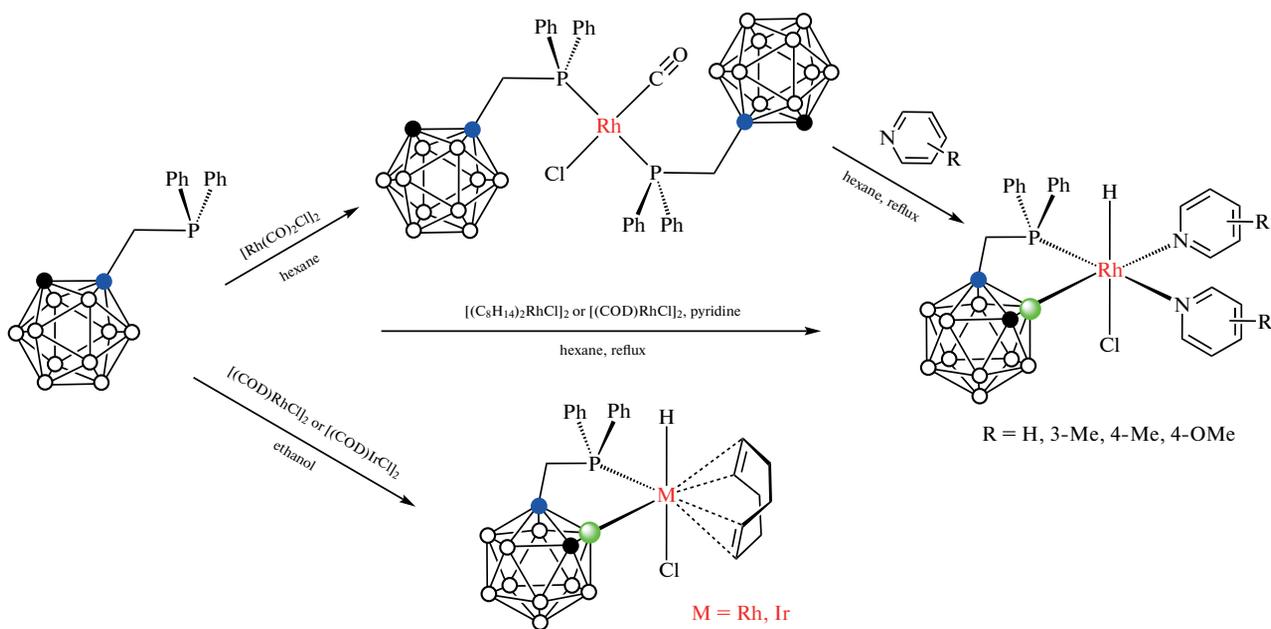


Схема 3.

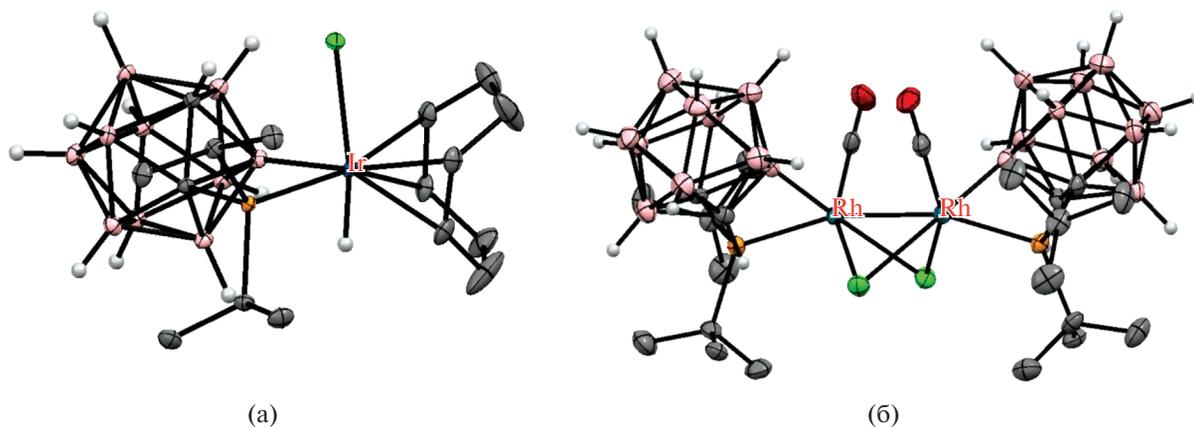


Рис. 7. Строение комплексов $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (а) и $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Реакция 1-диметилфосфино-орто-карборана $1\text{-Me}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с комплексом иридия(I) $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ в кипящем циклогексане приводит к окислительному внедрению металла в связь В(3)–Н с образованием комплекса иридия(III) $[\text{IrHCl}(1\text{-Me}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})_2(1\text{-Me}_2\text{P-1,2-}$

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (схема 4) [20]. Реакция 1-ди-изопропилфосфино-орто-карборана $1-i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ в гексане при комнатной температуре приводит к циклометаллированному комплексу $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (схема 4, рис. 7) [43].

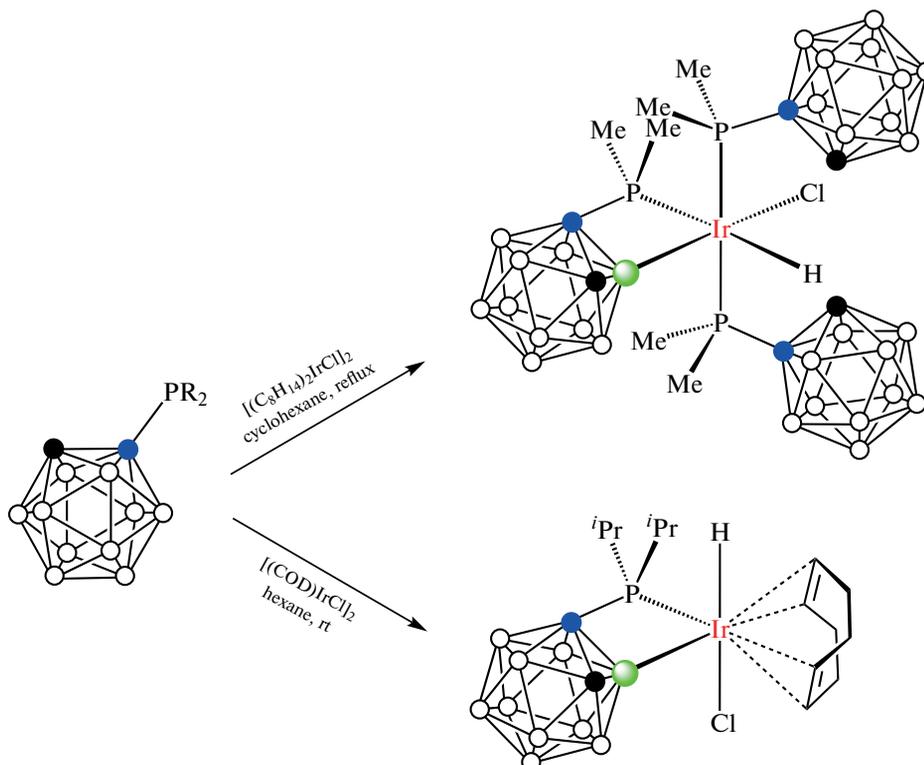


Схема 4.

Реакция 1-ди-*tert*-бутилфосфино-орто-карборана с комплексом родия(I) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ в толуоле неожиданно привела к образованию цик-

лометаллированного диродиевого(III) комплекса $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (схема 5, рис. 7) [32].

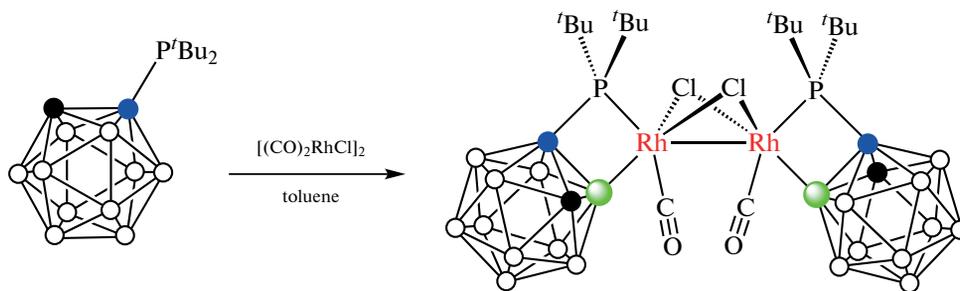


Схема 5.

Образование циклометаллированных комплексов является ключевой стадией Rh-катализируемого 3-моно- и 3,6-диариллирования 1-ди-

фенилфосфино-*орто*-карборана арилбромидами, а также 3,6-диалкилирования винил- и аллилбензолами (схема 6) [36].

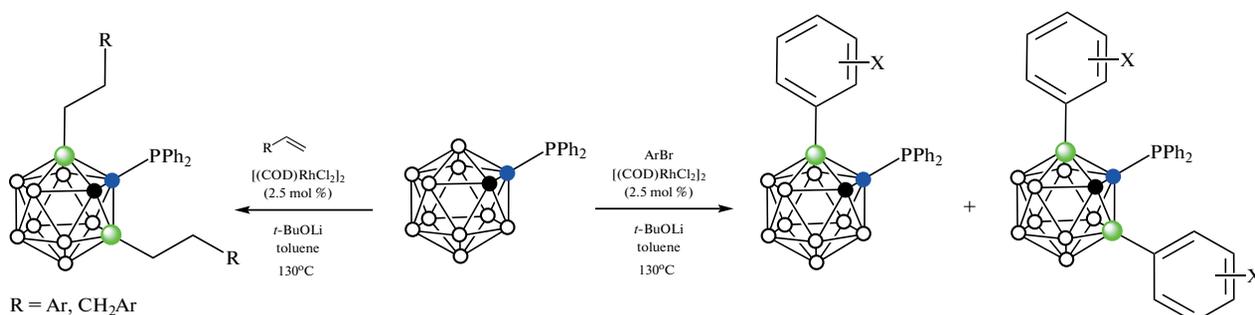


Схема 6.

Показано, что В–Н-активация может быть заблокирована введением объемных заместителей при соседнем атоме углерода карборана. Так, реакция 1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с [(CO)₂RhCl]₂ в бензоле при 60°C медленно (в течение 6 сут) приводит к дикарбонильно-

му комплексу родия [(CO)₂RhCl(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂, который обратимо теряет CO с образованием димерного комплекса с хлоридными мостиками [(CO)Rh(μ-Cl)(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂ (схема 7, рис. 8) [44].

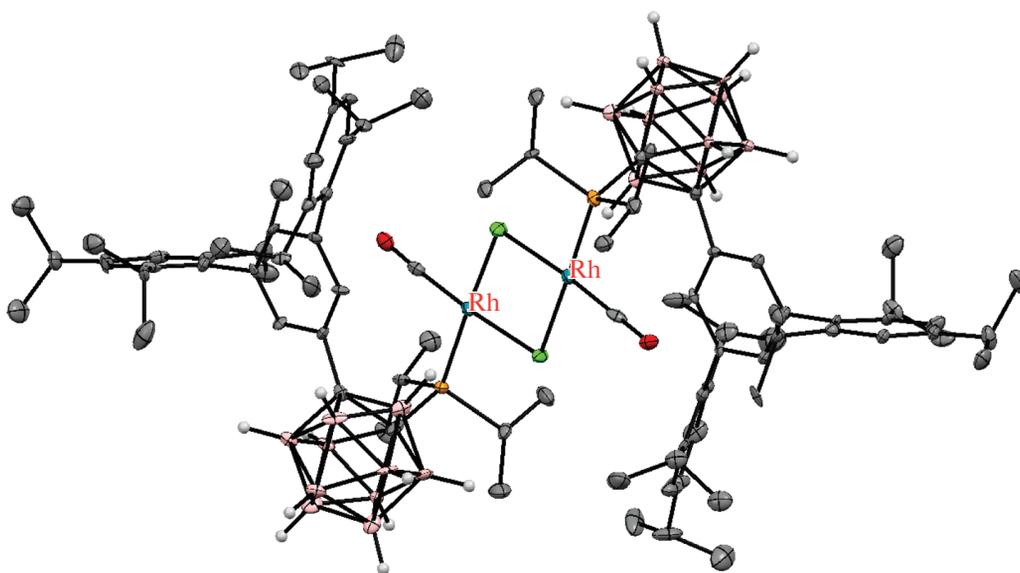


Рис. 8. Строение комплекса [(CO)Rh(μ-Cl)(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂ (атомы водорода заместителей не показаны для ясности).

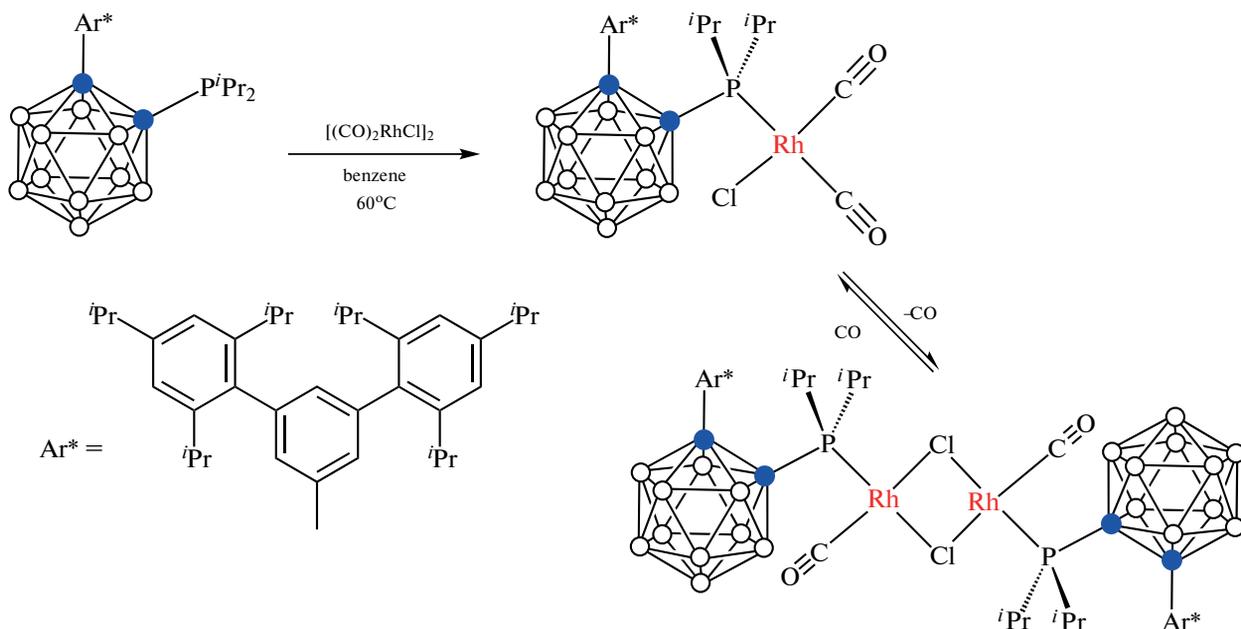


Схема 7.

Взаимодействие $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с RuCl_3 в 2-метоксиэтаноле в присутствии формальдегида приводит к дифосфинному комплексу $[\text{RuCl}(\text{CO})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,Н})]$, в котором один карборанилфосфиновый лиганд координирован по $\kappa^2\text{-P,В}$ -типу, а второй – по $\kappa^2\text{-P,НВ}$ -типу. Реакция этого комплекса с CO в бензоле приводит к замене ВН-группы карборана в коор-

динационной сфере металла карбонилем с образованием комплекса $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, в котором оба фосфиновых лиганда находятся в *транс*-положении и который медленно изомеризуется в соответствующий *цис*-изомер (рис. 9, схема 8) [45, 46]. Взаимодействие $[\text{RuCl}(\text{CO})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,Н})]$ с более сильными лигандами, такими как 2,2'-

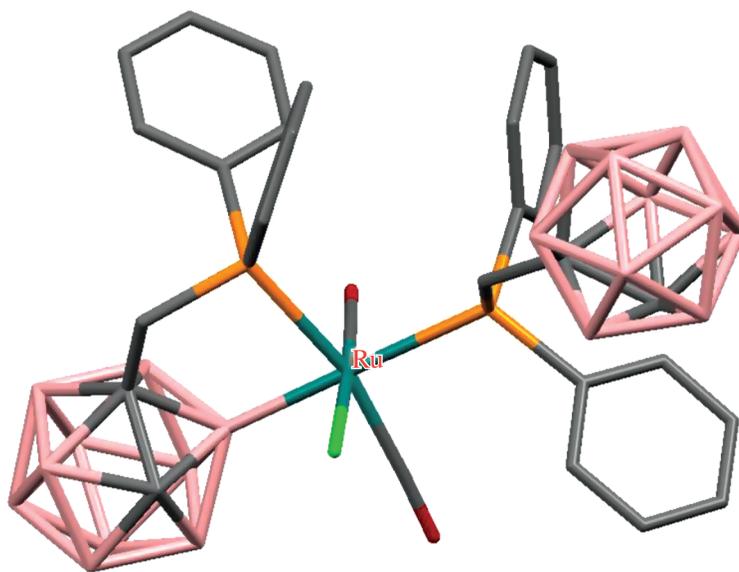


Рис. 9. Строение комплекса $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

бипиридин или 4-пиколин, приводит к полной потере одного из карборанилфосфиновых лигандов с образованием комплексов $[\text{RuCl}(\text{CO})(1-$

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(\text{NC}_5\text{H}_4-4-\text{Me})_2]$ и $[\text{RuCl}(\text{CO})(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(2,2'-\text{Bipy})]$ соответственно (схема 8) [45].

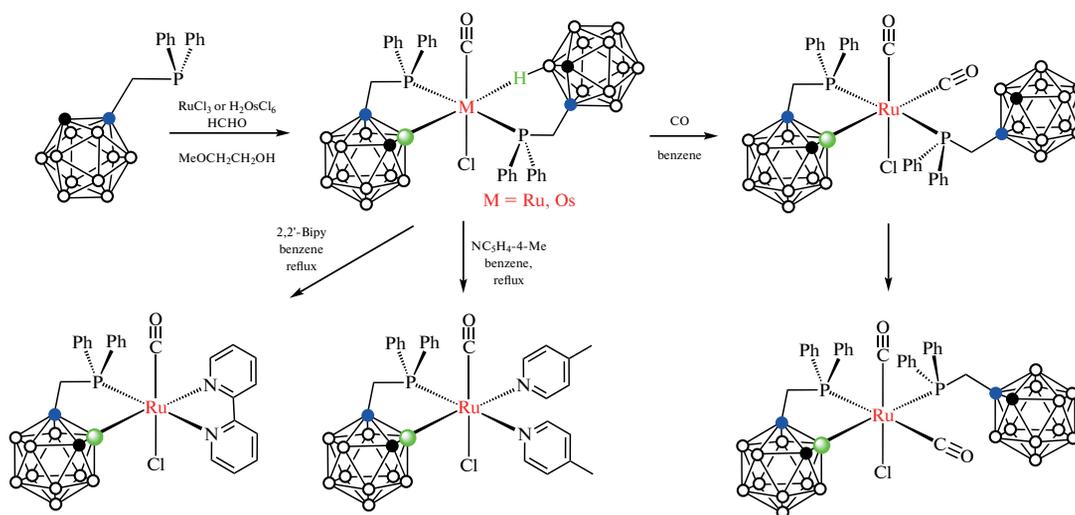


Схема 8.

Реакция $1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с H_3OsCl_6 протекает аналогичным образом, приводя к $[\text{OsCl}(\text{CO})(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}-\kappa^2-\text{P},\text{H})]$ (схема 8), в то время как в случае стерически затрудненного карборанилфосфина $1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ реакция дает смесь продуктов $B(3)-$ и $B(4)-$ активации [46].

В *нидо*-карборанилфосфине $[7-\text{Ph}_2\text{P}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, образующемся при удалении одной из соседних с атомами углерода борных вершин 1-дифенилфосфино-*орто*-карборана, три соседние с замещенным атомом углерода ВН-группы (положе-

ния 2, 3 и 11) сильно отличаются по степени своей гидридности. При этом в отсутствие других лигандов наиболее гидридная из них может выступать в качестве донора при образовании комплексов с переходными металлами. Так, реакция $[7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{Ph}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с циклометаллированным палладиевым комплексом $[\text{Pd}((R)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2-\kappa^2-\text{C},\text{N})(\mu-\text{Cl})_2]$ в хлористом метиле приводит к смеси диастереомерных комплексов со связью $\text{Pd}\dots\text{H}-\text{B}$ $[\text{Pd}((R)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2-\kappa^2-\text{C},\text{N})((R/S)-7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{Ph}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{H})]$ (схема 9, рис. 10), которые были разделены дробной кристаллизацией [47].

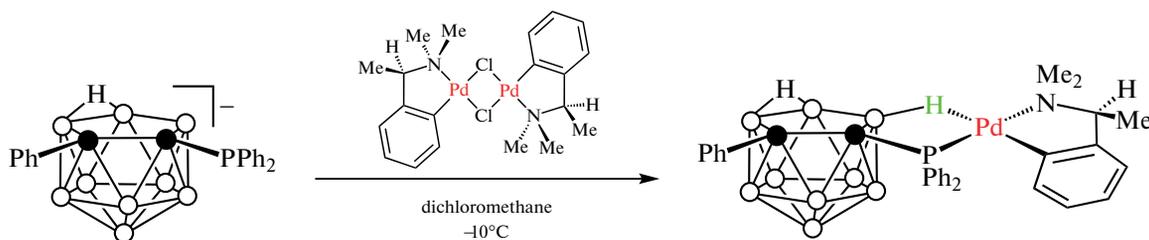


Схема 9.

Ряд плоскокватратных комплексов родия $[\text{Rh}(7-\text{R}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}' = \text{Me}$), в которых карборанилфосфиновый лиганд координируется металлом с помощью связей $\text{P}-\text{Rh}$ и $\text{B}(11)-\text{H}\dots\text{Rh}$, был получен взаимодействием соответствующих *нидо*-карборанилфосфинов $[7-\text{R}_2\text{P}-$

$8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ в этаноле (схема 10, рис. 11) [48]. В то же время взаимодействие *нидо*-карборанилфосфинов $[7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в хлористом метиле или этаноле приводит к соответствующим пятикоординационным комплексам родия $[(\text{COD})\text{Rh}(7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^3-\text{P},\text{H},\text{H})]$, в

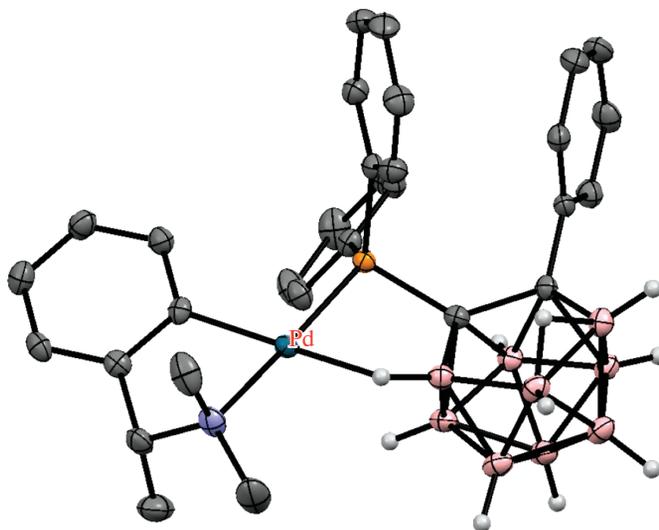


Рис. 10. Строение комплекса $[\text{Pd}((R)\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2\text{-}\kappa^2\text{-C,N})((R)\text{-7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

которых карборанилфосфиновый лиганд координируется родием через PPh_2 -, $\text{B}(1)\text{-H}$ - и $\text{B}(2)\text{-H}$ -группы (схема 10, рис. 11) [47, 49]. Реакции рацемического или энантимерно чистого *нидо*-карборанилфосфина $[\text{7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в присутствии хелатных лигандов *бис*(фенилфосфино) (1,1'-*бис*(дифенилфосфи-

но)ферроцен, 1,4-*бис*(дифенилфосфино)бутан, (*S,S*)-BINAP, (*R,R*)- или (*S,S*)-DIOP) в этаноле приводят к соответствующим плоскоквдратным комплексам родия $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Z-}\kappa^2\text{-P,P}'\}]$, где $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Z} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, BINAP или DIOP (схема 10) [47].

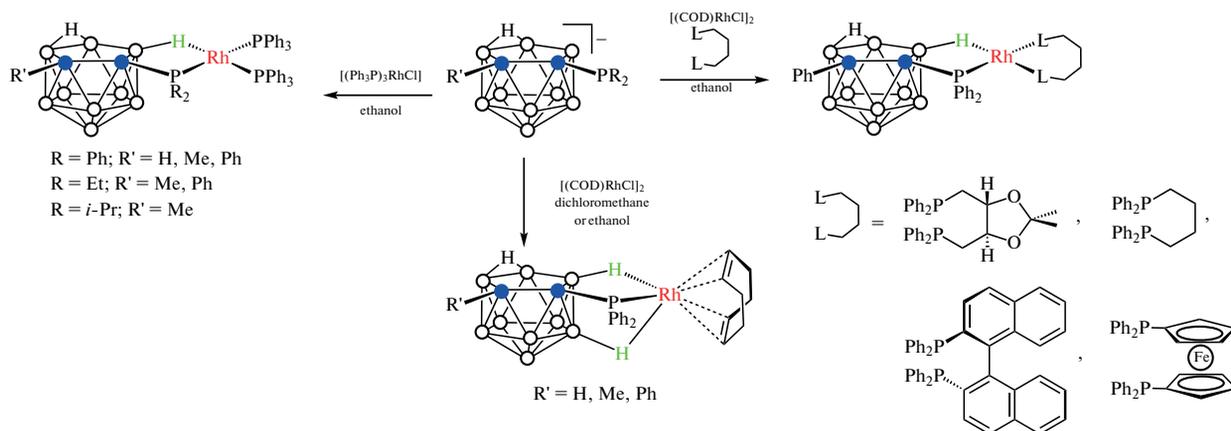


Схема 10.

Благодаря высокой лабильности связей $\text{B-H}\dots\text{Rh}$ *экзо-нидо*-карборанилфосфиновые комплексы родия проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях [50]. Так, комплексы $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) катализируют реакцию гидрирования метациклина до доксициклина (антибиотика широкого спектра действия) с высоким выходом и очень высокой диастереоселективностью ($\sim 100\%$) [48]. Как $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}$

$\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$), так и $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')]]$ являются активными катализаторами циклопропанирования олефинов диазоацетатами [51]. Комплексы $[\text{Rh}(\text{7-R}_2\text{P-8-R}'\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph, R}' = \text{H, Me}; \text{R} = \text{Et, R}' = \text{Me}; \text{R} = i\text{-Pr, R}' = \text{Me}$) были изучены в качестве катализаторов реакции гидрирования 1-гексена [48], а хиральные комплексы $[(\text{COD})\text{Rh}((R)\text{- и } (S)\text{-7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')]]$ и $[\text{Rh}((R)\text{- и } (S)\text{-7-Ph}_2\text{P-}$

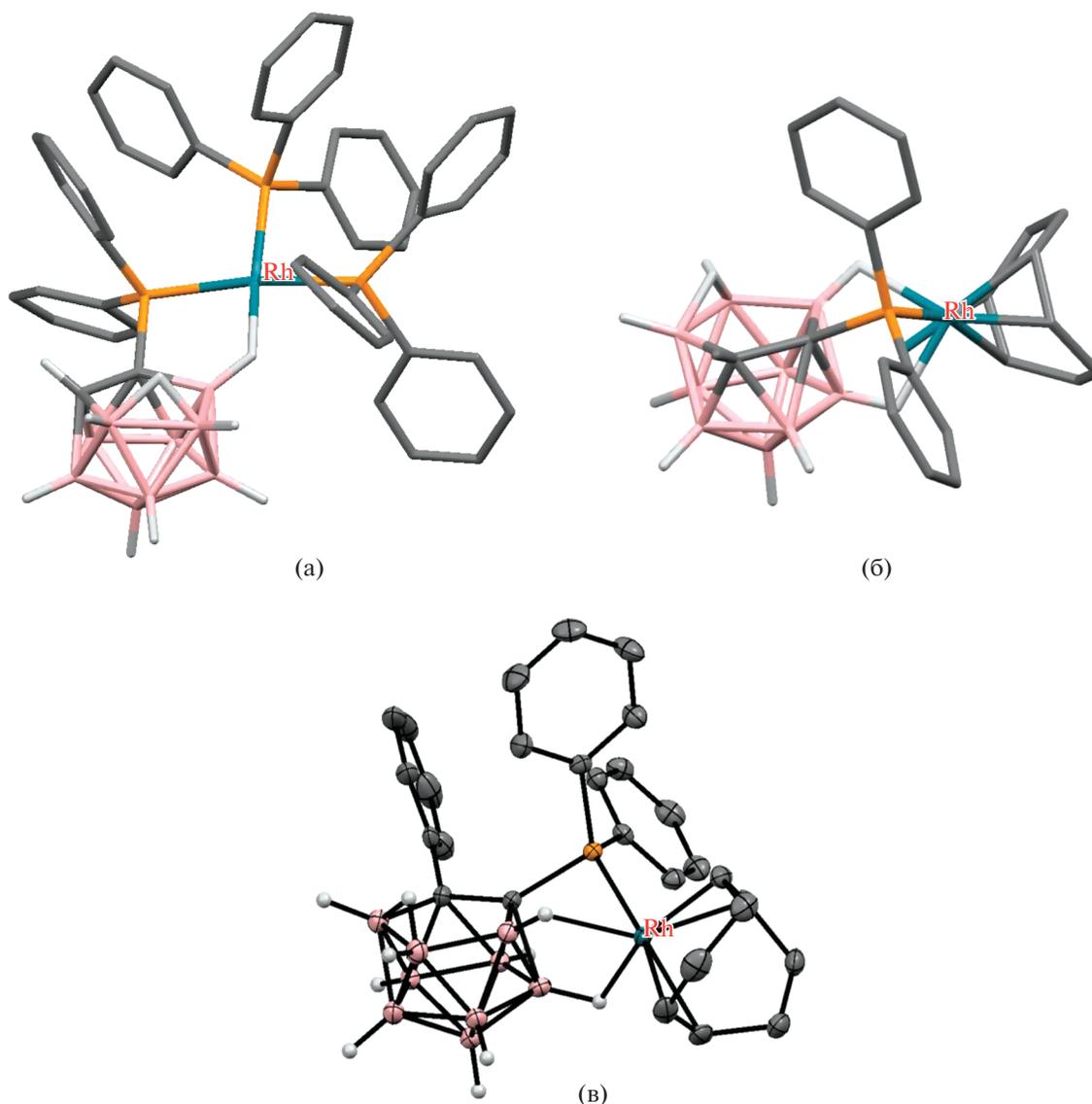


Рис. 11. Строение комплексов $[Rh(7-Ph_2P-7,8-C_2B_9H_{11}-\kappa^2-P,H)(PPh_3)_2]$ (а), $[(COD)Rh(7-Ph_2P-8-Me-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')]$ (б) и $[(COD)Rh(7-Ph_2P-8-Ph-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

$8-Ph-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^2-P,H)((R,R)-DIOP-\kappa^2-P,P')$ исследовались как катализаторы энантиоселективного гидрирования ацетамидоантарной кислоты и кетопантолактона, а также энантиоселективного гидросилилирования ацетофенона [47].

Иридиевый комплекс $[(\eta^5-C_5Me_5)IrH(7-Ph_2P-7,8-C_2B_9H_{11}-\kappa^2-P,H)]$ (рис. 12) был получен непосредственно реакцией 1-дифенилфосфино-ортокарборана с $[Cp^*IrCl_2]_2$ в метаноле в присутствии ацетата натрия (схема 11) [52].

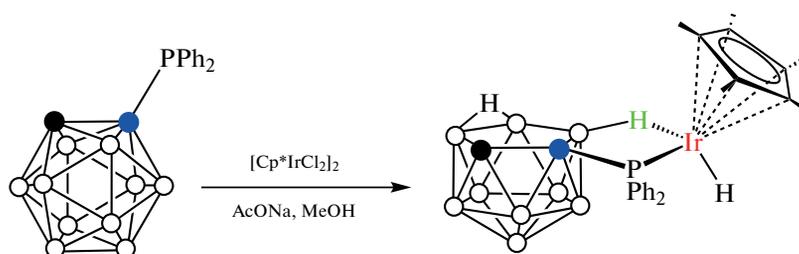


Схема 11.

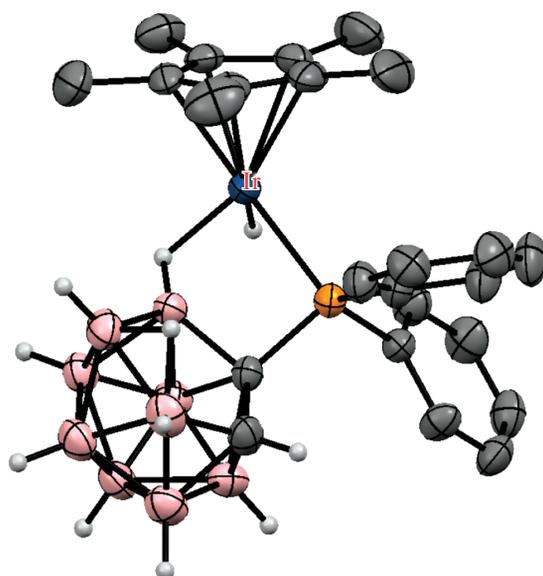


Рис. 12. Строение комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(7\text{-Ph}_2\text{P-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

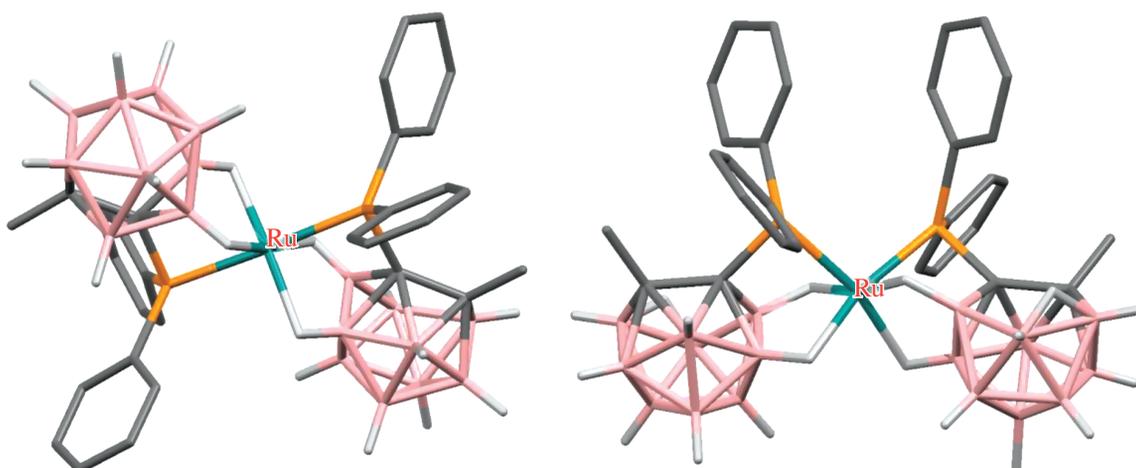


Рис. 13. Строение различных изомеров комплекса $[\text{Ru}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')_2]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Взаимодействие $[7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ приводит к образованию *бис*(фосфинового) комплекса $[\text{Ru}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')_2]$, в котором оба *нидо*-карборанилфосфиновых лиганда координируются атомом рутения через PPh_2^- , B(11)-

H- и B(2)-H -группы (схема 12). Вследствие наличия в исходном *нидо*-карборанилфосфине двух энантиомеров такая координация может приводить к образованию шести различных изомеров, два из которых были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 13) [53].

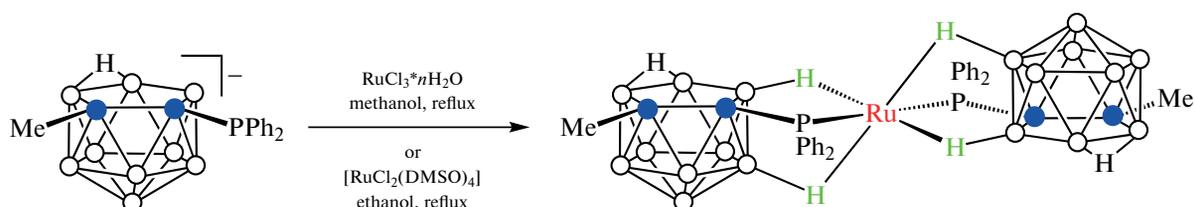


Схема 12.

Взаимодействие *нидо*-карборанилфосфинов $[7-R_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ ($R = Et, R' = Et; R = Ph, R' = H, Me, Ph$) с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем этаноле приводит к соответствующим октаэдрическим комплексам рутения $[RuCl(7-R_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$, в которых карборанилфосфиновый лиганд координируется к атому рутения через PR_{H_2} -, $B(11)-H$ - и $B(2)-H$ -группы (схема 13, рис. 14). Трифенилфосфиновый лиганд в *транс*-положении к PR_{H_2} -группе может быть легко замещен молекулой этанола, тетрагидропиофена или оксида углерода с образованием соответствующих комплексов $[RuCl(7-R_2P-8-R'-$

$7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)(L)]$ ($L = CO, THT, EtOH$) (схема 13, рис. 14). Аналогичным образом реакции *нидо*-карборанилфосфинов $[7-Ph_2P-8-R-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ ($R = H, Me, Ph$) с $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем этаноле приводят к соответствующим гидридным комплексам $[RuH(7-Ph_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$ (схема 13) [54]. Обнаружено, что гидридные комплексы $[RuH(7-Ph_2P-8-R-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$ ($R = H, Me$) являются эффективными катализаторами циклопропанирования олефинов этилдиозацетатом [55].

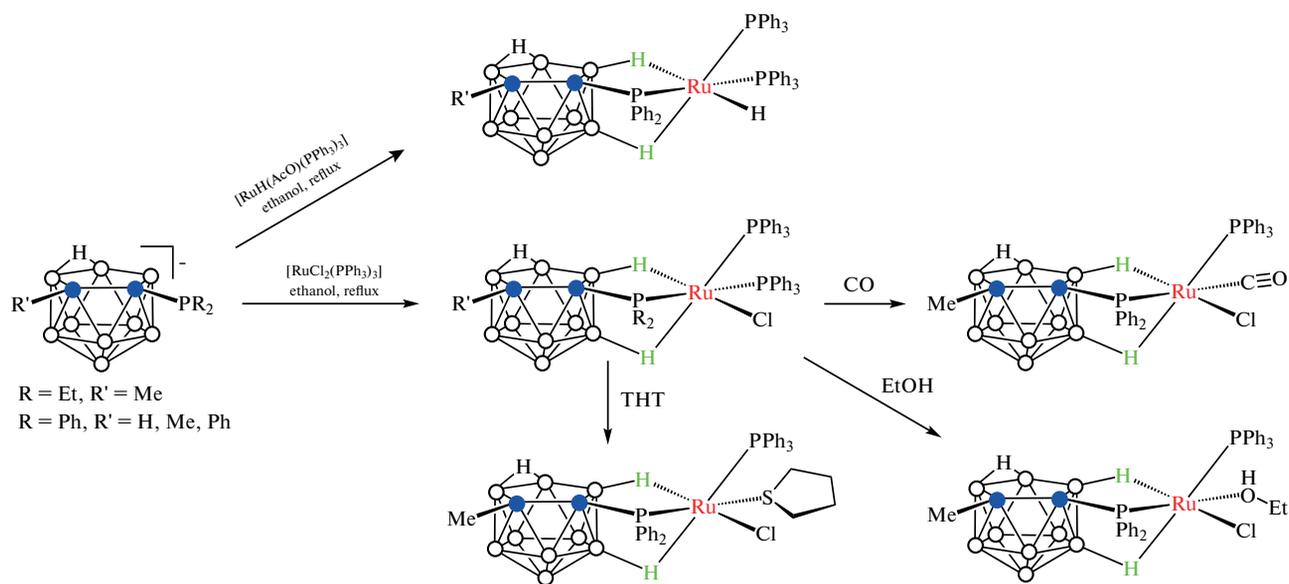


Схема 13.

Интересно, что взаимодействие *бис*(дифенилфосфино) *нидо*-карборана $[7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ или $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем метаноле вместо ожидаемых κ^2-P,P' -комплексов приводит к аналогичным κ^3-P,H,H' -комплексам, тогда как реакция с $[RuCl_2(PPh_2Me)_4]$ дает κ^3-P,P',H -комплекс $[Ru(7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,P',H)_2]$ (схема 14) [56].

Интересно, что взаимодействие *бис*(дифенилфосфино) *нидо*-карборана $[7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ или $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем метаноле вместо ожидаемых κ^2-P,P' -комплексов приводит к аналогичным κ^3-P,H,H' -комплексам, тогда как реакция с $[RuCl_2(PPh_2Me)_4]$ дает κ^3-P,P',H -комплекс $[Ru(7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,P',H)_2]$ (схема 14) [56].

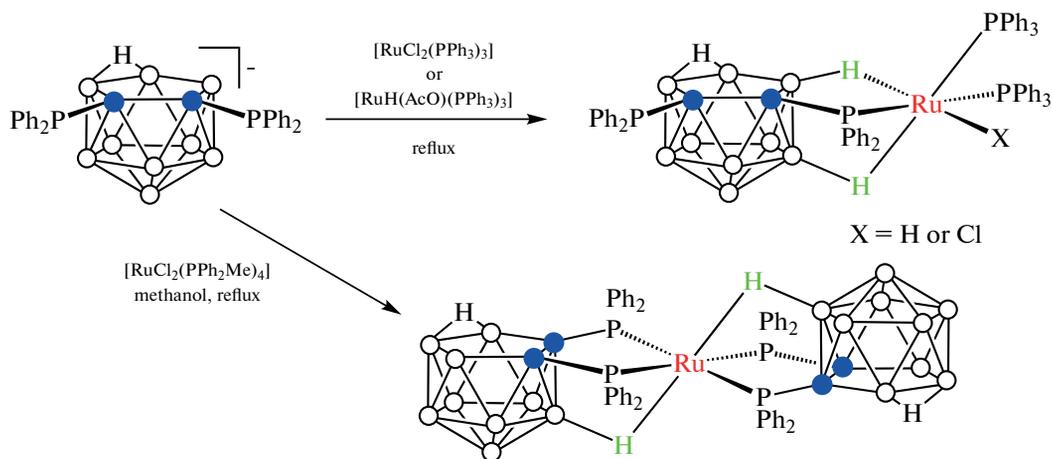


Схема 14.

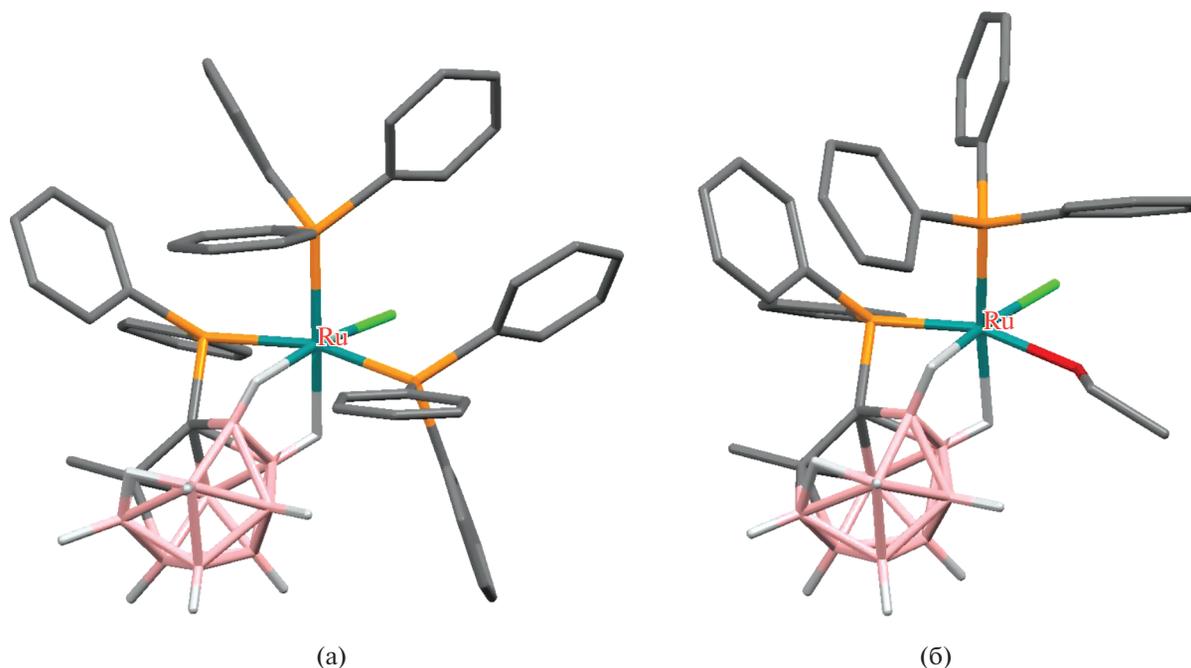


Рис. 14. Строение комплексов $[\text{RuCl}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')(\text{PPh}_3)_2]$ (а) и $[\text{RuCl}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')(\text{PPh}_3)(\text{EtOH})]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Полученные рутениевые комплексы являются эффективными катализаторами присоединения четыреххлористого углерода к олефинам и радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола [57].

Особый интерес представляют C,C' -дифосфины на основе *мета*-карборана, отличающиеся от C,C' -дифосфинов на основе *орто*-карборана, которые обычно образуют P,P' -хелатные комплексы. Для дифосфинов на основе *мета*-карборана положения В(2) и В(3) доступны для активации с участием обоих фосфиновых групп, что позволяет получать карборановые аналоги C -пинцетных комплексов переходных металлов. Так, реакция 1,7-бис(фосфинит)карборана 1,7-(*i*- Pr_2PO)₂-1,7-

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с NiCl_2 в смеси тетрагидрофурана и толуола при 90°C приводит к селективной В(2)–Н-активации карборанового остова с образованием (РОВОП)NiCl комплекса $[\text{NiCl}(1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')]]$. Попытка окисления этого комплекса 1 экв. иода в тетрагидрофуране наряду с замещением хлорида иодидом приводит к активации связи В(3)–Н с образованием комплекса $[\text{NiI}(1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-3-I-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')]]$ (схема 15, рис. 15). Реакция с избытком иода приводит к окислению фосфинитных заместителей с деструкцией комплекса и образованием $[1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{I})\text{O})_2\text{-2,3-I}_2\text{-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8](\text{I}_3)_2$ [58].

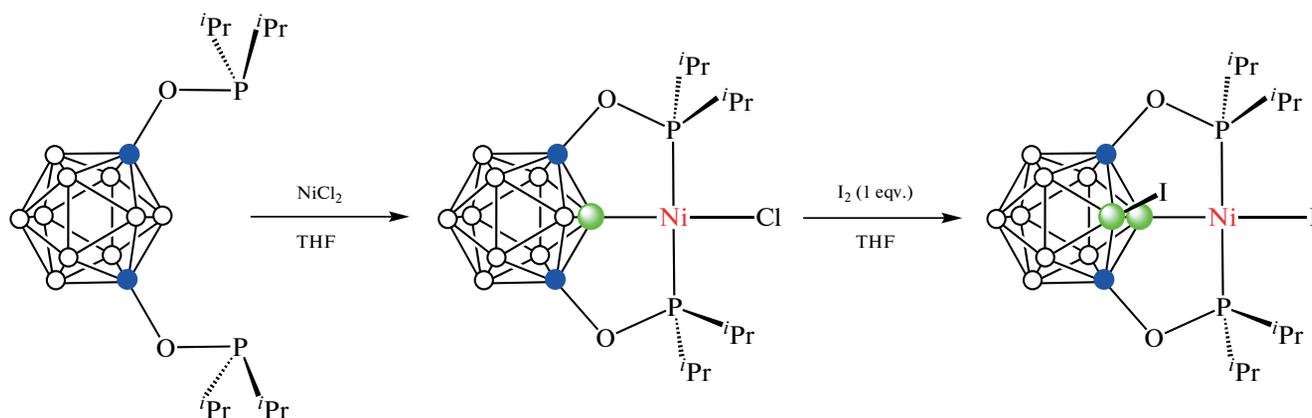


Схема 15.

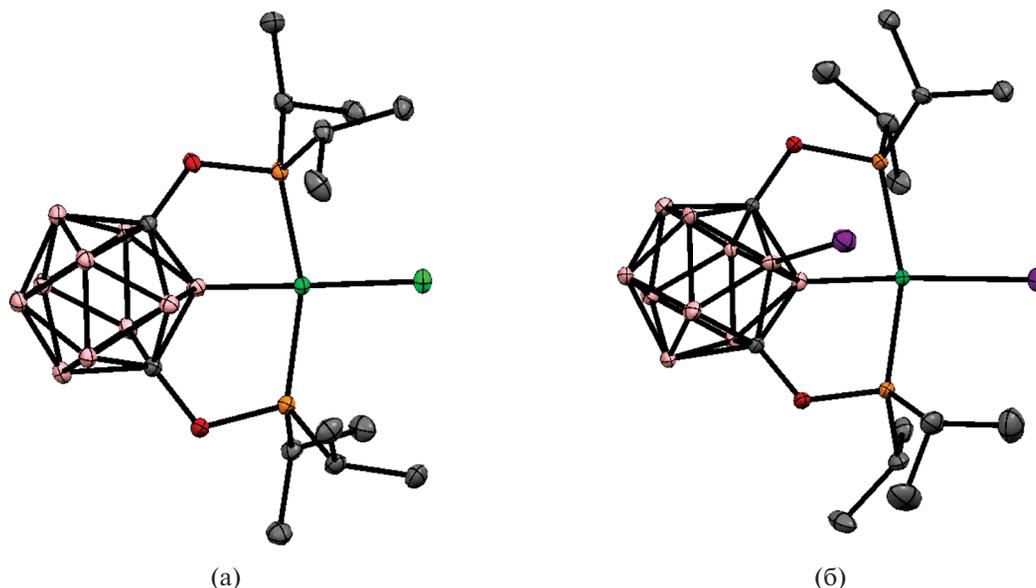


Рис. 15. Строение комплексов $[\text{NiCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р'})]$ (а) и $[\text{NiI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I-1,7-С}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,В,Р'})]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

Реакция $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ в тетрагидрофуране при комнатной температуре приводит к получению РОВОР пинцетного комплекса родия(III) $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р'})](\text{PPh}_3)$, который при обработке Et_3N претерпевает восстановительное элиминирование HCl с образованием 16-электронного комплекса родия(I) $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р'})](\text{PPh}_3)$. Последний при обра-

ботке иодбензолом в тетрагидрофуране вступает в реакцию окислительного присоединения с образованием $[\text{Rh}(\text{Ph})\text{I}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р'})]$, который, в свою очередь, при нагревании с ацетонитрилом в бензоле подвергается $\text{В}(3)\text{-H}$ -активации с миграцией фенильной группы и образованием гидридного комплекса $[\text{Rh}\text{-HI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-Ph-1,7-С}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,В,Р'})](\text{MeCN})$ (схема 16, рис. 16) [59].

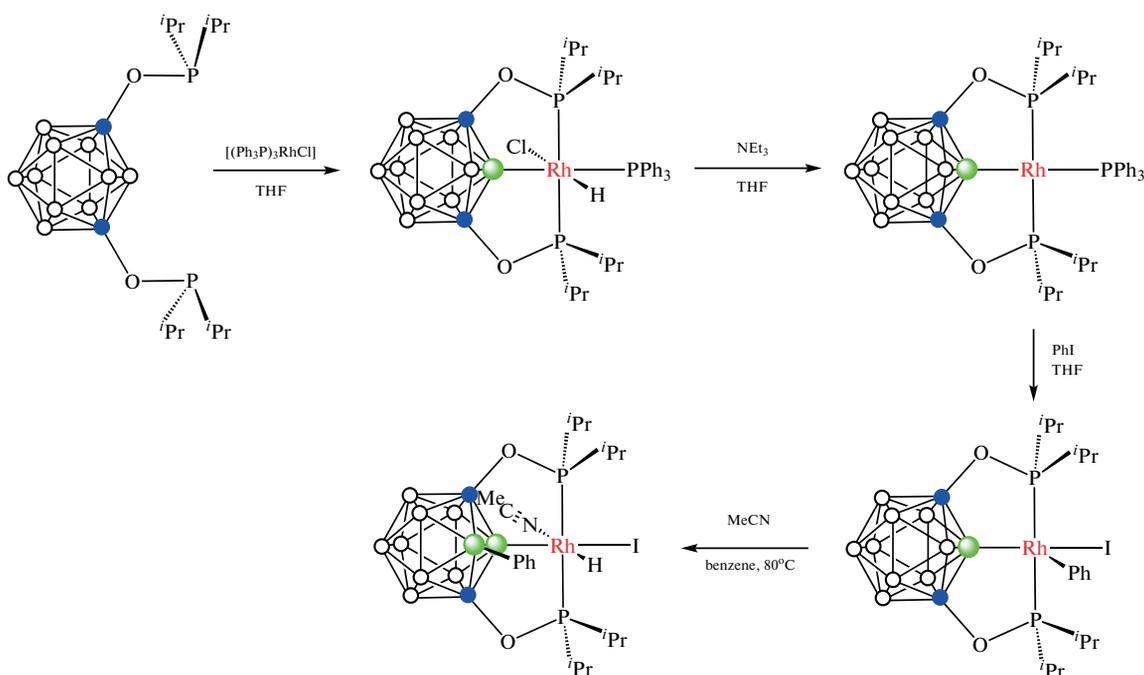


Схема 16.

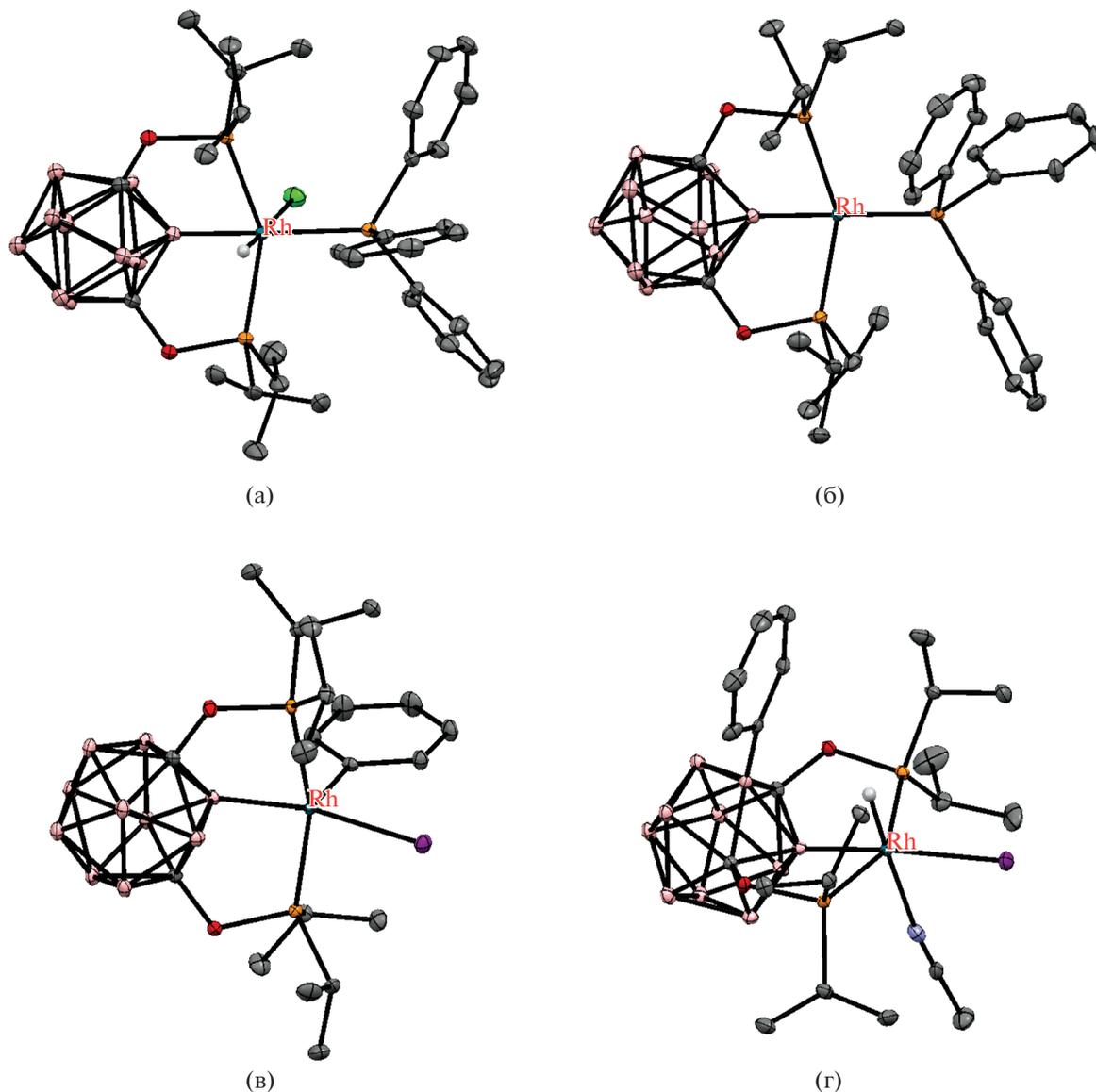


Рис. 16. Строение комплексов $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{PPh}_3)]$ (а), $[\text{Rh}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{PPh}_3)]$ (б), $[\text{Rh}(\text{Ph})\text{I}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')]$ (в) и $[\text{RhHI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-Ph-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{MeCN})]$ (г). Атомы водорода не показаны для ясности.

Реакция $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ в кипящем бензоле приводит к образованию РОВОР комплекса рутения(II) $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$, обработка которого Et_3N дает (BB)-карбориновый комплекс рутения(0) $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V,P}')(\text{CO})_2]$ как продукт двойной В–Н-активации (рис. 17). Полученный металлоцикл (BB)>Ru может рассматриваться как неорганический аналог циклопропана с двумя сильно напряженными ($2c-2e$) σ -связями В–Ru. Значительное искажение экзополедирических связей карборана приводит к повышенной реакционной способности этих изогнутых связей В–Ru, кото-

рые могут выступать в качестве нуклеофильных центров. Поэтому реакция образования (BB)-карборинового комплекса обратима и добавление HCl приводит к разрыву одной из связей Ru–В с образованием хлоридного комплекса рутения(II) (схема 17). Аналогичным образом реакция (BB)-карборинового комплекса рутения(0) с терминальным ацетиленом приводит к формальному окислительному присоединению с образованием В-карборанилацетилидного комплекса рутения(II) $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$, тогда как реакция с 3-гексином при УФ-облучении приводит к циклоприсоединению последнего с образованием комплекса рутения(II) с В–C(Et)=C(Et)–Ru мостиком

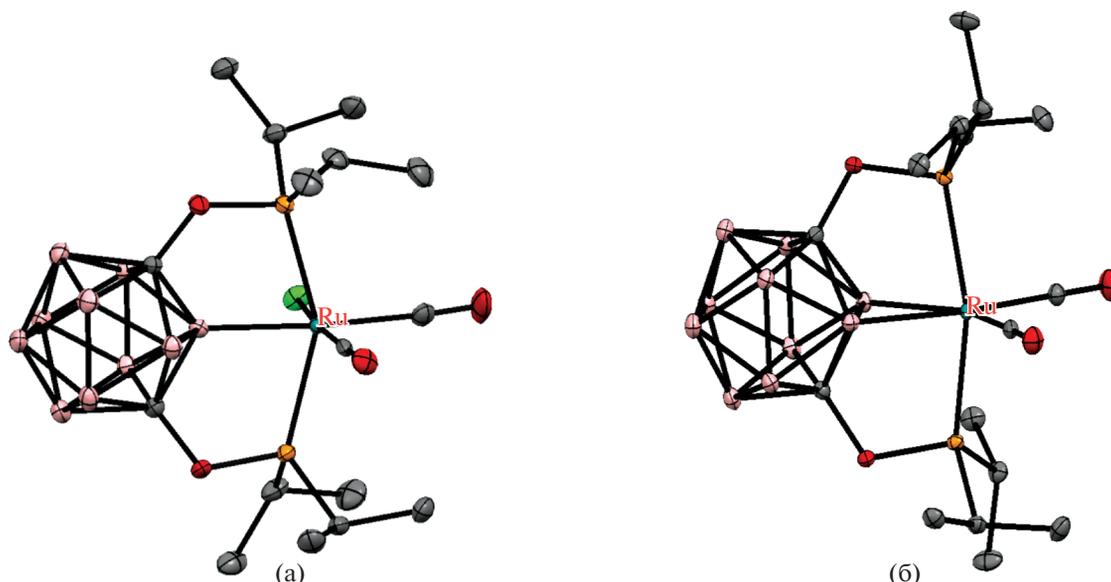


Рис. 17. Строение комплексов $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')(\text{CO})_2]$ (а) и $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,V,V',P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

$[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,V,C,P}')(\text{CO})_2]$ (схема 17, рис. 18). При взаимодействии (ВВ)-карборинового комплекса рутения(0) с иодом образуется комплекс рутения(II) $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I}-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')(\text{CO})]$, в котором связанный с соседним атомом бора атом иода дополняет координационную сферу рутения до октаэдра (схема 17, рис. 19).

Реакция (ВВ)-карборинового комплекса с избытком $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ в смеси тетрагидрофурана и бензола при 80°C приводит к комплексу $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-BH}_3-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,V,H,P}')(\text{CO})_2]$, содержащему экзополлиэдрическую BH_3 -группу, которая участвует в $\text{B}(3)\text{-BH}_2\text{-H} \cdots \text{Ru}$ -взаимодействии с атомом металла (схема 17, рис. 19) [60].

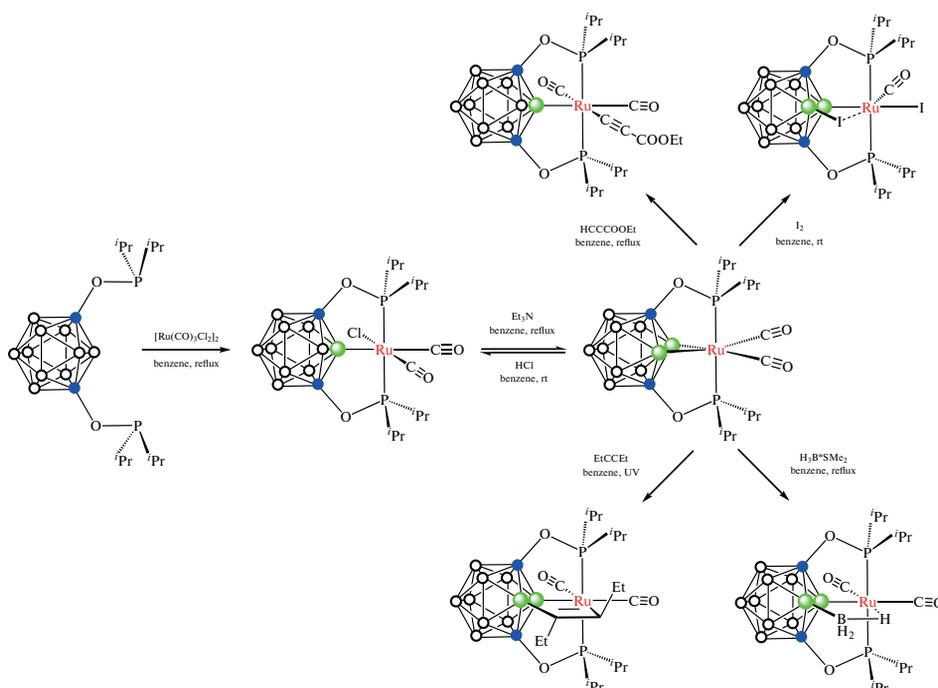


Схема 17.

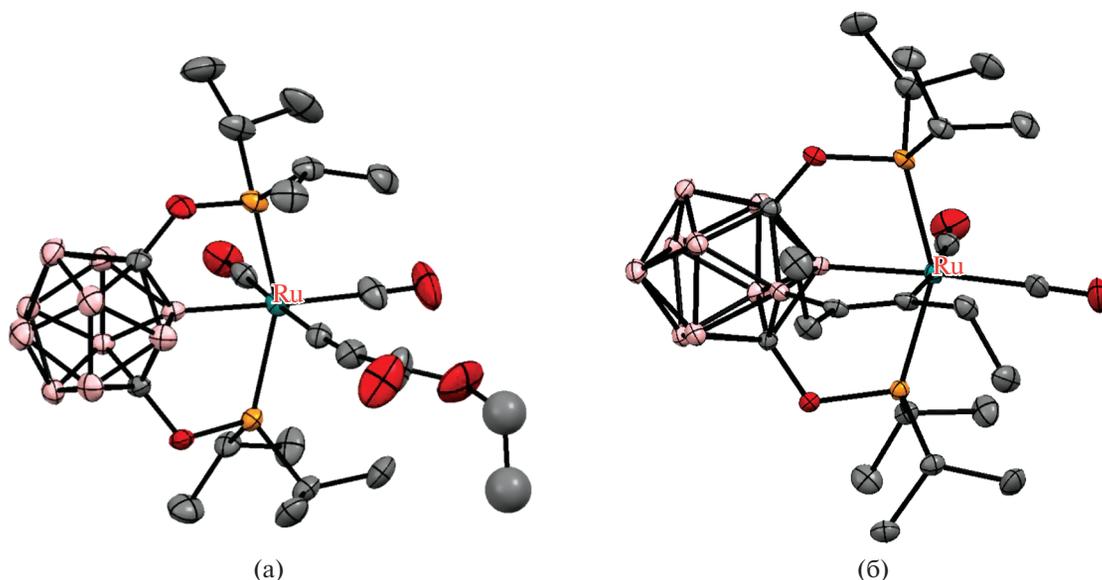


Рис. 18. Строение комплексов $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$ (а) и $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^4\text{-P,B,C,P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

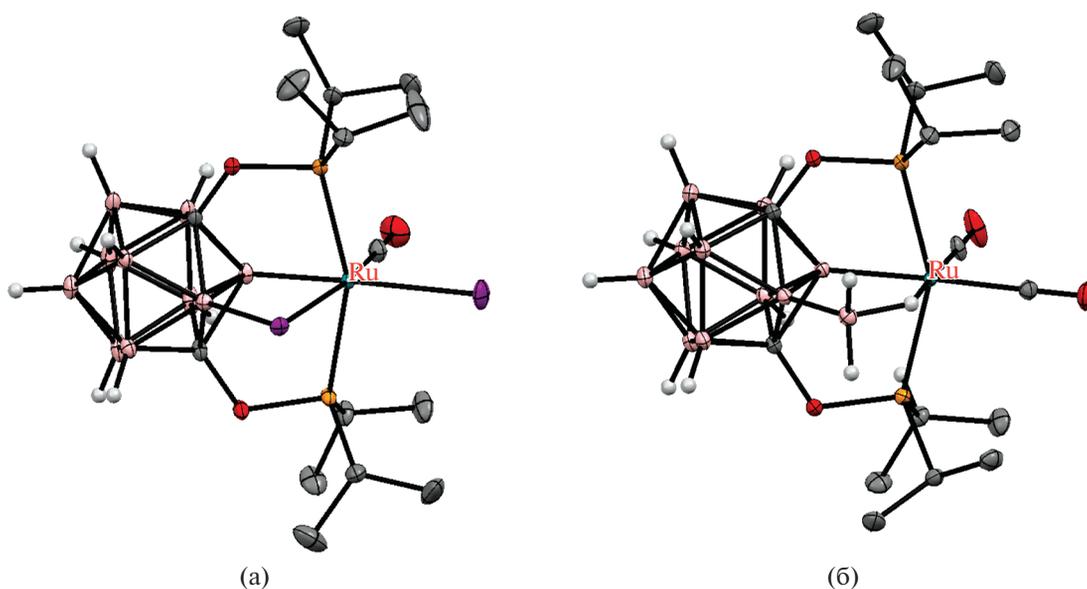


Рис. 19. Строение комплексов $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})]$ (а) и $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-BH}_3-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,H,P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода органических заместителей не показаны для ясности.

Карбориновый комплекс рутения также может взаимодействовать с неорганическими электрофилами, такими как катионы металлов подгруппы меди. Так, его реакция с CuCl в кипящей смеси тетрагидрофурана и бензола приводит к димерному комплексу $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')_2]$ с четырехчленным металлоциклом В—Cu—Ru—В (рис. 20). Аналогичный комплекс с В—Au—Ru—В-металлоциклом $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Au}(\mu\text{-Cl})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')_2]$ (рис. 20) был получен реакцией с $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ в хлористом метиле при комнат-

ной температуре. В обоих комплексах катионы Cu^+ и Au^+ находятся в необычном плоскокватратном окружении. Реакция карборинового комплекса с AgNO_3 в смеси хлористого метилена и бензола после кристаллизации из ацетонитрила дает мономерный биметаллический комплекс $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Ag}(\text{MeCN})(\eta^2\text{-NO}_3)(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')]$ (рис. 20) [61].

Взаимодействие $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ в кипящем тетрагидрофуране приводит к образованию РОВОР пинцетного ком-

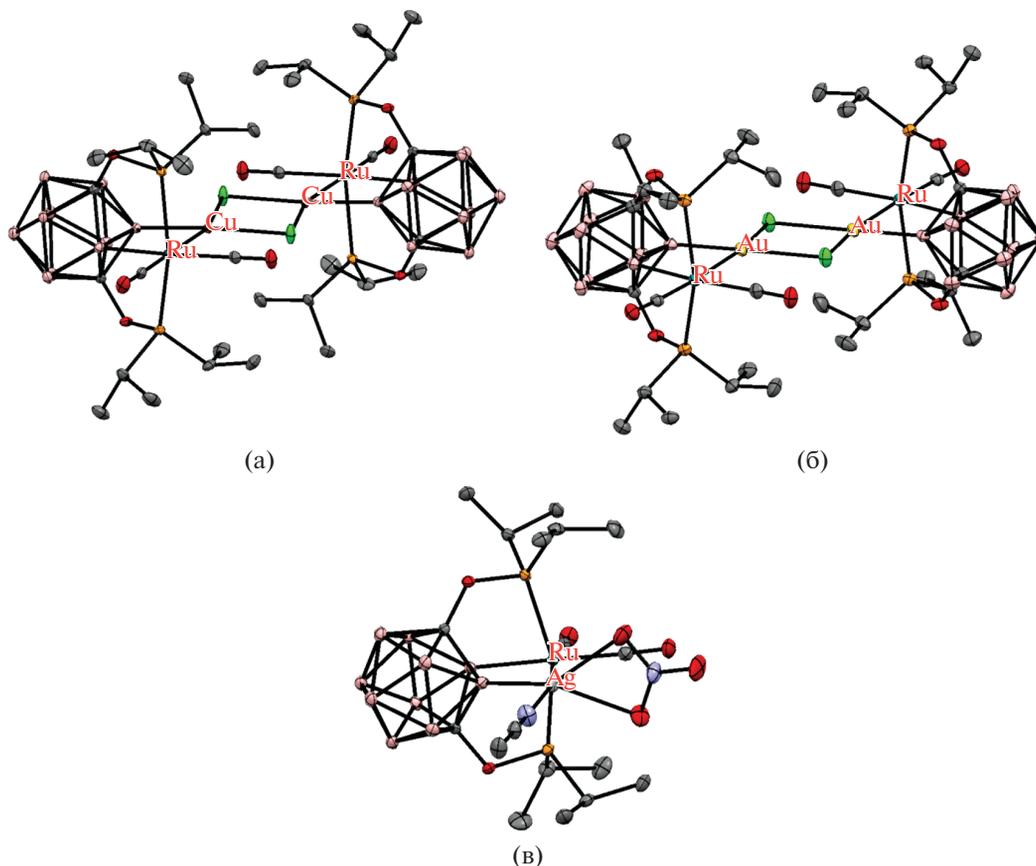


Рис. 20. Строение комплексов $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]_2$ (а), $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Au}(\mu\text{-Cl})(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]_2$ (б) и $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Ag}(\text{MeCN})(\eta^2\text{-NO}_3)(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]$ (в). Атомы водорода не показаны для ясности.

плекса рутения(II) $[\text{RuCl}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, который при обработке NaH в тетрагидрофуране дает соответствующий гидридный комплекс $[\text{RuH}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, в котором имеются связи В–Ru, В–Н...Ru и Ru–H (схема 18, рис. 21). В этом комплексе наблюдается быстрый обмен между атомами водорода карборана и концевого гидрида вследствие миграции атома металла меж-

ду положениями В(2) и В(3) карборанового остова с барьером активации 12.2 ккал/моль. Образующая контакт В–Н...Ru группа В(3)H играет роль полулабильного лиганда, защищающего вакантное координационное место в комплексе $[\text{RuH}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, который является хорошим катализатором дегидрирования циклооктана [62].

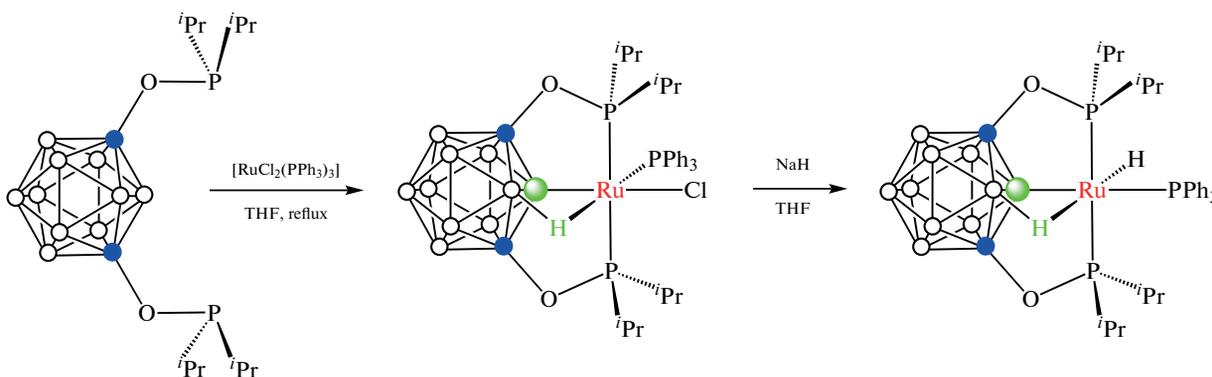


Схема 18.

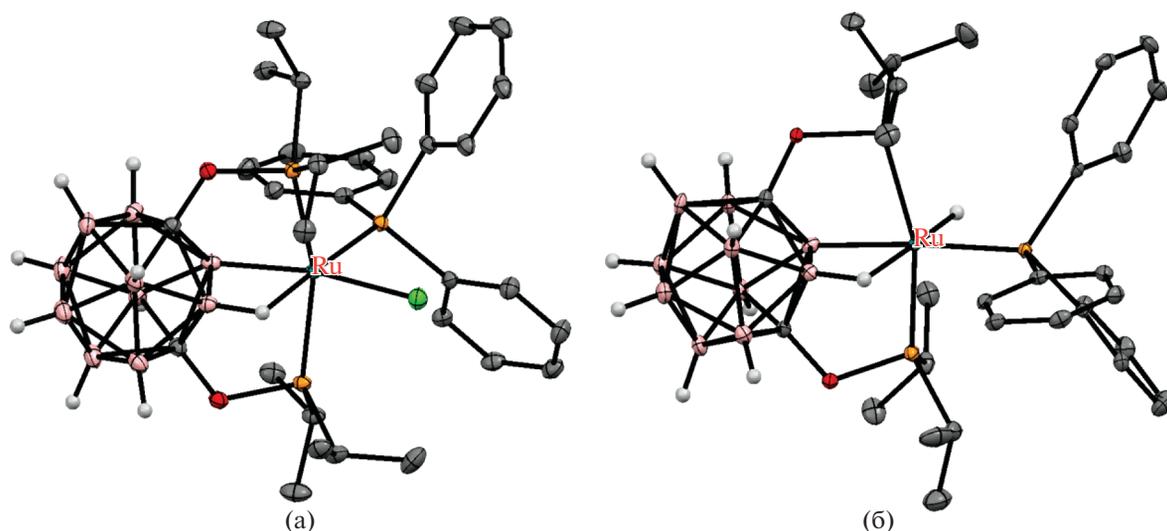


Рис. 21. Структура комплексов $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P,H}')(\text{PPh}_3)]$ (а) и $[\text{RuH}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P,H}')(\text{PPh}_3)]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Карборанилфосфины на основе карба-κлозо-додекаборатного аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ведут себя во многом аналогично карборанилфосфинам на основе *орто*-карборана. Так, реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ в бензоле приводит к 14-электронному комплексу палладия(0) $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2]$, который при комнатной температуре реагирует с хлорбензолом с образованием комплекса пал-

ладия(II) $[\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Pd}(\text{Ph})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$, в котором ВН-группа играет роль одного из лигандов в плоскоквадратном окружении палладия (рис. 22). Реакция с хлорбензолом при 80°C приводит к элиминированию бензола с образованием циклометаллированного комплекса $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B})]$ (схема 19, рис. 22) [63, 64].

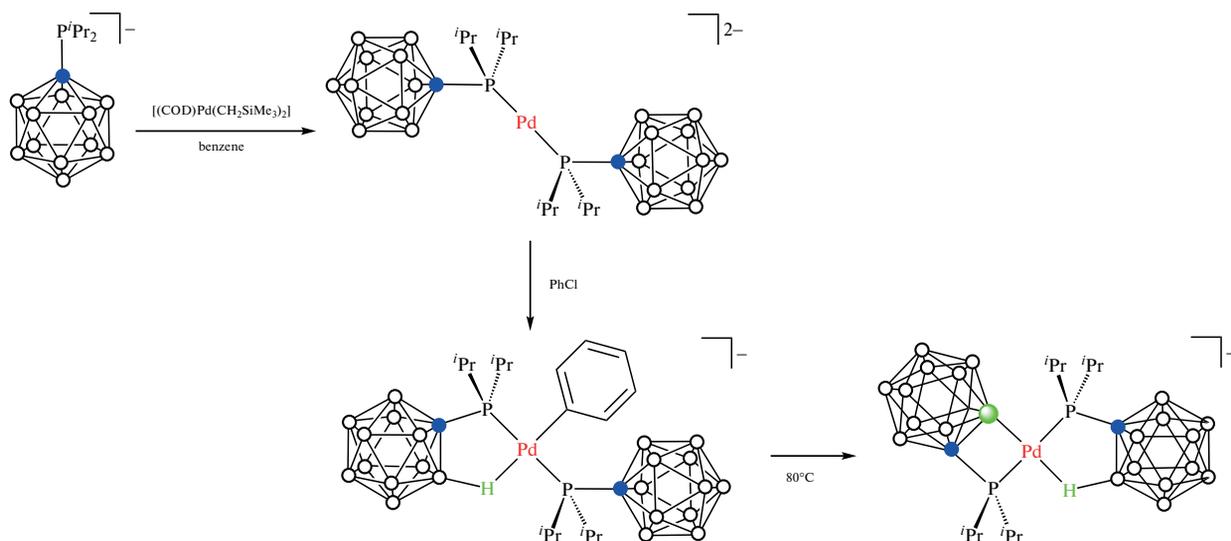


Схема 19.

Реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и AgBF_4 в хлористом метиле приводит к нестабильному комплексу $\text{Li}[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2(\text{CO})_2]$, который легко отщепляет один лиганд CO с образованием ком-

плекса $\text{Li}[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{CO})]$, в котором одна из ВН-групп карборана играет роль лиганда в плоскоквадратном окружении родия (схема 20, рис. 23).

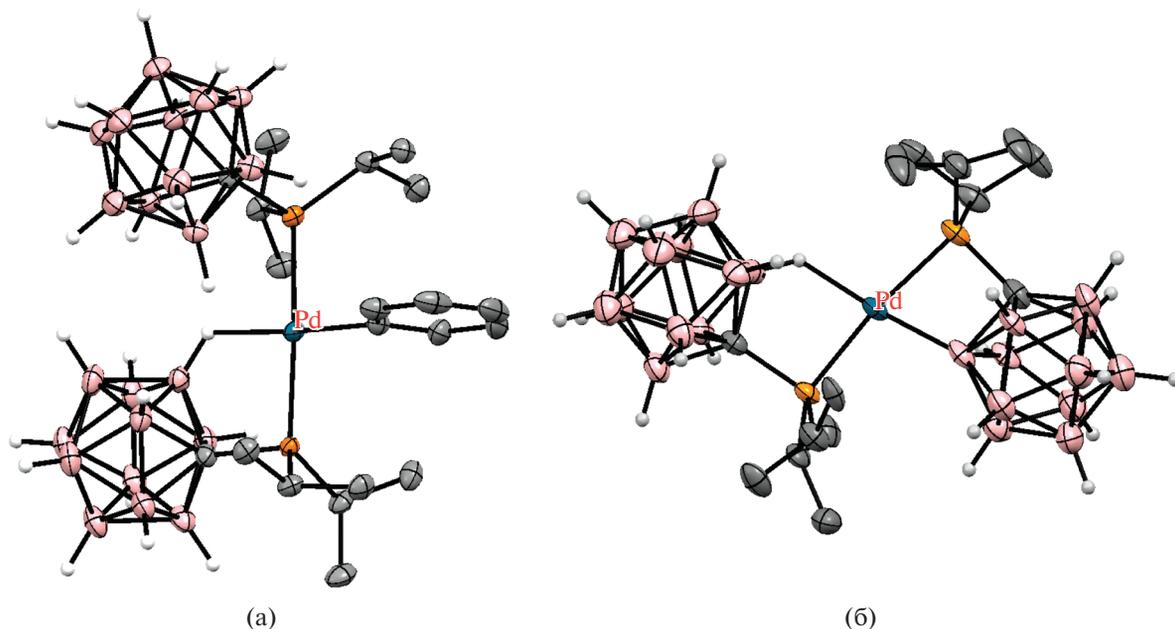


Рис. 22. Структура комплексов $[\text{Pd}(\text{Ph})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^1}\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})]^-$ (а) и $[\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{10-\kappa^2}\text{-P,B})]^-$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

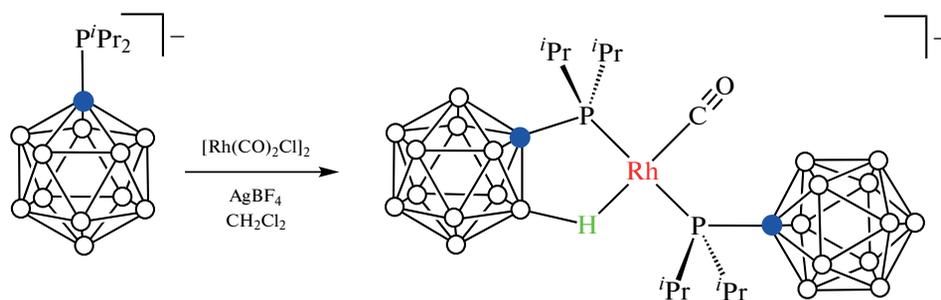


Схема 20.

Реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ в бензоле приводит к образованию комплекса $[(\text{COD})\text{Ir}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^3}\text{-P,H,H})]$, в котором атом иридия дополнительно координируется двумя ВН-группами карборанового остова (рис. 24) [65].

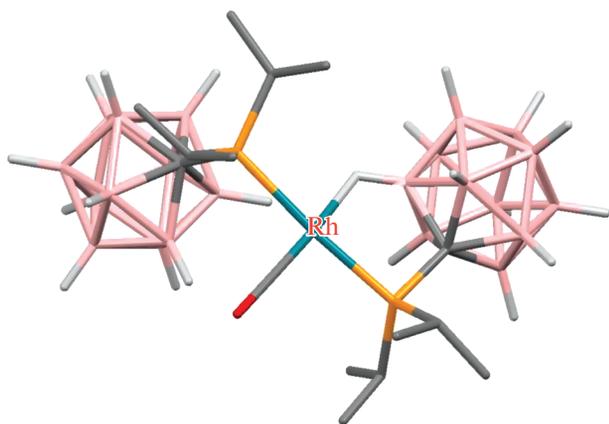


Рис. 23. Структура комплекса $[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^1}\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})(\text{CO})]^-$ (атомы водорода органических заместителей не показаны для ясности).

Реакции В–Н-активации с участием азотсодержащих направляющих лигандов

Благодаря разнообразию азотсодержащих заместителей, которые могут выступать в качестве направляющих лигандов, реакции В–Н-активации с их участием являются одними из наиболее изученных. Первыми из них были описаны реакции 1- Me_2NCH_2 -2-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с метилпентакарбонилмарганцем $[(\text{CO})_5\text{MnMe}]$ и метилпентакарбонилренийем $[(\text{CO})_5\text{ReMe}]$ при нагревании в углеводородных растворителях, приводящие к

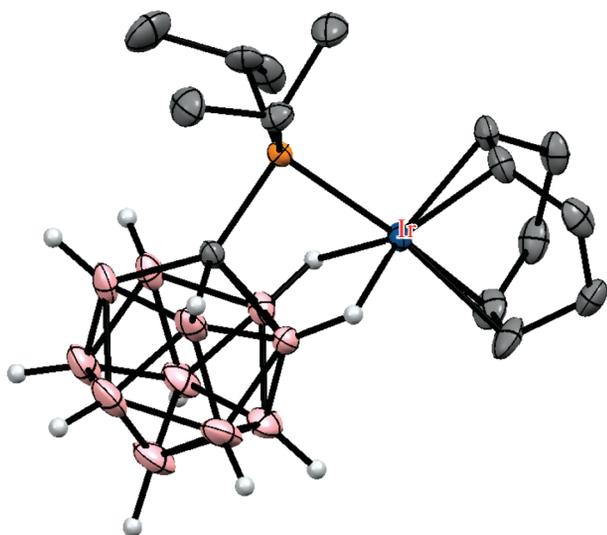


Рис. 24. Строение комплекса $[(\text{COD})\text{Ir}(1\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P}\text{-}1\text{-C}_5\text{B}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

продуктам циклометаллирования со связью бор–металл $[\text{M}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [66, 67]. Положение В–Н-активации при этом не установлено.

Реакции 1-диметиламинометил-7-фенил-*мета*-карборана $1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{CO})_5\text{MMe}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) протекают аналогично, приводя к циклометаллированным комплексам $[(\text{CO})_4\text{M}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [66, 67]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B}(4))]$ (рис. 25), В–Н-активация протекает по положению 4, что объясняется затрудненностью замещения по по-

ложению 2, вызванной фенильным заместителем при соседнем атоме углерода [68].

Взаимодействие $1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph}; \text{R} = \text{Et, R}' = \text{H}$) с $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих циклопалладированных димерных комплексов $[\text{PdCl}(1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, обработка которых 4-метилпиридином протекает с разрывом дихлоридного мостика и образованием комплексов $[\text{PdCl}(1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$. Связь В–Pd в этих комплексах легко разрывается под действием кислот. Реакция как $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, так и $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$ с дифенилацетиленом приводит к внедрению двух молекул в связь бор–металл с образованием пятичленного металлоцикла, в котором атом палладия координирован двойной связью бутадиенового фрагмента $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-X-C(Ph)=C(Ph)-C(Ph)=C(Ph)-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-C(C(1')=C(2'))-\kappa^2\text{-N,C(4')})]$ [69].

Аналогичным образом реакция $1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ дает соответствующий циклопалладированный димер $[\text{PdCl}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, взаимодействие которого с 4-метилпиридином приводит к $[\text{PdCl}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$ [69].

Реакция 1-аминометил-2-фенил-*орто*-карборана $1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с арилидидами в присутствии 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 20 мол. % глиоксальной кислоты, CF_3COOAg и уксусной кислоты в гексафторизопропанол при 60°C приводит к образованию В(4,5)-диарилпроизводных $1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}4,5\text{-Ar}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ (схема 21). Наличие электроноакцепторных или электроно-

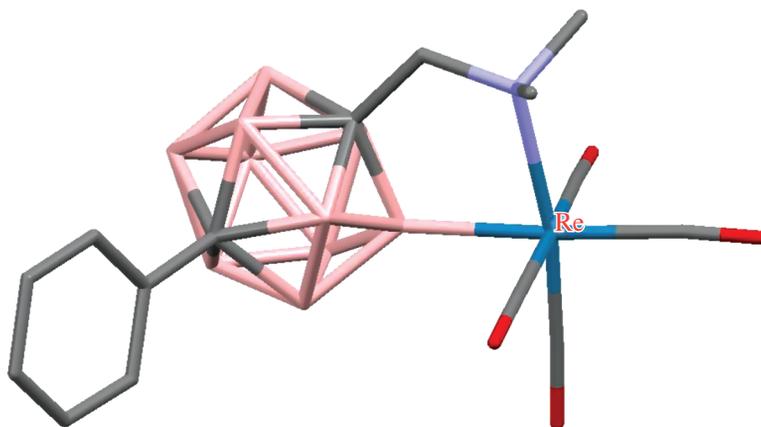


Рис. 25. Строение комплекса $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B}(4))]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

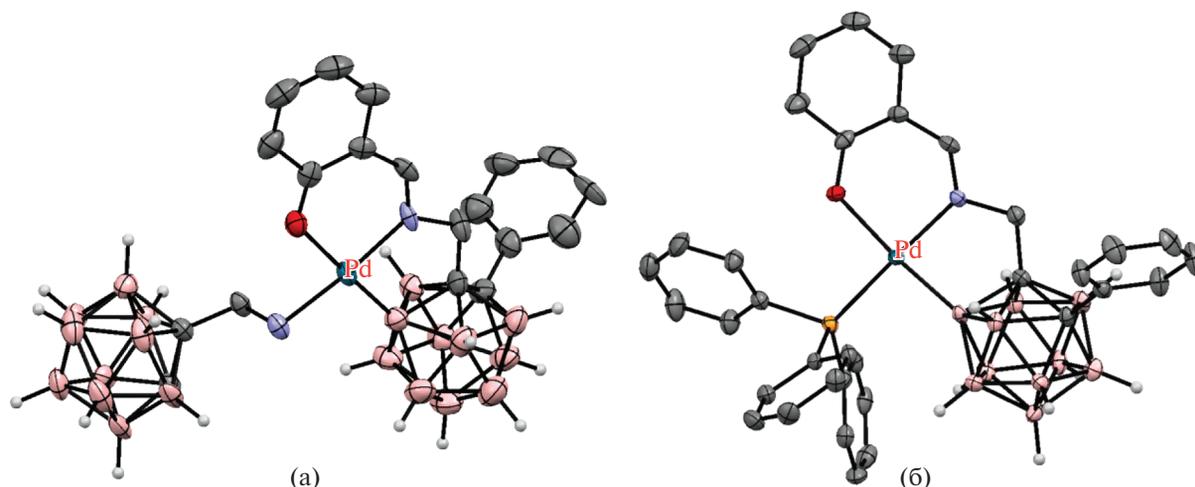


Рис. 26. Строение комплексов $[\text{Pd}(1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa\text{-N})(1\text{-(O-2'-C}_6\text{H}_4\text{CH=NCH}_2\text{)-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O,N,B(4)})]$ (а) и $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(1\text{-(O-2'-C}_6\text{H}_4\text{CH=NCH}_2\text{)-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O,N,B(4)})]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

донорных заместителей не оказывает большого влияния на выход арилпроизводных, который колеблется от 50 до 87%. Вместо фенильной группы второй атом углерода в карборане также может нести замещенные арильные или алкильные группы. В качестве направляющих также могут использоваться 1-NH₂СНMe- и 1-NH₂СMe₂-группы, а вместо глиоксальной кислоты – салицилальдегид, 2-кетопропионовая или фенилглиоксилиевая кислота. Изучение механизма реакции показало, что взаимодействие 1-аминометил-2-фенил-*орто*-карборана с салицилальдегидом при комнатной температуре в присутствии Pd(OAc)₂ протекает через образование основания Шиффа и приводит к образованию В(4)-циклометаллиро-

ванного хелатного комплекса $[\text{Pd}(1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa\text{-N})(1\text{-(O-2'-C}_6\text{H}_4\text{CH=NCH}_2\text{)-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O,N,B(4)})]$ (рис. 26), реакция которого с иодбензолом в присутствии CF₃COOAg в гексафторизопропанолe при 80°C приводит к смеси 1-(HO-2'-C₆H₄CH=NCH₂)-2,4,5-Ph₃-1,2-C₂B₁₀H₈ и 1-CF₃CONHCH₂-2,4,5-Ph₃-1,2-C₂B₁₀H₈. Кроме того, было установлено, что этот комплекс, а также его аналог $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(1\text{-(O-2'-C}_6\text{H}_4\text{CH=NCH}_2\text{)-2-Ph-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O,N,B(4)})]$ (рис. 26), образующийся при замещении карбораниламина трифенилфосфином, способны выступать в качестве катализаторов арирования [70].

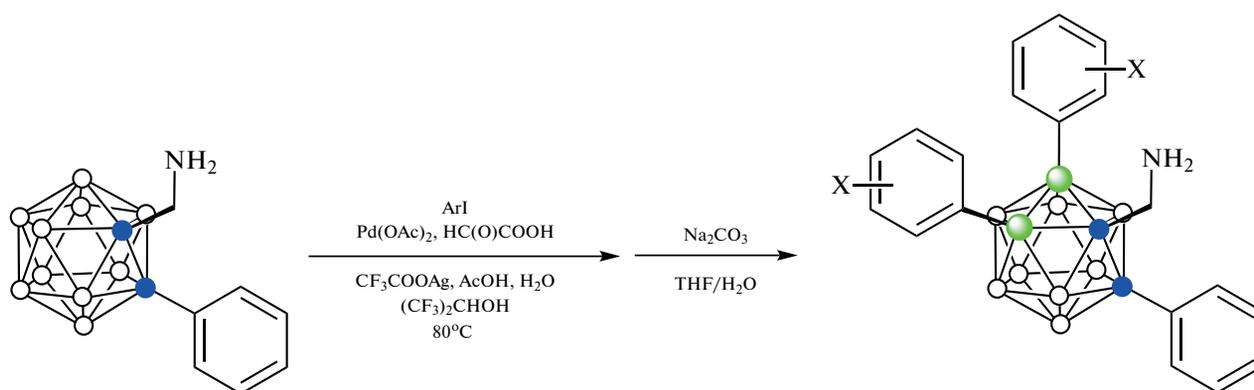


Схема 21.

Реакция 1-арилимино-*орто*-карборанов 1-ArN=CH-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (Ar = C₆H₄-4-F, C₆H₄-4-Cl, C₆H₂-2,4,6-Me₃) с различными *N*-ацилглутар- и сукцинимидами RC(O)N(CO)₂(CH₂)_{*n*} (*n* = 2, 3) в присутствии 5 мол. % $[(\text{COD})\text{RhCl}_2]_2$ в толуоле при 150°C приводит к смеси соответствующих

В(3)-моно- и В(3),В(6)-дизамещенных производных 1-ArN=CH-3-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ и 1-ArN=CH-3,6-R₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 22). Реакция может быть использована для введения в карборановый остов арильных заместителей, содержащих различные функциональные группы, а также гетеро-

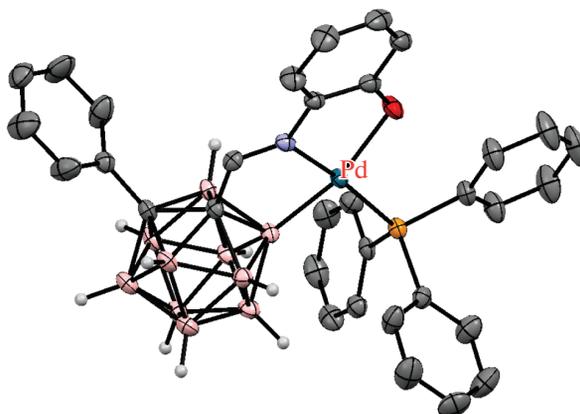


Рис. 27. Строение комплекса $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(1-(2'-\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH})-2-\text{Ph}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3-\text{O},\text{N},\text{B}(4))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

арильных, винильных и алкильных заместителей. Следует отметить, что направляющая арилиминогруппа может быть удалена в две стадии, включая кислотный гидролиз до альдегида с последу-

ющим отрывом формильной группы при обработке перманганатом калия, что делает привлекательным ее использование в синтезе производных *орто*-карборана [71].

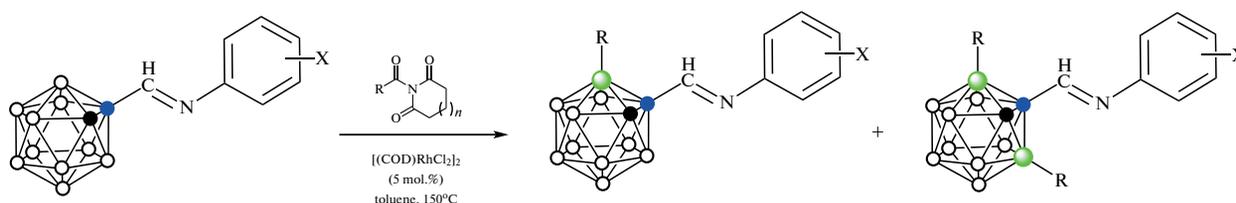


Схема 22.

Направляющая арилиминогруппа может также генерироваться *in situ* при взаимодействии карборанилальдегидов с аминами. Так, реакция 1-формил-2-фенил-*орто*-карборана 1-Н(О)С-2-Ph-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с *орто*-аминофенолом и Pd(OAc)₂ в толуоле в присутствии трифенилфосфина дает В(4)-циклометаллированный комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(1-(2'-\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH})-2-\text{Ph}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3-\text{O},\text{N},\text{B}(4))]$ (рис. 27). Реакция последнего с метил-*пара*-иодобензоатом 4-IC₆H₄COOMe, CF₃COOAg и трифторуксусной кислотой в гексафторизопропанолe с последующим кислотным гидролизом дает смесь соответствующих В(4)-моно- и В(4,5)-диарилзамещенных карборанов 1-

Н(О)С-2-Ph-4-(4'-MeO(O)CC₆H₄)-1,2-С₂В₁₀Н₉ и 1-Н(О)С-2-Ph-4,5-(4'-MeO(O)CC₆H₄)₂-1,2-С₂В₁₀Н₈. *Орто*-аминофенол в этой реакции с успехом может быть заменен глицином, а избыток арилиодида приводит к продуктам В(4,5)-диарилрования (схема 23). Реакция хорошо протекает с арилидидами, содержащими как донорные, так и акцепторные заместители, при этом выход продуктов колеблется от 55 до 86%. Фенильная группа при втором атоме углерода карборана может быть заменена как другими арильными (С₆H₄-*p*-Me, С₆H₄-*p*-OMe), так и бензильными (СН₂Ph, СHPh₂) или алкильными (Me, *i*-Pr) группам, однако в отсутствие заместителя реакция приводит к образованию неразделимой смеси продуктов [72].

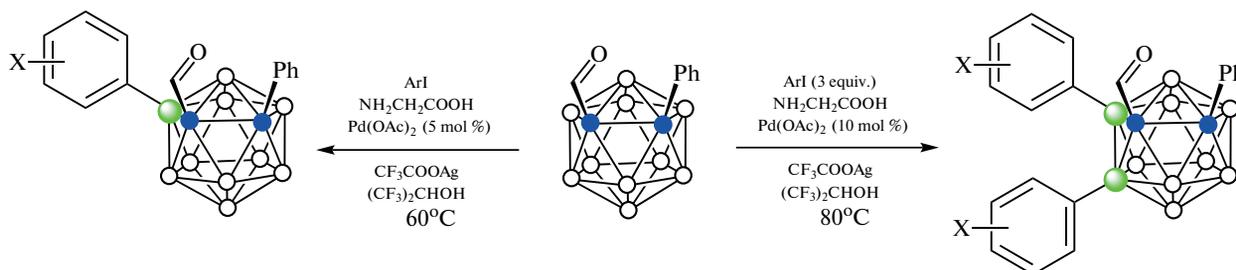


Схема 23.

Роль направляющего лиганда может также играть арилазогруппа. Так, взаимодействие фенолазопроизводного 1-PhN=N-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с [(CO)₅MMe] (M = Mn, Re) в углеводородных растворителях приводит к образованию соответствующих продуктов В(4)-циклометаллирования [(CO)₄M(1-PhN=N-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-N(2),В(4))] (рис. 28) [66, 67, 73].

Реакция арилазопроизводных 1-(4'-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с [Cp*IrCl₂]₂ в хлористом метиле в присутствии NaOAc приводит к образованию соответствующих В(3)-циклометаллированных комплексов [Cp*IrCl(1-(4'-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (R = F, MeO) с выходом 90–94% (схема 24, рис. 29). Аналогичная реакция с [Cp*RhCl₂]₂ требует использования в качестве основания *n*-BuLi, приводя с низким выходом к [Cp*RhCl(1-(4'-FC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (рис. 29) [74].

При обработке PhXLi (X = S, Se) хлоридный лиганд в комплексе [Cp*IrCl(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] может быть легко заменен фенилтиолатом или фенилселенолатом с образованием соответствующих

комплексов [Cp*Ir(XPh)(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] с почти количественным выходом. Реакция [Cp*IrCl(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] с AgOTf с последующим добавлением *орто*-карборанилкарбоксилата приводит к [Cp*Ir(1'-OOC-1',2'-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-O)(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (схема 24) [74].

Реакция 1-(4'-MeOC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с 1 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и 2 экв. AgOTf в присутствии NaOAc в хлористом метиле приводит к образованию продукта одновременно С–Н- и В–Н-активации – синему комплексу [(Cp*IrCl)₂(1-(4'-MeOC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ⁴-N(2),В(3);N(1),C(2'))] (рис. 30) с выходом 80%, а аналогичная реакция с 2 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и 4 экв. AgOTf дает с выходом 85% продукт С–Н- и двойной В–Н-активации – коричневый катионный комплекс [(Cp*Ir)₃(μ-Cl)₂(1-(4'-MeOC₆H₃N=N)-1,2-C₂B₁₀H₉-κ⁵-N(2),В(3);N(1),C(2');В(4))]OTf, в котором третий фрагмент Cp*Ir координирован атомом бора в положении 4 и двумя мостиковыми хлоридными лигандами (схема 24) [75].

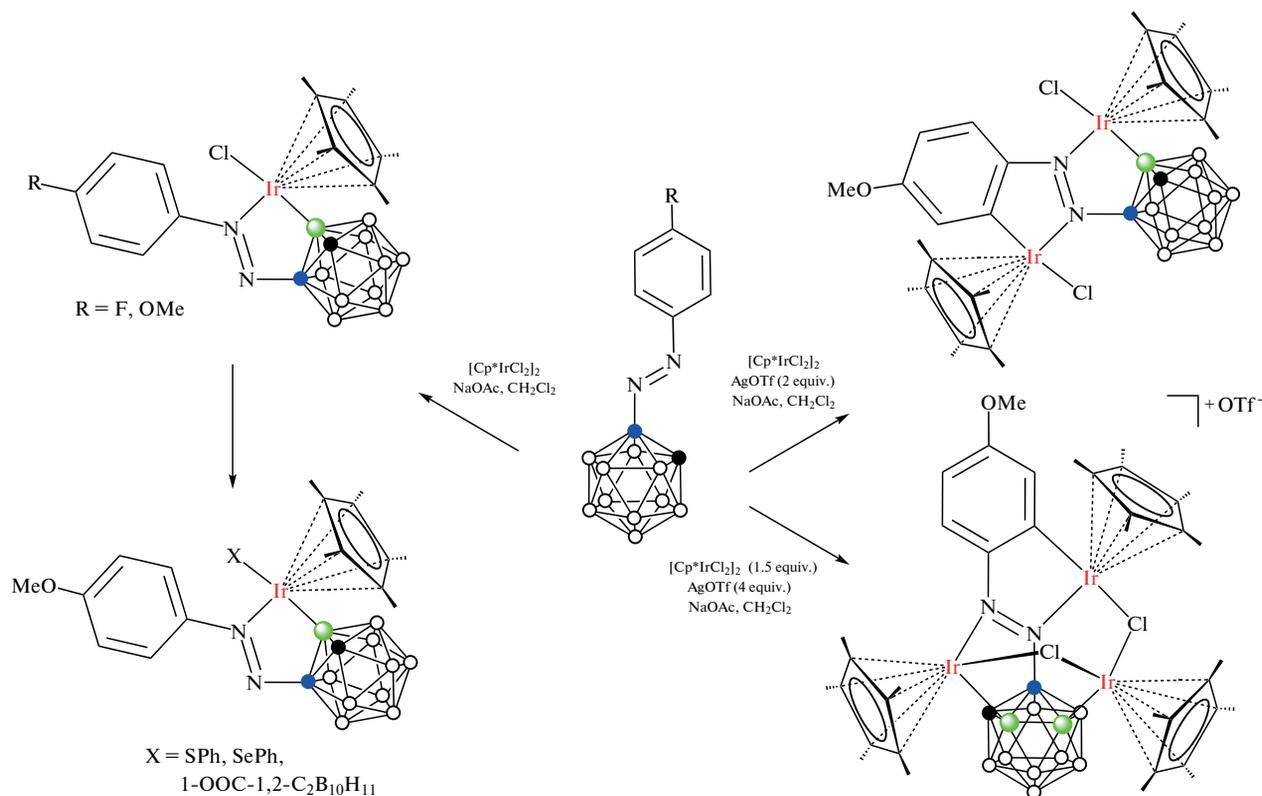


Схема 24.

Реакция 1,2-бис(арилазо)производного *орто*-карборана 1,2-(4'-MeOC₆H₄N=N)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с 0.5 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и Et₃N в хлористом метиле

приводит с выходом 75% к комплексу [Cp*IrCl(1-(4'-MeOC₆H₄N=N)₂-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-N(2),В(4))], а реакция с 1 экв. [Cp*IrCl₂]₂ – к биядерному ком-

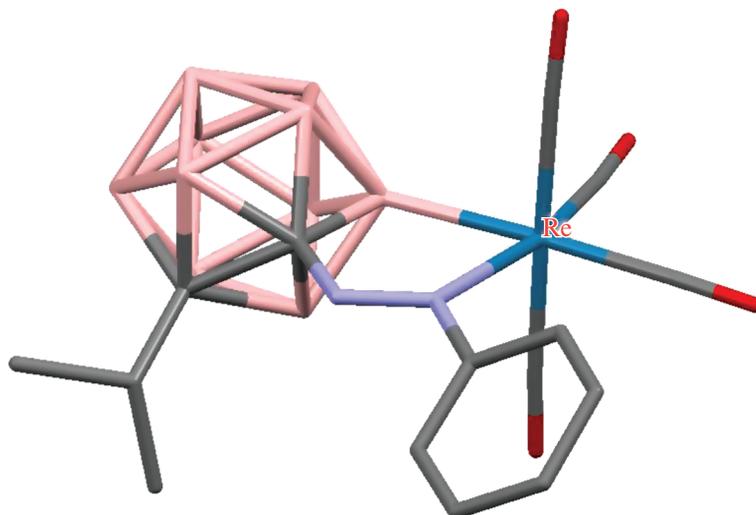


Рис. 28. Строение комплекса $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-PhN}=\text{N}-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(4))]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

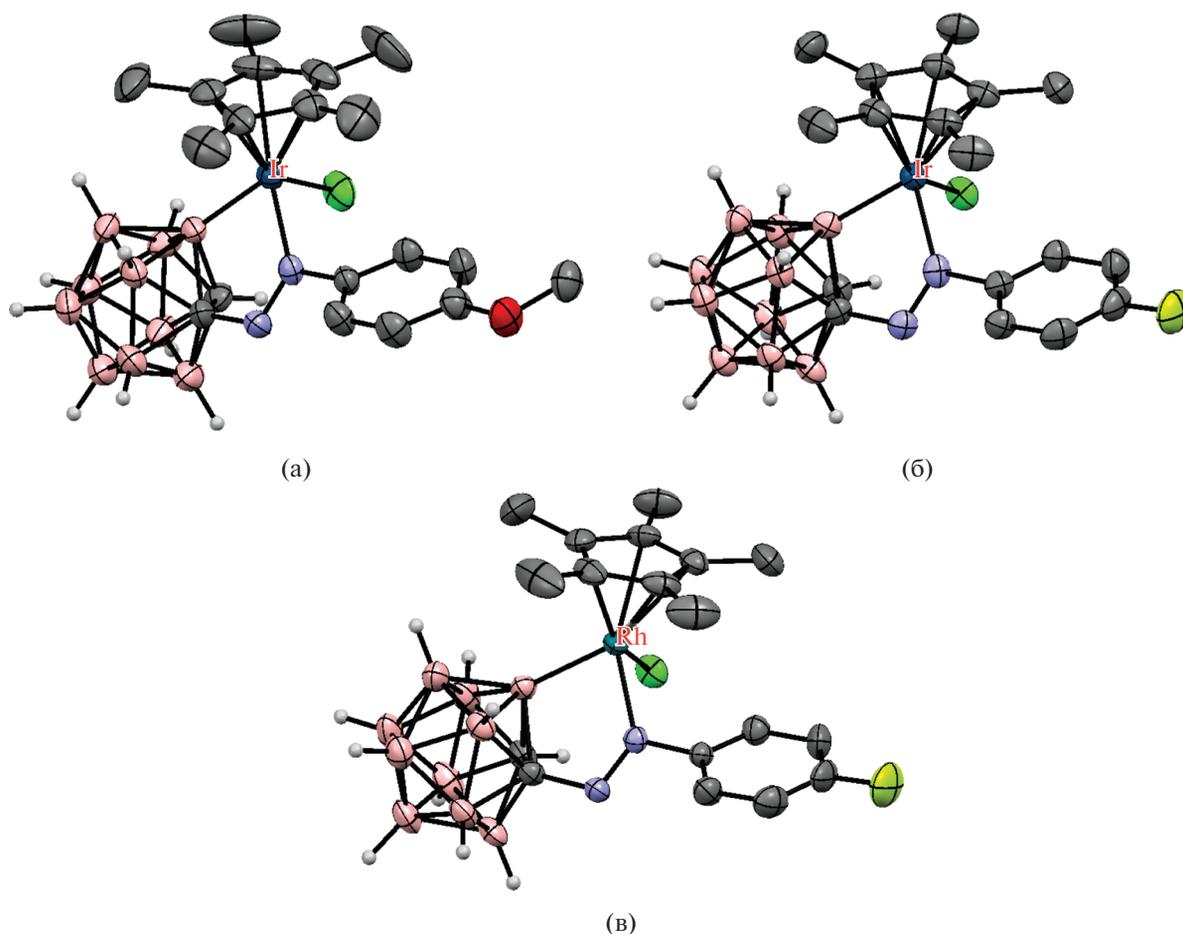


Рис. 29. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1\text{-}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (а), $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1\text{-}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (б) и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1\text{-}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

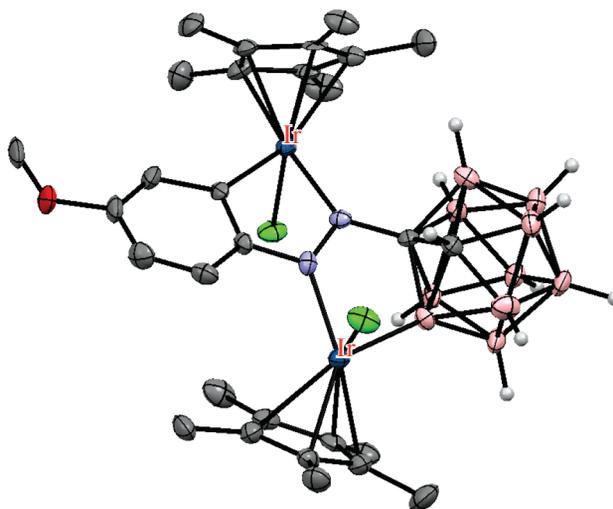


Рис. 30. Строение комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^4\text{-N}(2),\text{B}(3);\text{N}(1),\text{C}(2'))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

плексу $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-N}(2),\text{B}(4);\text{N}(2'),\text{B}(7))]$ с выходом 65% [76].

Фенилазопроизводное *мета*-карборана 1-PhN=N-7-Me-1,7-C₂B₁₀H₁₀ реагирует с $[(\text{CO})_5\text{MnMe}]$ и $[(\text{CO})_5\text{ReMe}]$ аналогично фенилазопроизводному *орто*-карборана с образованием соответствующих циклометаллированных комплексов $[(\text{CO})_4\text{M}(1\text{-PhN}=\text{N}\text{-}7\text{-Me}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N},\text{B})]$ (M = Mn, Re) [66, 67].

Реакция арилазопроизводного *пара*-карборана 1-(4'-MeOC₆H₄N=N)-1,12-C₂B₁₀H₁₁ с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии NaOAc приводит к образованию соответствующего В(2)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (рис. 31) с выходом 92%, а реакция с избытком $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в присутствии AgOTf дает с выходом 90% продукт С–Н- и двойной В–Н-активации – катионный комплекс $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu\text{-Cl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^5\text{-N}(2),\text{B}(2);\text{N}(1),\text{C}(2');\text{B}(3))] \text{OTf}$ (рис. 31, схема 25) [75].

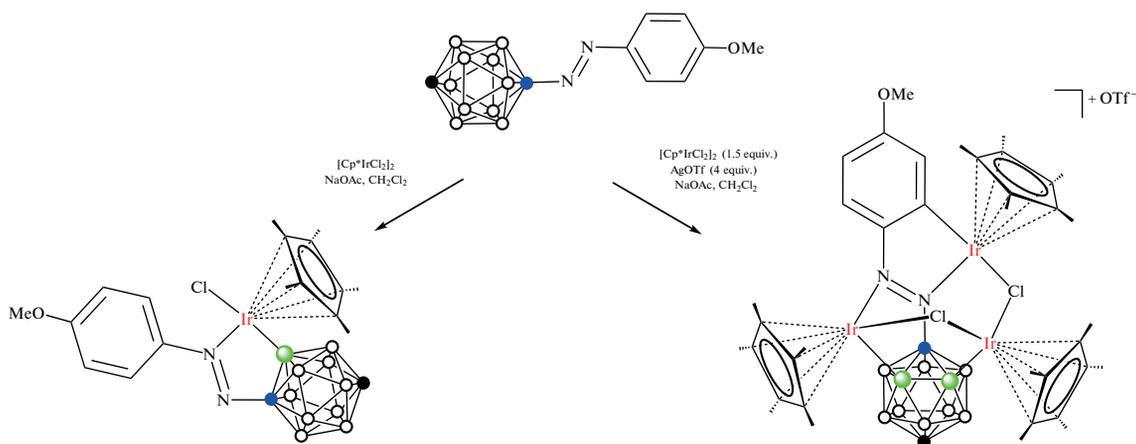


Схема 25.

Реакция 1,12-бис(арилазо)производного *пара*-карборана 1,12-(4'-MeOC₆H₄N=N)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀ с 1 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и NaOAc в хлористом метиле дает с выходом 70% синий комплекс $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$,

а реакция с 3 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и 8 экв. AgOTf приводит с выходом 82% к темно-коричневому четырехъядерному катионному комплексу $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}(1,12-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^7\text{-N}(2),\text{B}(2);\text{N}(1),\text{C}(2');\text{B}(3);\text{N}(1'),\text{C}(2''))]$

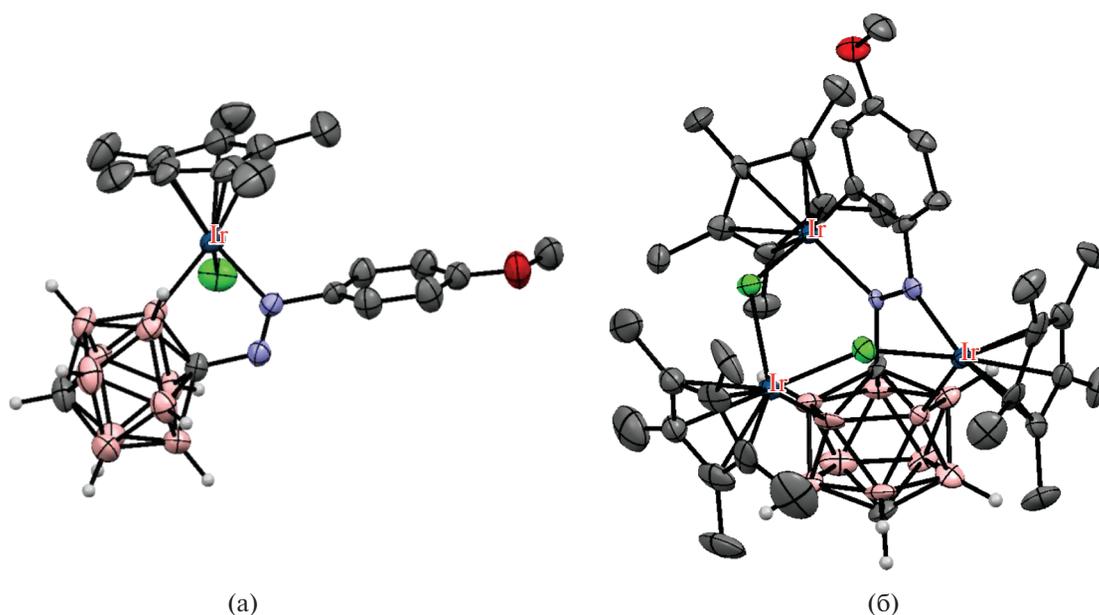


Рис. 31. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})-1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (а) и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu\text{-Cl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})-1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^5\text{-N}(2),\text{B}(2); \text{N}(1), \text{C}(2'); \text{B}(3)))]^+$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

OTf – продукту С–Н- и двойной В–Н-активации по одной арилазогруппе и С–Н-активации по второй (рис. 32). Последний также может быть

получен обработкой синего комплекса 2.5 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и 7 экв. AgOTf (схема 26) [75].

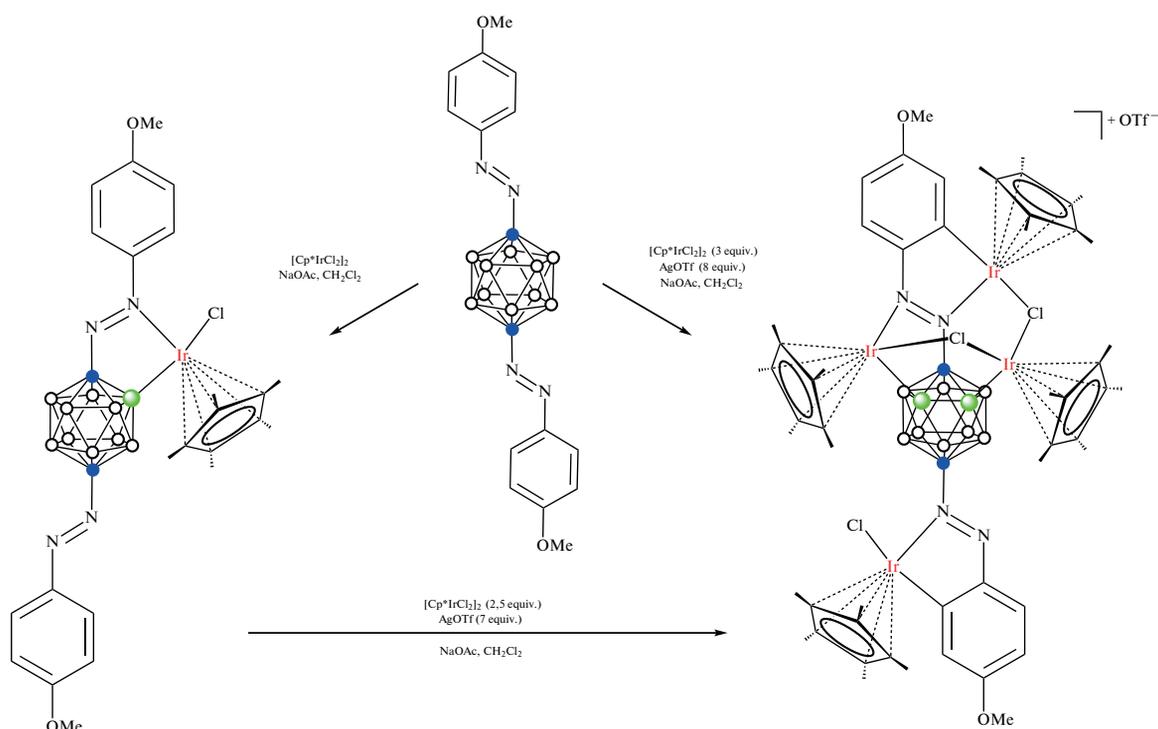


Схема 26.

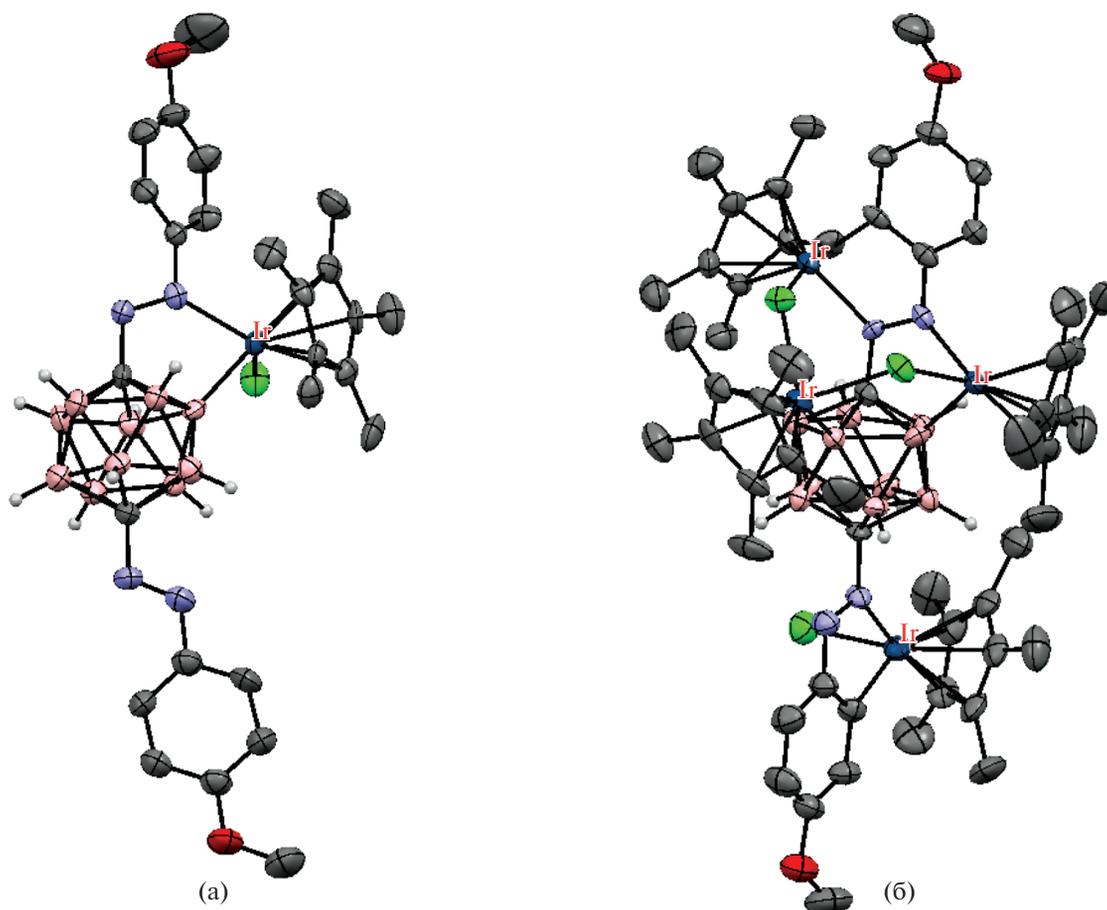


Рис. 32. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,12\text{-}(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (а) и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}(1,12\text{-}(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^7\text{-N}(2),\text{B}(2);\text{N}(1),\text{C}(2');\text{B}(3);\text{N}(1'),\text{C}(2''))]^\oplus$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

В качестве направляющего лиганда также может выступать пиридинильная группа. Так, реакция 1-(2'-пиридил)-2-метил-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с ароматическими N-ацилглутаримидами ArC(O)N(CO)₂(CH₂)₃ в присутствии 5 мол. % [(COD)RhCl₂]₂ в толуоле при 150°C приводит к образованию соответствующих В(3), В(5)-диарилпроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3,5-Ar₂-1,2-C₂B₁₀H₈. Аналогичная реакция с третичными алифатическими N-ацилглутаримидами MeR₂C(O)N(CO)₂(CH₂)₃ протекает с перегруппировкой алкильного заместителя и приво-

дит к продуктам В(4)-алкилирования 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-4-R₂CHCH₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 27). Можно предположить, что в первом случае образованию В(3), В(6)-диарилпроизводных препятствует невозможность необходимого поворота направляющей группы после введения первого заместителя в положение 3, а во втором случае замещению в положение 3 препятствует большой объем третичной алкильной группы в сочетании с метильной группой в положении 2 карборанового остова [77].

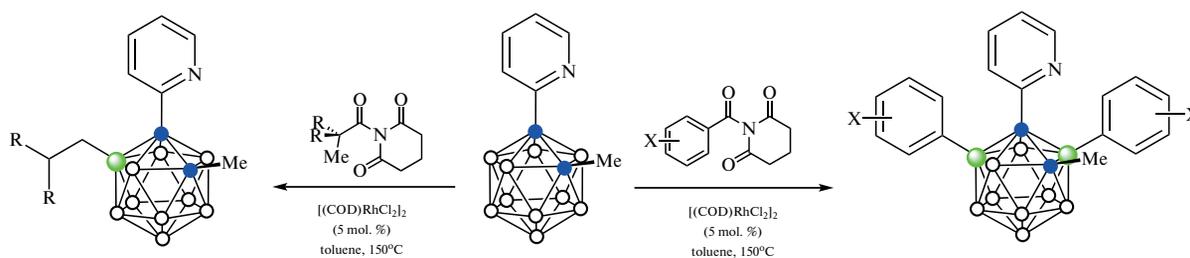


Схема 27.

Реакция 1-(2'-пиридил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с арилбороновыми кислотами ArB(OH)₂ в присутствии Ag₂O и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в диметилформамиде при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих 3-арилпроизводных 1-(2-NC₅H₄)-3-Ar-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (схема 28). Реакция хорошо протекает с бороновыми кислотами, содержащими как электроноакцепторные (Ar = C₆H₄-4-F, C₆H₄-3-F, C₆H₃-3,5-F₂, C₆H₄-4-Cl, C₆H₄-4-Br, C₆H₄-4-CF₃, C₆H₄-3-NO₂, C₆H₄-4-CHO, C₆H₄-4-COMe,

C₆H₄-4-COOMe, C₆H₄-4-CN), так и электронодонорные (C₆H₄-4-Me, C₆H₄-3-Me, C₆H₄-2-Me, C₆H₃-3,4-Me₂, C₆H₄-4-Et, C₆H₄-4-*i*-Pr, C₆H₄-4-*t*-Bu, C₆H₄-4-OCH₂Ph) заместители, а также с 4-бифенил-, 2-нафтил- и 1-пиренилбороновыми кислотами. Показано, что замещению в положение 3 также не препятствует наличие *n*-Bu- и Ph-заместителей при соседнем атоме углерода. Этот подход также может быть использован для последовательного введения арильных групп с различными заместителями в положения 3 и 6 *орто*-карборанового остова [78].

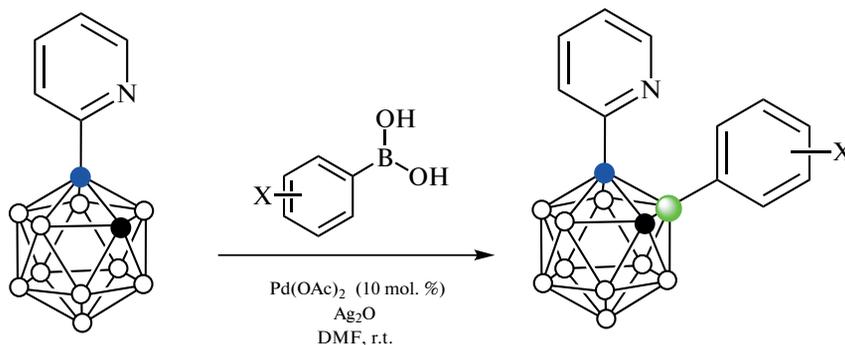


Схема 28.

Реакция 1-(2'-пиридил)-2-метил-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с карбоновыми кислотами RCOOH в присутствии Cu(OH)₂, оксона, 5 мол. % [Cp*RhCl₂]₂ и 20 мол. % AgOAc в 1,2-дихлорэтане при 120°C приводит к образованию соответствующих B(3)-ацилоксипроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3-RCOO-1,2-C₂B₁₀H₉ и B(3,6)-диацилоксипроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3,6-(RCOO)₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 29). В качестве

кислот могут выступать как алифатические (первичные, вторичные и третичные), так и ароматические и гетероароматические кислоты. Аналогичные реакции протекают также с 1-(2'-пиридил)карборанами, как содержащими при втором атоме углерода другие заместители (например, бензильную группу), так и не содержащими их вовсе, а в качестве направляющей группы может выступать 2-пиримидил [79].

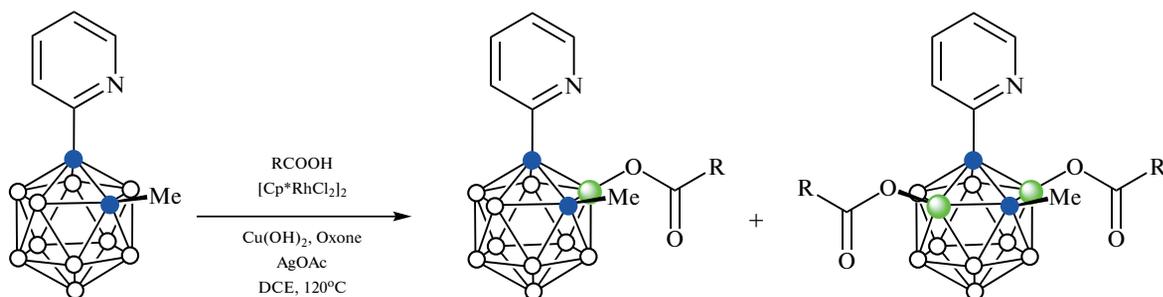


Схема 29.

Следует отметить, что 2-пиридильная группа также может использоваться для направленного селективного окислительного сочетания двух карборановых остовов. Так, реакция 1-(2'-пиридил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с AgNO₃ и 10 мол. % [(MeCN)₄Pd](BF₄)₂ в толуоле при 60°C

приводит к B(3)-H-активации *орто*-карборана с образованием смеси диастереомерных 3,3'- и 3,6'-*бис*(1-(2'-пиридил)-*орто*-карборанов), которые могут быть разделены колоночной хроматографией [80].

Реакция 1-(2'-пиридилсульфенил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄S)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с [Cp*IrCl₂]₂ в

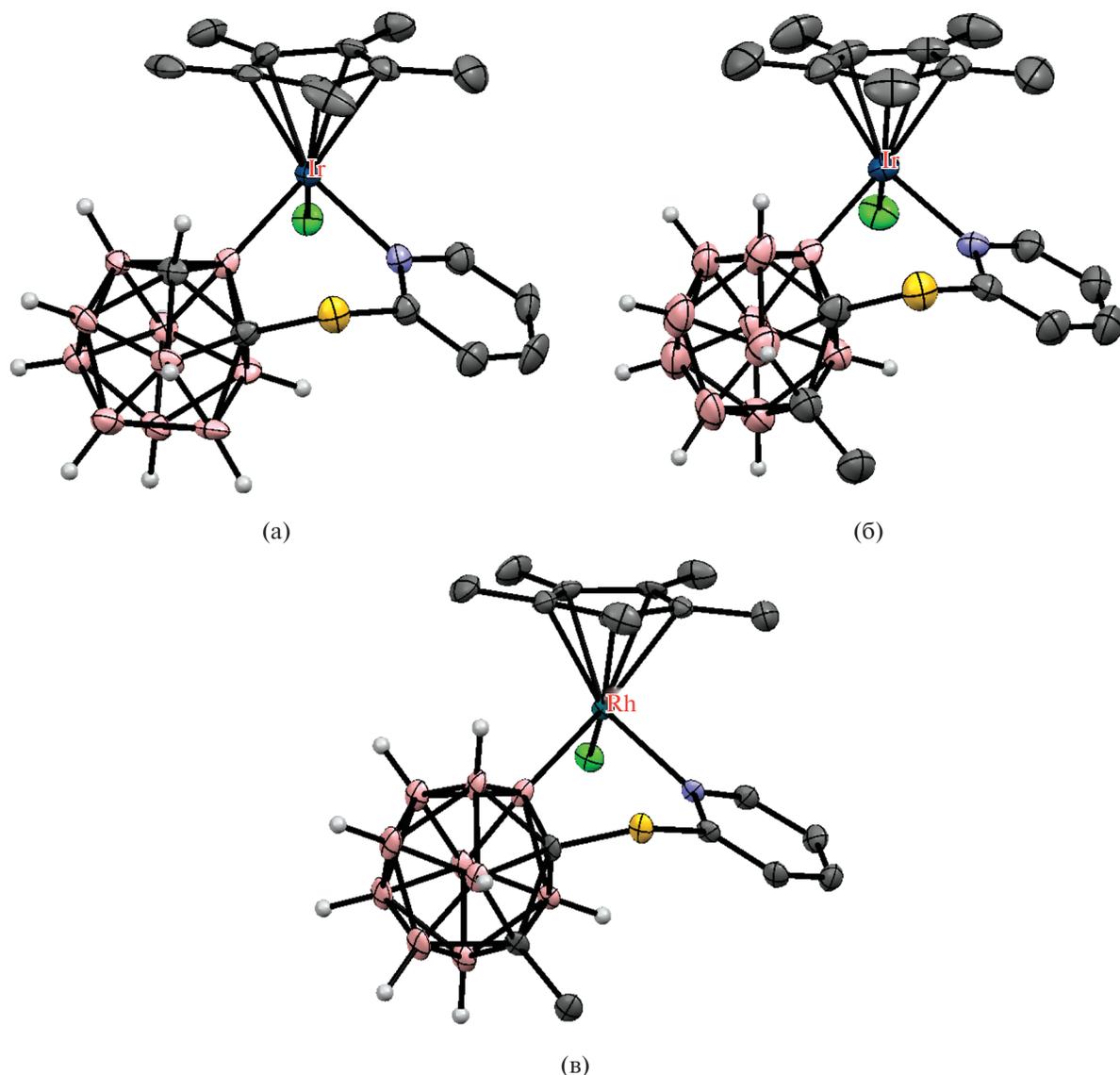


Рис. 33. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B(3)})]$ (а), $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (б) и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

хлористом метиле в присутствии KOAc и AgOTf приводит к образованию В(3)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B(3)})]$ (рис. 33) с выходом 69%, тогда как аналогичная реакция с 1-(2'-пиридилсульфенил)-2-метил-*орто*-карбораном 1-(2'-NC₅H₄S)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀, в котором связанный со вторым атомом углерода атом водорода заменен на метильную группу, приводит с выходом 73% к образованию В(4)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (рис. 33), это связано с пространственными затруднениями атаки по положению 3, вызванны-

ми близлежащей метильной группой (схема 30). Интересно, что реакция 1-(2'-NC₅H₄S)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в аналогичных условиях также дает продукт В(4)-циклометаллирования $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (рис. 33) (выход 73%), в то время как реакция с не содержащим метильной группы 1-(2'-NC₅H₄S)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ приводит к внедрению металла в карборановый остов с образованием родакарборана $[3\text{-Cp}^*\text{-}2\text{-(}2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{)-}3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ с выходом 39% (схема 30). Необходимо отметить, что в данном случае замещению подвергается атом бора в положении 3 [81].

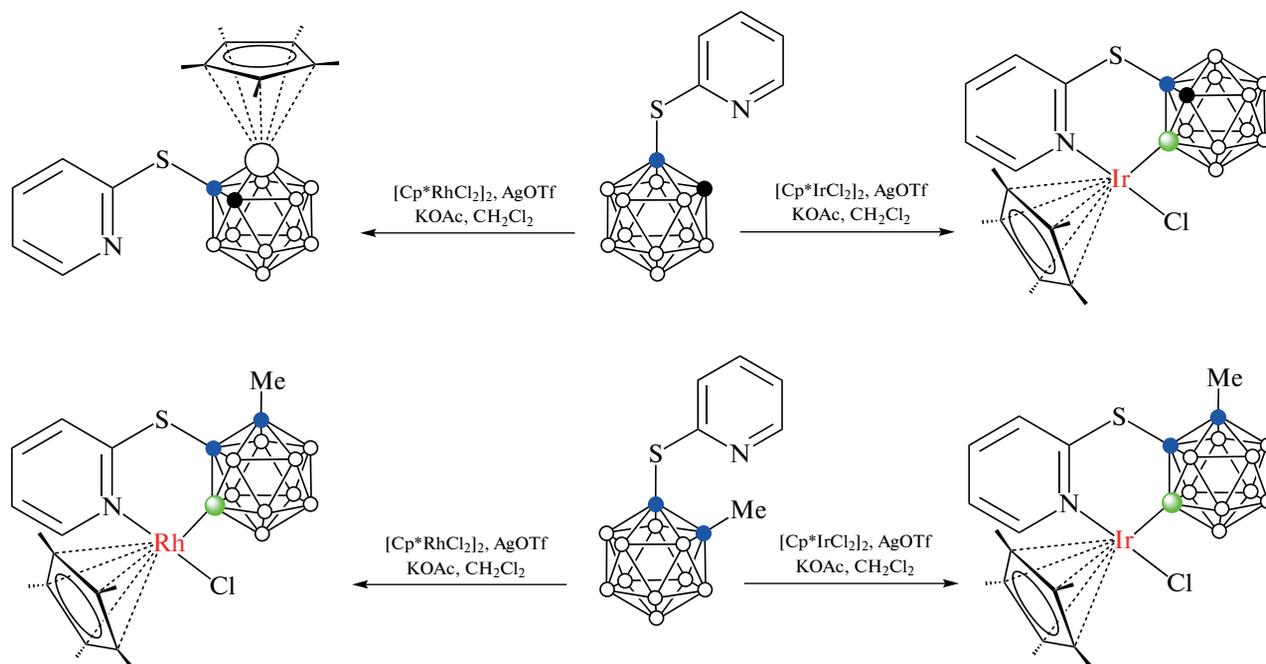


Схема 30.

Обработка родиевого комплекса $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^2-\text{N},\text{B}(4))] \text{N}$ -бром- и N -иодсукцинимиды в 1,2-дихлорэтане при 65°C приводит к разрыву связи $\text{B}-\text{Rh}$ с образованием соответствующих $\text{B}(4)$ -галогенопроизводных $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-4-\text{X}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с практически количественным выходом, а при его взаимодействии с кислородом воздуха в дихлорметане образуется соответствующее гидроксипроизводное $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-4-\text{HO}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$. Следует отметить, что продукты замещения в положение 4 карборанового остова $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{R}-4-\text{X}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bn}, \text{SiMe}_3$; $\text{X} = \text{Br}, \text{OH}$) могут быть получены при проведении реакции в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (но не $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$) без выделения промежуточного металлокомплекса [81].

Еще одним типом направляющего лиганда может служить 1,2,3-триазольная группа. Реакция 1-(1'-триазолметил)-*орто*-карборанов $1-(4'-\text{R}-$

$1',2',3'-\text{N}_3\text{C}_2\text{H}-1'-\text{CH}_2)-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$) с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии NaOAc при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих $\text{B}(3)$ -циклометаллированных комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'-\text{R}-1',2',3'-\text{N}_3\text{C}_2\text{H}-1'-\text{CH}_2)-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{N}(2),\text{B}(3))]$ (рис. 34) с выходом 74 и 52%. В случае карборанитриазолов, содержащих металлоценовые заместители (ферроцен или рутеноцен), реакция требует более жестких условий — присутствия Cs_2CO_3 как основания и нагревания в ацетонитриле, приводя к соответствующим циклометаллированным комплексам с выходом 44–46% (схема 31, рис. 34). Аналогичные реакции с $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ приводят к циклометаллированным комплексам с металлоценовыми заместителями с выходом 35–46% (схема 31), в то время как комплексы с фенильным и бутильным заместителями получить не удалось [82].

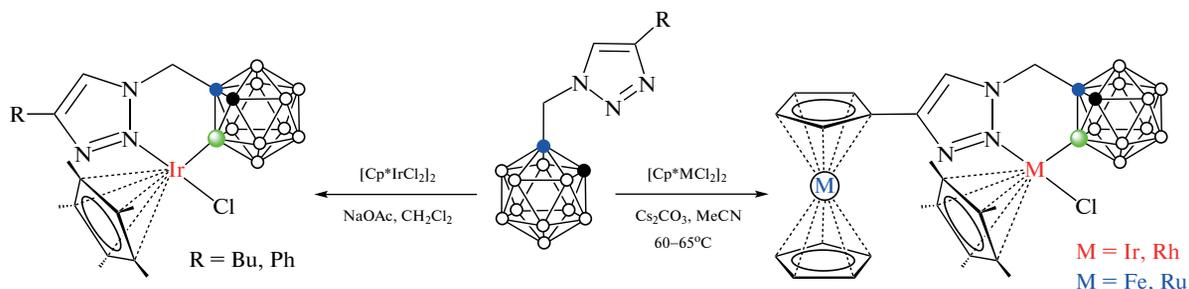


Схема 31.

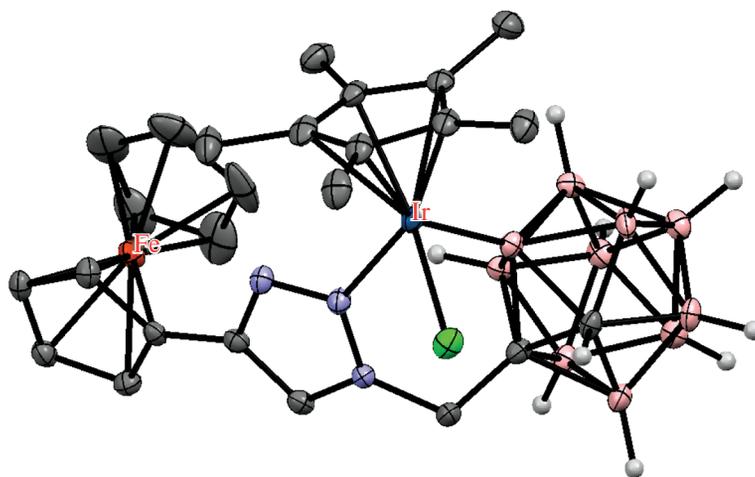


Рис. 34. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (атомы водорода органических заместелей и лигандов не показаны для ясности).

В свою очередь, обработка карборанилтриазолевых солей $[1-(3'\text{-Me-}4'\text{-R-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+[\text{BF}_4]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$) с $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Me}_4\text{NCl}$ в дихлорметане при комнатной температуре с последующим добавлением $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) приводит к образованию соответствующих C(2)-циклометаллированных карбеновых комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(3'\text{-Me-}4'\text{-R-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-C}(2),\text{C}(5'))]$

(схема 32). Следует отметить, что C(2)-циклометаллированные комплексы могут быть получены при депротонировании незамещенной CH-группы карборана. Так, обработка $1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ *n*-BuLi в тетрагидрофуране с последующим добавлением $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ приводит к $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{C}(2))]$ (схема 32) [82].

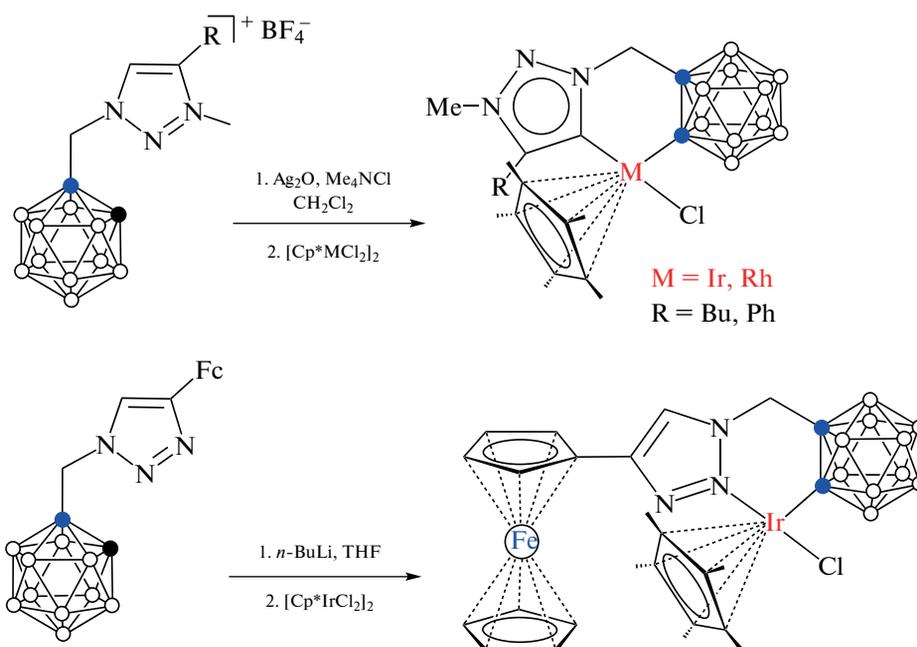


Схема 32.

В качестве переходного металла в процессе каталитической В–Н-активации *орто*-карборана также могут использоваться соли меди, однако

при этом требуется окисление меди в каталитическом цикле. Так, взаимодействие $1-(8'\text{-хинолил-аминокарбонил})\text{-}орто\text{-карборана}$ $1-(8'\text{-}$

$\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с терминальными арилацетиленами в присутствии $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 2-фенилпиридина, Ag_2CO_3 и K_2HPO_4 в 1,2-дихлорэтане при 130°C с последующей обработкой HCl в хлороформе приводит к соответствующим 4-арилацетиленам $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-4-\text{ArC}\equiv\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ (схема 33). Роль окисли-

теля в этом процессе играет Ag_2CO_3 . Реакция протекает через образование ацетиленовых комплексов меди(I) [$\text{Cu}(1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{N}(\text{O})\text{C})-4-\text{ArC}\equiv\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\eta^2-\text{C},\text{C}-\kappa^2-\text{N},\text{N})$], строение одного из которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 35) [83].

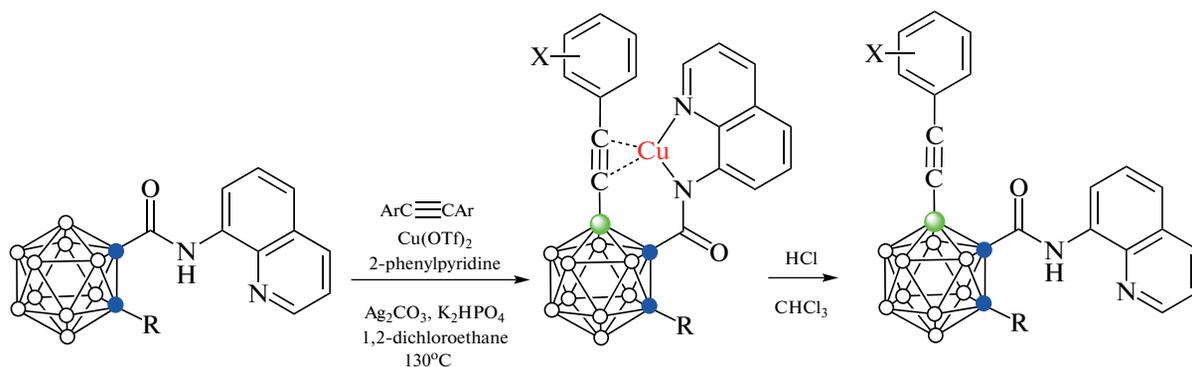


Схема 33.

Реакция амидов *орто*-карборанилкарбоновых кислот и 8-аминохинолина $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$) с $t\text{-BuOLi}$ в присутствии 20 мол. % $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ при 4.0 мА приводит к соответствующим 4-*трет*-бутоксипроизводным, в то время как реакция с $1-(2'-\text{NC}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в аналогичных условиях приводит к соответствующему 4,5-ди(*трет*-бутоксипроизводному). Гидролиз полученных *трет*-бутоксипроизводных в 12 М соляной кислоте при 120°C приводит к соответствующим гидроксипроизводным, а нагревание с K_2CO_3 в тетрагидрофуране – к гидролизу амида и декарбоксилированию, т.е. к полному удалению направляющего лиганда. Реакция $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-i\text{-Pr}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с различными фенолятами лития ArOLi в аналогичных условиях приводит к соответствующим 4,5-ди(феноксипроизводным) $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-4,5-(\text{ArO})_2-2-i\text{-Pr}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ [84].

Взаимодействие $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с избытком различных диарил- и алкилдисульфидов RSSR в присутствии $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 2-фенилпиридина и $t\text{-BuOLi}$ в 1,2-дихлорэтане при 130°C приводит к соответствующим 7,11-дисульфенилпроизводным $7,11-(\text{RS})_2-1-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$. Реакция протекает через В–Н-активацию положений 4 и 5, которые после удаления направляющего лиганда в форме N,N' -ди(8-хинолил)мочевины превращаются в положения 7 и 11. Реакция толерантна к различным функциональным группам, включая $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{CF}_3, -\text{OMe}$ и $-\text{SMe}$. Метильная группа при втором атоме углерода может быть заменена на $i\text{-Pr}, \text{Bu}-, \text{Ph}$,

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Me}$. Предполагается, что роль окислителя в данной реакции играет избыток дисульфидов [85].

Реакции В–Н-активации с участием кислородсодержащих направляющих лигандов

Для направленного введения разнообразных заместителей в карборановый остов с помощью направляющих донорных групп наибольшее вни-

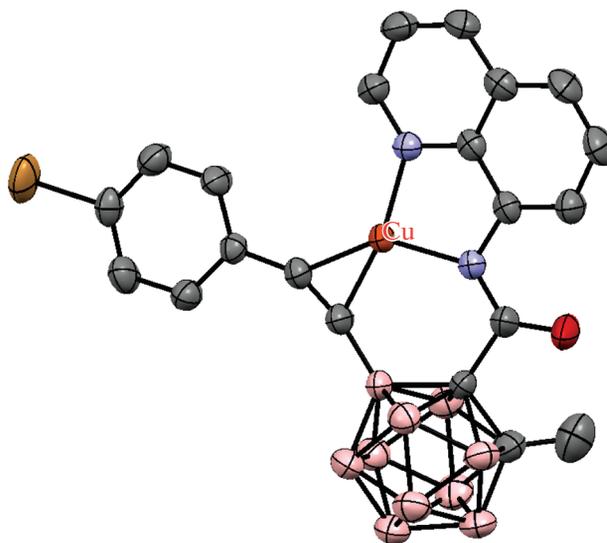


Рис. 35. Строение комплекса $[\text{Cu}(1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{N}(\text{O})\text{C})-4-(4'-\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\eta^2-\text{C},\text{C}-\kappa^2-\text{N},\text{N})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

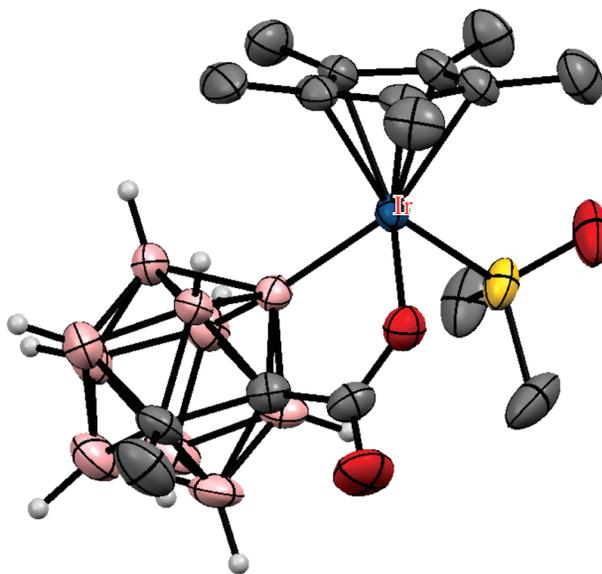


Рис. 36. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}(\text{DMSO-}\kappa^1\text{-S})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

мание получили производные с различными кислородсодержащими заместителями — в первую очередь карбоновыми кислотами и их амидами, что во многом связано с низкой устойчивостью образующихся промежуточных комплексов переходных металлов со связью металл–кислород, а также возможностью легкого удаления направляющей карбоксильной группы с помощью термического декарбоксиирования, которое значительно облегчается наличием заместителей в соседних положениях остова. Следует отметить, что во всех случаях (даже в отсутствие заместителя при соседнем атоме углерода карборана) карбоксильная группа способствует В–Н-активации положений 4 и 5, которые при наличии дополнительного заместителя при втором атоме углерода после удаления карбоксильной группы становятся положениями 7 и 11 соответственно.

Первым примером использования реакции В–Н-активации для синтеза различных производных *орто*-карборана была реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с диарилацетиленами $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$ в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, AgOAc и 2.5 мол. % $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в толуоле при 180°C , протекающая с потерей направляющей группы и приводящая к соответствующим В(4)-замещенным алкенам 4- $\text{ArHC}=\text{C}(\text{Ar})\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (схема 34). Замещение в положение 4 в данном случае обусловлено чисто электронными факторами. Аналогичные реакции с C, C' -замещенными кислотами 1-НООС-2- $\text{R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bn}$) приводят к соответствующим В(7)-замещенным производным

7- $\text{PhHC}=\text{C}(\text{Ph})\text{-1-R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Предполагается, что реакция протекает через образование циклометаллированного комплекса, аналог которого $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}(\text{DMSO-}\kappa^1\text{-S})]$ (рис. 36) был получен реакцией 1-НООС-2- $\text{Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{OAc})_2(\text{DMSO})]$ в толуоле [18].

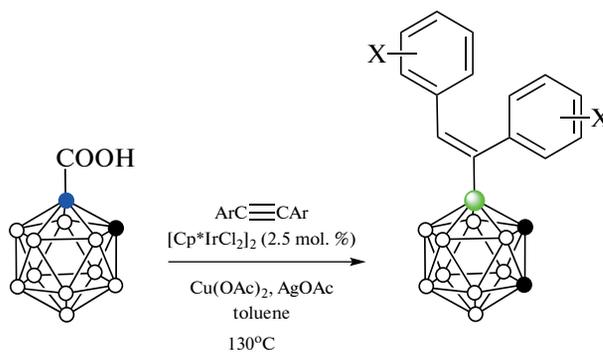


Схема 34.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2- $\text{Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с терминальными ацетиленами $\text{Ar-C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_3\text{Si-C}\equiv\text{CH}$ в присутствии AgOAc , K_2HPO_4 и 5 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в толуоле при 80°C приводит к соответствующим В(7)-замещенным ацетиленам 7- $\text{ArC}\equiv\text{C-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и 7- $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ соответственно с выходом, варьирующимся от 44 до 86% (схема 35). Замена в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте метильной группы при соседнем атоме углерода на другие алкильные группы (*i*-Pr, Bn) практически не сказывается на выходе продук-

тов алкинирования, однако в отсутствие заместителя выход ацетилена 4-*i*-Pr₃SiC≡C-1,2-C₂B₁₀H₁₁ падает до 35% (при использовании в качестве исходного соединения 1-НООС-2-Me₃Si-1,2-C₂B₁₀H₁₀ выход 4-*i*-Pr₃SiC≡C-1,2-C₂B₁₀H₁₁ составляет 74%). Удаление силильной защиты обработкой фторид-

ионом приводит к терминальным карборанилацетиленам, которые способны вступать в различные реакции, характерные для других терминальных ацетиленов, такие как реакция [3+2]-циклоприсоединения азидов к ацетиленам (“клик-реакция”), реакции Соногаширы и Глазера–Хея [86].

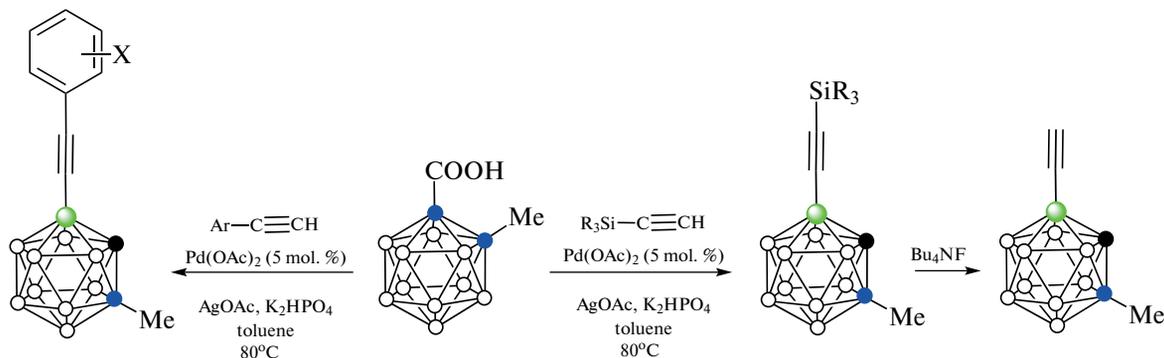


Схема 35.

Реакция *ortho*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2-C₂B₁₀H₁₁ со стирилом в присутствии AgOAc и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в 1,2-дихлорэтане при 60°C приводит к 4,5-диалкенпроизводному 4,5-(PhHC=CH)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀. Ряд 7,11-диалкенпроизводных 7,11-(PhHC=CH)₂-1-R-1,2-C₂B₁₀H₉ (R =

= Me, Et, *i*-Pr, Bn, Ph, C₆H₄-4-Cl, C₆H₃-3,5-Me₂, SiMe₃) был получен взаимодействием *ortho*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с замещенными стирилами в аналогичных условиях (схема 36) [87].

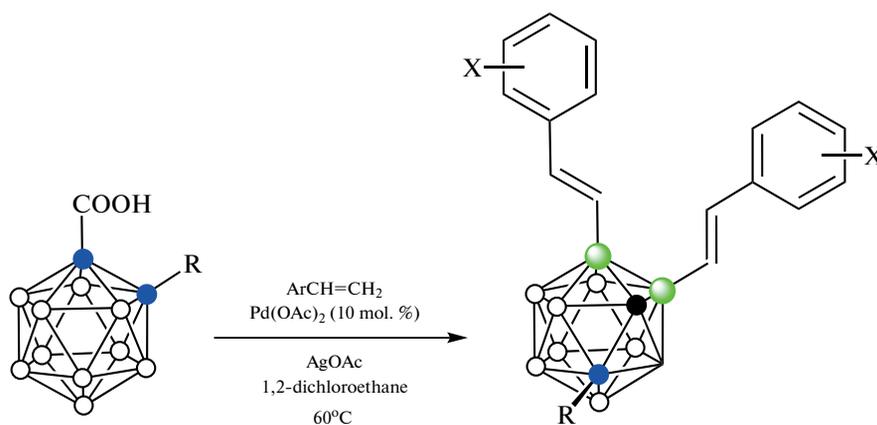


Схема 36.

Взаимодействие *ortho*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с арилиодидами в присутствии AgOAc, уксусной кислоты и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в толуоле при 70°C приводит к соответствующим 7,11-диарилпроизводным 7,11-Ar₂-1-Me-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 37). В реакцию вступают арилиодиды, содержащие как электронодонорные (3-Me, 4-Me, 3,5-Me₂, 4-*t*-Bu, 4-OMe), так и электроноакцепторные (4-Ph, 3-Cl, 4-Cl, 3-Br,

4-Br, 4-F, 4-COMe, 3-COOMe) заместители, при этом выход диарилпроизводных варьируется от 50 до 82%. Метильная группа в *ortho*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена на фенильную или бензильную, в то время как в случае 1-НООС-1,2-C₂B₁₀H₁₁ реакция приводит к 4,5-Ph₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с выходом 41% (использование Me₃Si-группы приводит к повышению выхода до 69%) [88].

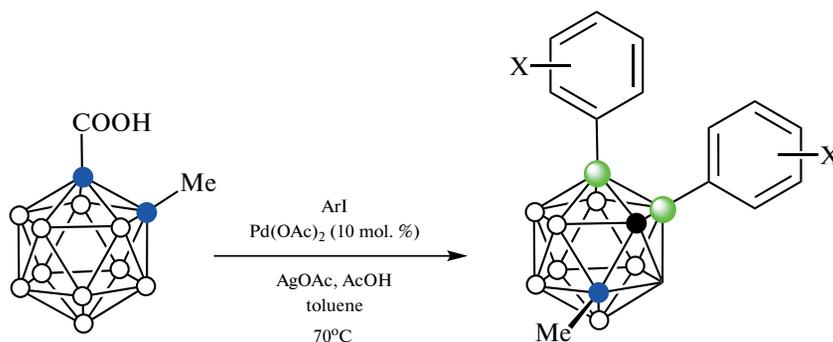


Схема 37.

Взаимодействие 1-НООС-2-*R*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с тиофеном в присутствии Li_2CO_3 , $Cu(OAc)_2$, 5 мол. % $[Cp^*IrCl_2]_2$, 10 мол. % $AgNTf_2$ и 10 мол. % $AgOAc$ в толуоле при 130°C приводит к соответствующим 7-(2'-тиенил)производным *орто*-карборана. Реакция протекает с хорошим выходом с различными замещенными производными тиофена, бензотиофенами, тиенотиофенами, а также олиготиофенами [89].

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-*Hx*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с аллильными

спиртами $HOCH(R)CH=CH_2$ ($R = Alk, Ar$) в присутствии $AgOAc$ и 5 мол. % $[Cp^*RhCl_2]_2$ в 1,4-диоксане при 70°C приводит к соответствующим 7,11-диалкилпроизводным 7,11-($RC(O)CH_2CH_2$)₂-1-*Hx*-1,2- $C_2B_{10}H_9$ (схема 38). Гексильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена бутильной или фенильной, однако в отсутствие заместителя реакция приводит лишь к следовым количествам целевого продукта [90].

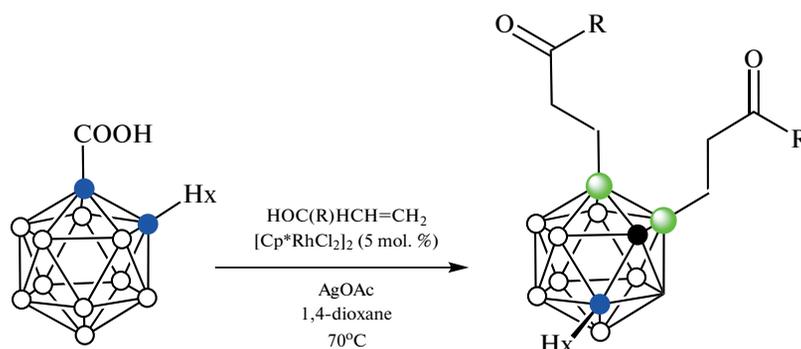
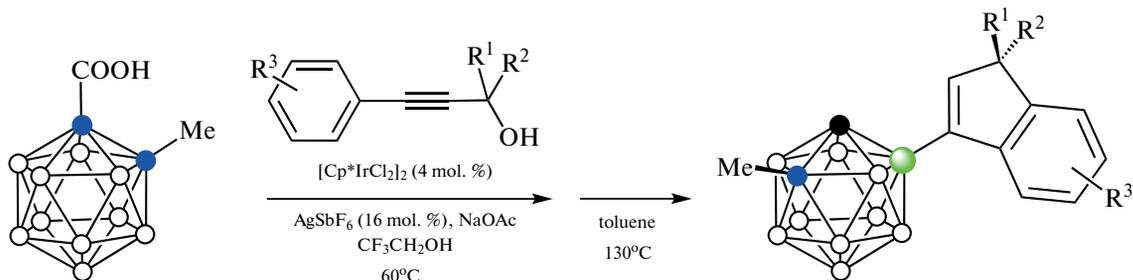


Схема 38.

Взаимодействие *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-*Me*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с замещенными пропаргиловыми спиртами $Ar-C\equiv C-CR^1R^2OH$ в присутствии $NaOAc$ и каталитических количеств $[Cp^*IrCl_2]_2$ и $AgSbF_6$ в трифторэтанол при 60°C протекает через образование *B*(4)-алкенильных производных, которые претерпевают циклизацию в соответствующие индены, а последующее декарбоксилирование в толуоле при 130°C приводит к удалению направляющей группы (схема 39). Метильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена бутильной или арильной [91].



$R^1 = R^2 = Me, Et; R^1 = Me, R^2 = Et;$
 $R^1R^2 = (CH_2)_4, (CH_2)_5, C_6H_4-C_6H_4$

$R_3 = H, Me, t-Bu, Ph, Ad, MeO, F, Cl, Br, I, CF_3, COOEt$

Схема 39.

Интересно, что реакция в мезитиле протекает без циклизации и приводит к соответствующим диеновым производным (схема 40) [91].

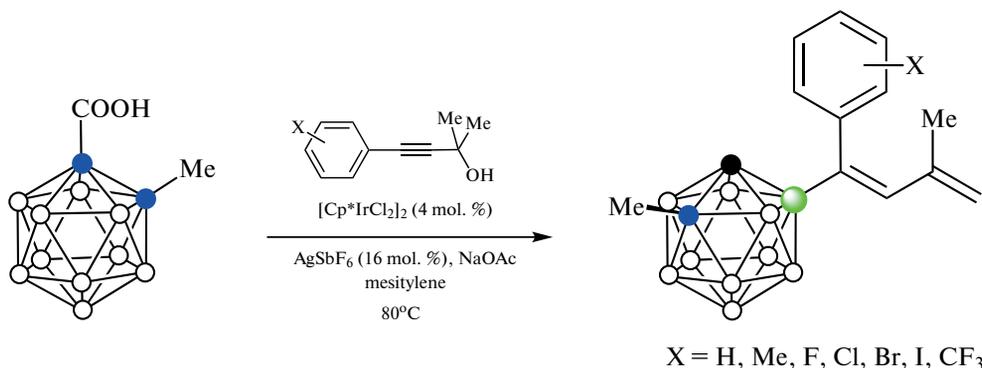


Схема 40.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (R = H, Me, Et, *i*-Pr, Bu) с 2-фенилпиридином в присутствии каталитических количеств [Cp*IrCl₂]₂, AgOTf, AgOAc и избытка Cu(OAc)₂ в толуоле при 130°C приводит к арилпроизводным, в которых пиридиновый фрагмент играет роль направляющей группы по отношению к замещению в бензольном кольце. Замещение протекает в положение 4 по отношению к направляющей карбоксильной группе, однако с учетом декарбоксилирования арильный заместитель оказывается в положении 7 по отношению к заместителю при втором атоме углерода 7-(2''-NC₅H₄-2'-C₆H₄)-1-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (схема 41). Реакции с производными C-метил, C-этил и C-бутил протекают с высоким выходом (73–93%), в случае же материнской *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2-C₂B₁₀H₁₁ и производного C-изопропил выход составляет 51 и 41% соответственно. Реакция толерантна к широкому

кругу заместителей как в бензольном, так и в пиридиновом кольце (F, Cl, Br, Me, *t*-Bu, CF₃, OMe, CHO, CN), а также замене пиридина другими азотсодержащими направляющими группами, такими как хинолин, пиримидин, тиазол, пирозол, индол, -C(Me)=NOMe, -N(O)=NPh или -C(OEt)=NH. В последнем случае направляющая группа теряет молекулу этанола, приводя к образованию 7-(2'-цианофенильного) производного 7-(2'-NCC₆H₄)-1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀. Реакция протекает через образование циклометаллированного комплекса иридия(III) с 2-фенилпиридином и *орто*-карборанилкарбоксилатом (рис. 37), окисление которого Cu(OAc)₂ в присутствии AgOTf приводит к образованию борметаллированного комплекса с последующим внедрением лиганда по связи бор–металл. Реакция также применима к гетероароматическим соединениям (тиофен, пиррол, индол) с азотсодержащими направляющими группами [92].

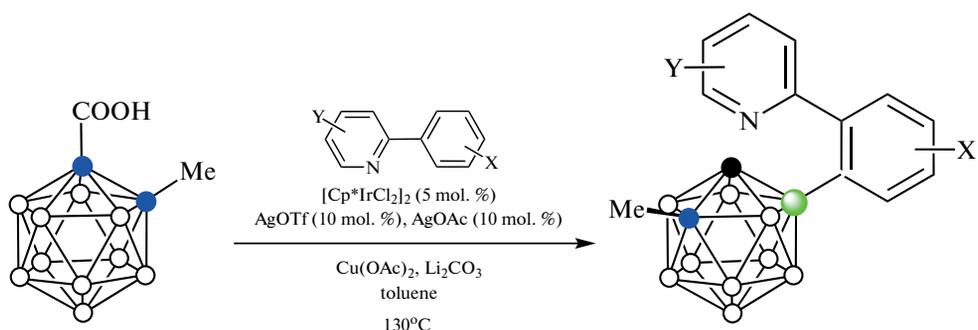


Схема 41.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с бензойными кислотами в присутствии каталитических количеств [Cp*IrCl₂]₂,

AgNTf, AgOAc и избытка Li₂CO₃ и Cu(OPiv)₂ в толуоле при 160°C приводит к образованию 4,5-замещенных аналогов кумарина (схема 42) [93].

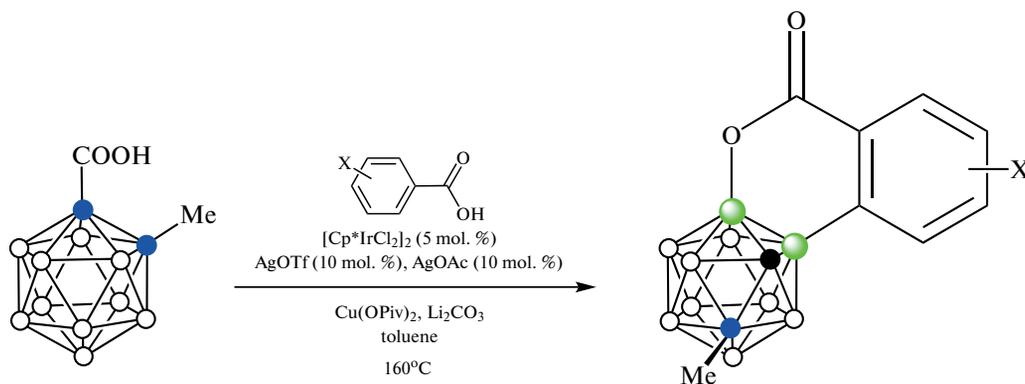


Схема 42.

Показано, что карбоксильная группа также может использоваться в качестве направляющего заместителя в синтезе производных карба-*клозо*-додекаборатного аниона. Реакция 1-карбокси-1-карба-*клозо*-додекаборана $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с избытком арилиодидов в присутствии $AgOAc$, уксусной кислоты и 2.5 мол. % $Pd(OAc)_2$ в диметилформамиде при комнатной температуре приводит к соответствующим пентаарилпроизводным $(Et_4N)[1-HOOC-2,3,4,5,6-Ar_5-1-CB_{11}H_6]$. Реакция протекает с высоким выходом (70–94%) при наличии электронодонорных (3-Me, 4-Me, 3,5-Me₂, 4-Et, 4-Hx, 4-*t*-Bu, 4-Bn, 4-OMe, 4-CH₂OH, 4-NHAc) и особенно электроноакцепторных (4-Ph, 3-F, 4-F, 3,4-F₂, 3-Cl, 4-Cl, 3,5-Cl₂,

4-Br, 4-COOMe, 4-COOEt, 4-CHO) заместителей. Проведение реакции при 60°C приводит к декарбоксилированию с образованием $(Et_4N)[2,3,4,5,6-Ar_5-1-CB_{11}H_7]$. Предполагается, что реакция протекает через образование пятичленного палладацикла, аналогичного комплексу $(Me_3NH)[(MeCN)_2Pd(1-OOC-1-CB_{11}H_{10}-\kappa^2-O, B(2))]$ (рис. 38), который был получен реакцией $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с $Pd(OAc)_2$ в ацетонитриле и реагирует с 4-FC₆H₄I с образованием $[2,3,4,5,6-(4'-FC_6H_4)_5-1-CB_{11}H_7]^-$ [94].

Реакции 1-карбокси-1-карба-*клозо*-додекаборана $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с избытком замещенных стиролов $RCH=CH_2$ ($R = Ph, C_6H_4-4-F, C_6H_4-4-CF_3, C_6H_4-4-CN, C_6F_5$), аллилбензолов

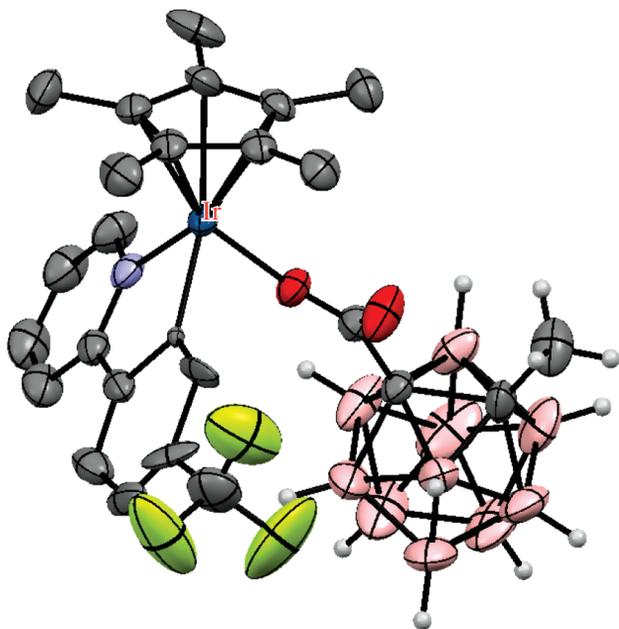


Рис. 37. Строение комплекса $[Cp^*Ir\{2'-(2''-NC_5H_4)C_6H_3-5'-CF_3-\kappa^2-N,C(2)\}(1-OOC-2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^1-O)]^-$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

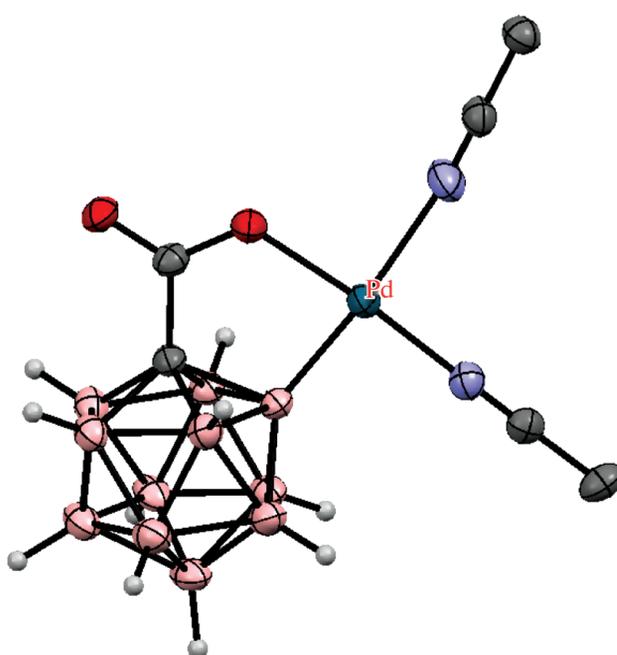


Рис. 38. Строение комплекса $[(MeCN)_2Pd(1-OOC-1-CB_{11}H_{10}-\kappa^2-O, B(2))]^-$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

$\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$) и терминальных алкенов $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Bu}, i\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{CHMeEt}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}, \text{CH}_2\text{OPh}$) в присутствии AgOAc и 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ацетонитриле при комнатной температуре приводят к соответствующим пентавинильным замещенным $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-HOOC-2,3,4,5,6-(R}^*\text{CH}=\text{CH})_5\text{-1-CB}_{11}\text{H}_6]$. Производные 1-карба-клозо-додекаборана $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-HOOC-2,3,4,5,6-(ArCH}=\text{CH})_5\text{-12-X-1-CB}_{11}\text{H}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Ar} = \text{Ph}; \text{X} = \text{Br}, \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}; \text{X} = \text{Me}, \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}; \text{X} = \text{CN}, \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$), содержащие заместители в положении 12, были получены аналогичным образом исходя из соответствующих кислот $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-HOOC-12-X-1-CB}_{11}\text{H}_{10}]$. Восстановление алкенов водородом в присутствии 10% Pd/C приводит к алканам $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-HOOC-2,3,4,5,6-$

$(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_5\text{-1-CB}_{11}\text{H}_6]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}, \text{CH}_2\text{CMe}_3$). Карбоксильная группа может быть удалена при микроволновом облучении в диметилацетамиде в присутствии NaOAc при 150°C [95].

Карбоксильная группа также может использоваться для получения производных карборана со связью бор–азот. Так, реакция *орто*-карборанил-карбоновой кислоты $1\text{-HOOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с *О*-бензоилгидроксиламинами $\text{PhC}(\text{O})\text{ONR}_2$ в присутствии K_2HPO_4 и 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в толуоле при 100°C приводит к соответствующим 7-замещенным аминам $7\text{-R}_2\text{N-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (схема 43). Восстановление $7\text{-Bn}_2\text{N-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ водородом в растворе HCl в тетрагидрофуране в присутствии 10% Pd/C при комнатной температуре приводит к количественным выходом к амину $7\text{-H}_2\text{N-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ [96].

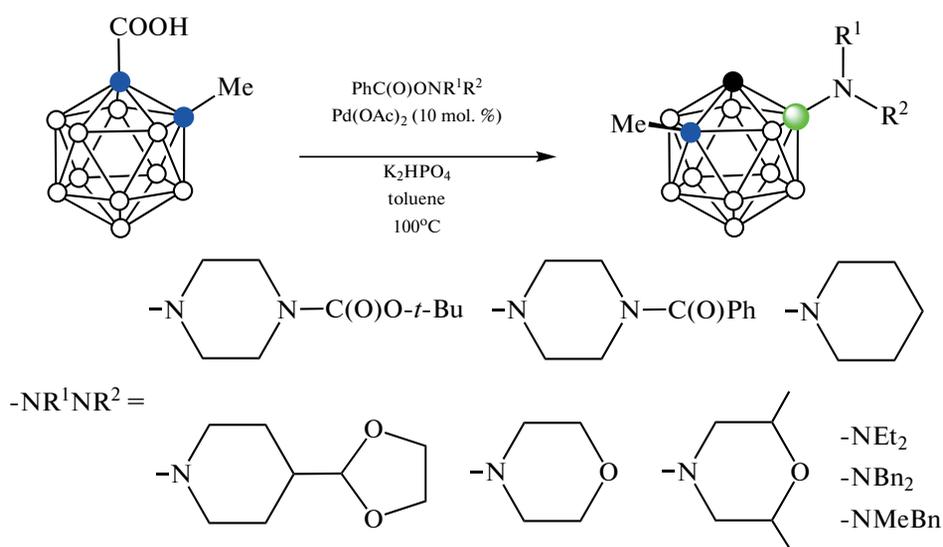


Схема 43.

Реакции *орто*-карборанилкарбоновых кислот $1\text{-HOOC-2-R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}, \text{SiMe}_3$) с тозилатидом $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$ в присутствии NaOAc и 2.5 мол. % $[(p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$ в толуоле при 100°C приводят к соответствующим 7-тозиламинам 7-

$\text{TsNH-1-R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с выходом 84–94% (67% для $\text{R} = \text{SiMe}_3$) (схема 44). Аналогичным образом реакции $1\text{-HOOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с PhSO_2N_3 , $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$, $1\text{-NaphSO}_2\text{N}_3$, BnSO_2N_3 и BuSO_2N_3 приводят к соответствующим сульфонамидам [96].

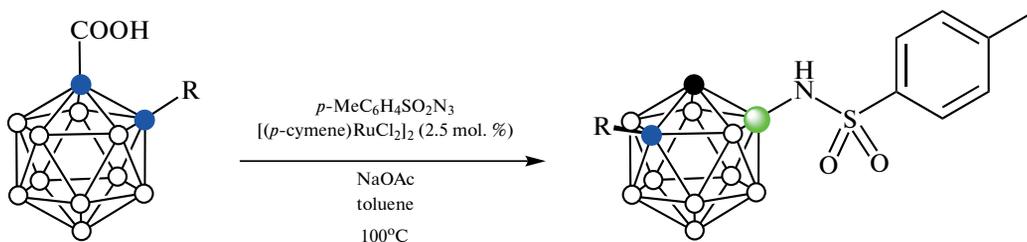


Схема 44.

Реакции 1-НООС-2-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с 3-арил- и алкил-1,4,2-диоксазолонами в присутствии NaOAc и каталитических количеств [(*p*-сумене)RuCl₂]₂ и AgNTf₂ в 1,2-дихлорэтане при 80°C приводят к соответствующим амидам 7-R(O)CNH-1-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ (схема 45). Показано, что диоксазолоны являются гораздо более реакционноспособными в реакциях амидирования, чем сульфонилазиды, причем 3-алкил-1,4,2-диоксазолоны более реакционноспособны, чем 3-

арил-1,4,2-диоксазолоны, а среди последних несколько более реакционноспособными являются содержащие электроноакцепторные заместители. 2-Фурил- и 2-тиофениламидамы, а также 2-нафталил- и 2-азулиламидамы были получены аналогично. Метильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена другими алкильными (бутил, циклогексил) или арильными группами [97].

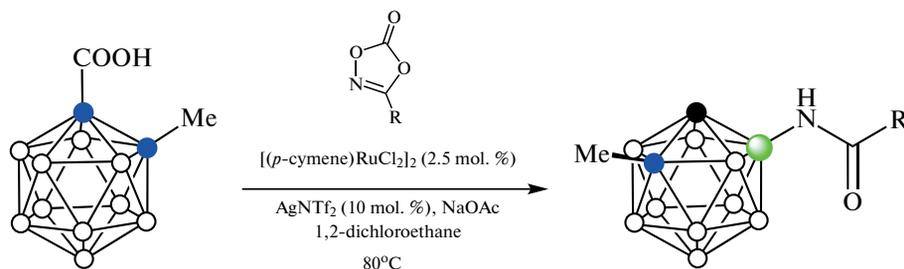


Схема 45.

7-Арил- и алкиламидамы 7-R(O)CNH-1-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ также могут быть получены взаимодействием 1-НООС-2-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с соответствующими 3-арил- и алкил-1,4,2-диоксазолонами в

присутствии NaOAc и каталитических количеств [Cp*IrCl₂]₂ и AgSbF₆ в 1,2-дихлорэтане при комнатной температуре с последующим декарбоксилированием при 80°C (схема 46) [98].

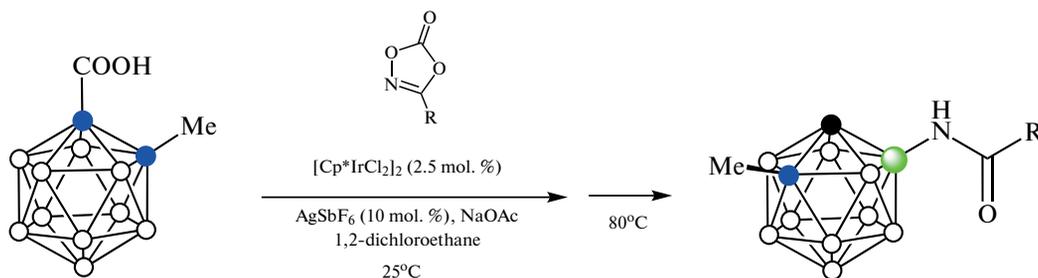


Схема 46.

Карбоксильная группа также может использоваться для введения в положение 4 или 7 (в зависимости от наличия заместителя при втором атоме углерода *орто*-карборана) простых заместителей, таких как гидроксигруппа или атомы галогена. Так, взаимодействие *орто*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с кислородом в присутствии KOAc и 2.5 мол. % [Cp*RhCl₂]₂ в толуоле при 95°C приводит к 7-гидроксипроизводным 7-НО-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 40–80% (схема 47). В случае 1-НООС-2-Ме₃Si-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 30% образуется 4-гидрокси-*орто*-карборан 4-НО-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ [99]. Взаимодействие 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с различными галогенирующими агентами (FeCl₃/Cu(OAc)₂, N-бром- и N-иодсукцинимид)

в присутствии NaOAc, 2.5 мол. % [Cp*IrCl₂]₂ и 10 мол. % AgNTf₂ в 1,2-дихлорэтане при 100–120°C приводит к соответствующим 7-галогенпроизводным 7-X-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ (X = Cl, Br, I) с выходом 75–95% (схема 47). В случае незамещенной *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ выход 4-иодпроизводного 4-I-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ составил 62%. Реакция 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с IOAc (полученным *in situ* из I₂ и PhI(OAc)₂) в присутствии NaOAc и 15 мол. % Pd(OAc)₂ в толуоле при 60°C приводит к соответствующим 7,11-дииодпроизводным 7,11-I₂-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₉ с выходом 68–86% (схема 47). Реакция 1-НООС-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ приводит к 4,5-дииод-*орто*-карборану 4,5-I₂-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 62–70% [100].

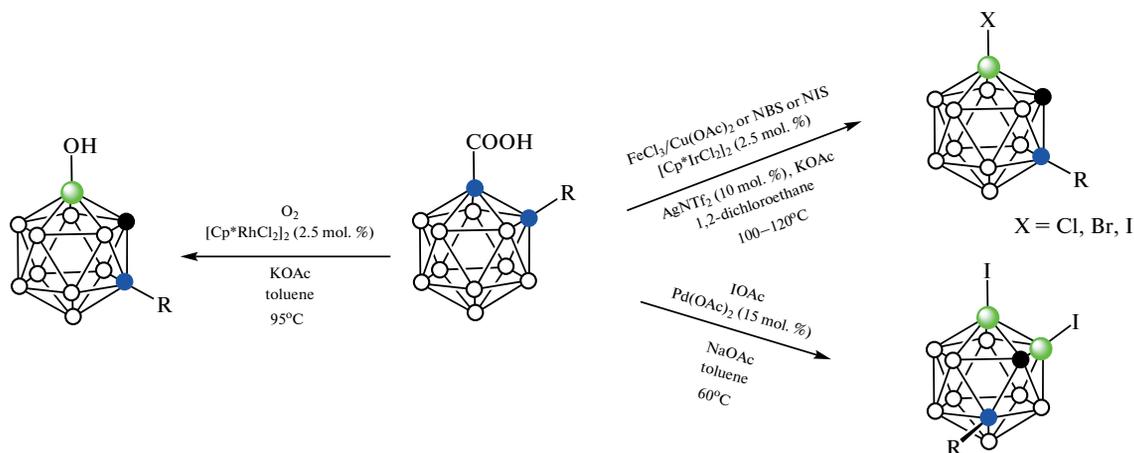


Схема 47.

Отдельный интерес представляют реакции В–Н-активации карборанов, содержащих две направляющие карбоксильные группы. Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ (pz – пиразин) с *орто*-карборандикарбоновой кислотой 1,2-(HOOC)₂-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в присутствии AgOTf и Et_3N в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к В(4,7)–Н-активации с образованием

тетраядерного металлоцикла $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-1,2-(OOC)}_2\text{-1,2-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(4); O, B(7))}](\mu\text{-pz})\}_2$ (схема 48, рис. 39). Интересно, что аналогичная реакция с *орто*-карборанилкарбоновой кислотой 1- HOOC -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ приводит к продукту С–Н-активации – двухъядерному комплексу $[(\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-1,2-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-O, C}))_2(\mu\text{-pz})]$ (рис. 40) [101].

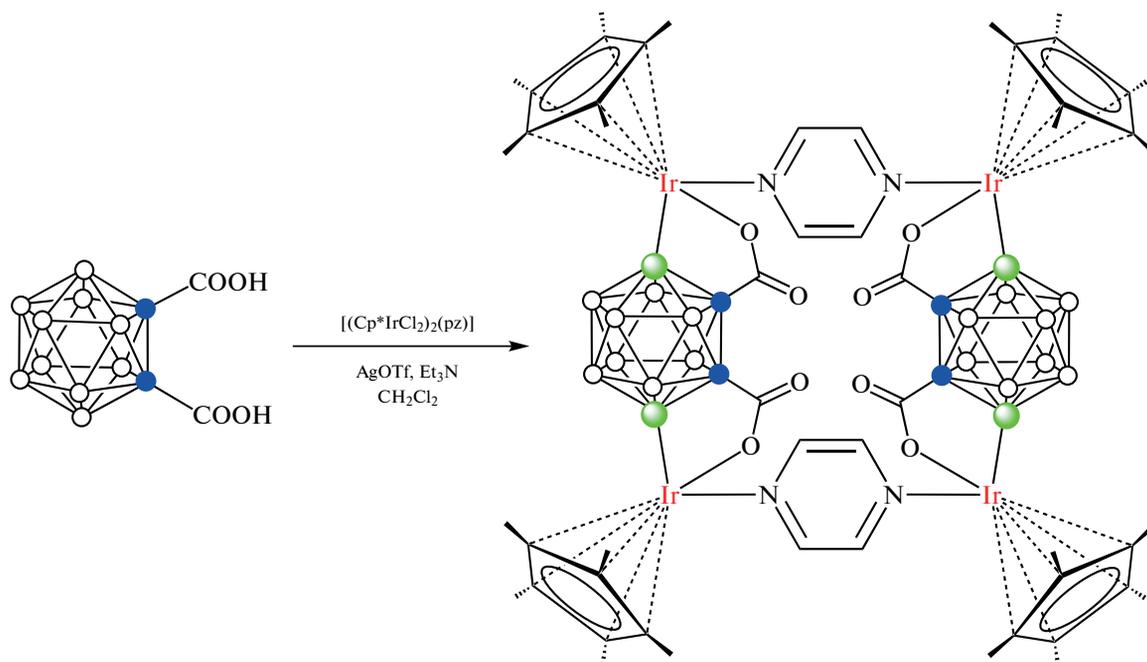


Схема 48.

Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ с *мета*-карборандикарбоновой кислотой 1,7-(HOOC)₂-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в присутствии AgOTf и Et_3N в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к В(2,3)–Н-активации с образованием двухъядерного комплекса $(\text{Et}_3\text{NH})[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}$

$\text{Cl})(\mu\text{-1,7-(OOC)}_2\text{-1,7-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(3))}]$ (рис. 40). Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ с *пара*-карборандикарбоновой кислотой 1,12-(HOOC)₂-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в аналогичных условиях приводит к В(2,9)–Н-активации с образованием тетраядерного металлоцикла $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-1,12-}$

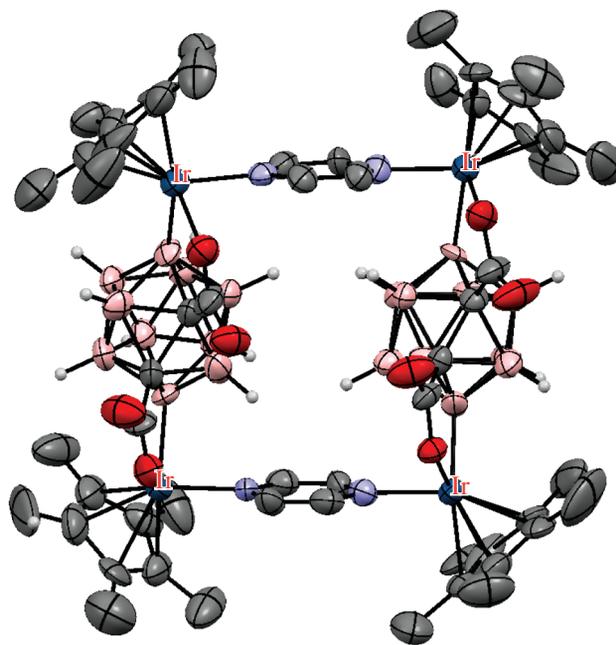


Рис. 39. Строение комплекса $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,2\text{-}(\text{OOC})_2\text{-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(4), O, B(7))}](\mu\text{-pz})\}_2$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

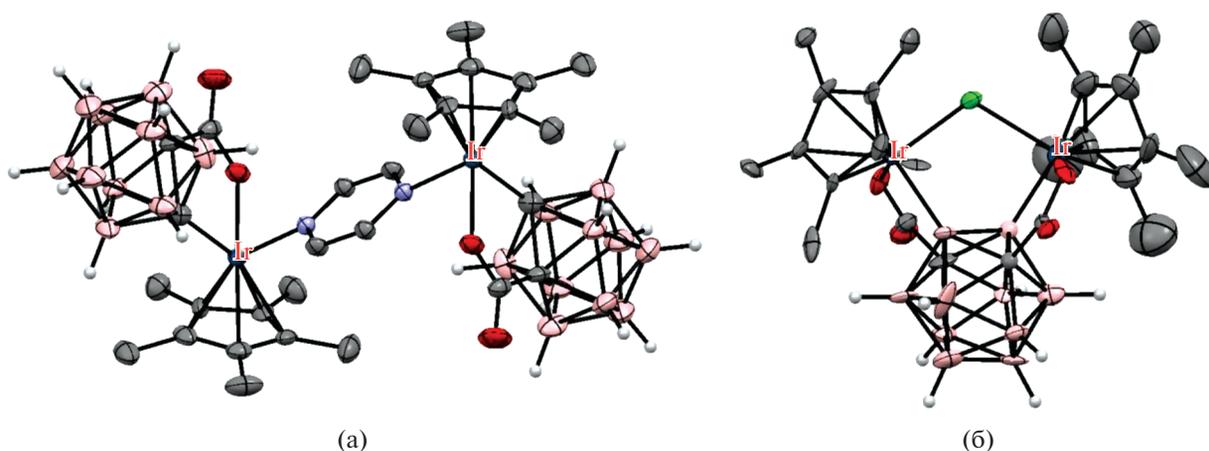


Рис. 40. Строение комплексов $[(\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-O, C}))_2(\mu\text{-pz})]$ (а) и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}1,7\text{-}(\text{OOC})_2\text{-}1,7\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(3))}]$ (б). Атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности.

$(\text{OOC})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(9))}](\mu\text{-pz})_2$ (рис. 41) [101].

В качестве направляющего лиганда может также быть амидная группа. Так, реакция *орто*-карбораниламидов $1\text{-R}_2\text{N}(\text{O})\text{C-}2\text{-Ph-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{Et}_2, i\text{-Pr}_2, (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) с различными арилиодидами в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и Ag_2CO_3 в гексафторпропанолу при комнатной температуре приводит к соответствующим 3-арилпроиз-

водным $1\text{-R}_2\text{N}(\text{O})\text{C-}3\text{-Ar-}2\text{-Ph-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$, в то время как аналогичная реакция в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ приводит к продуктам 3,4-диарилрования $1\text{-R}_2\text{N}(\text{O})\text{C-}3,4\text{-Ar-}2\text{-Ph-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ (схема 49). Реакции толерантны к различным функциональным группам, включая хлор, бром, метил, формил, ацетил и нитрогруппы, причем выход обеих реакций арирования практически не зависит от электронного эффекта заместителя в бензольном кольце [102].

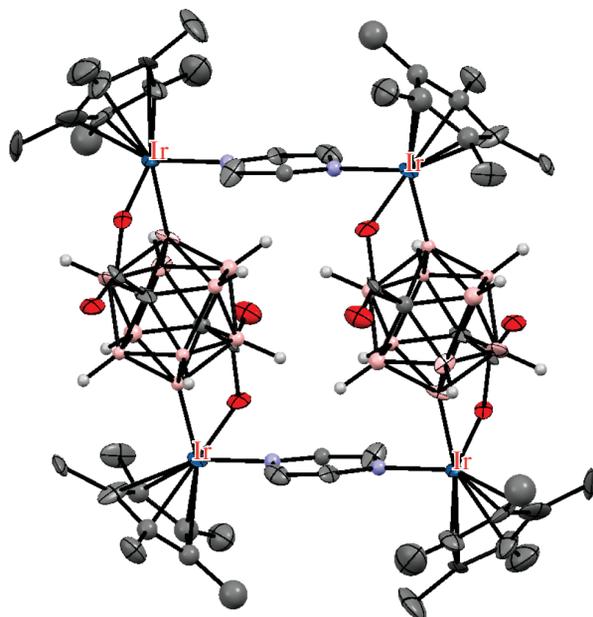


Рис. 41. Строение комплекса $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{OOC})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(9))}](\mu\text{-pz})_2\}$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

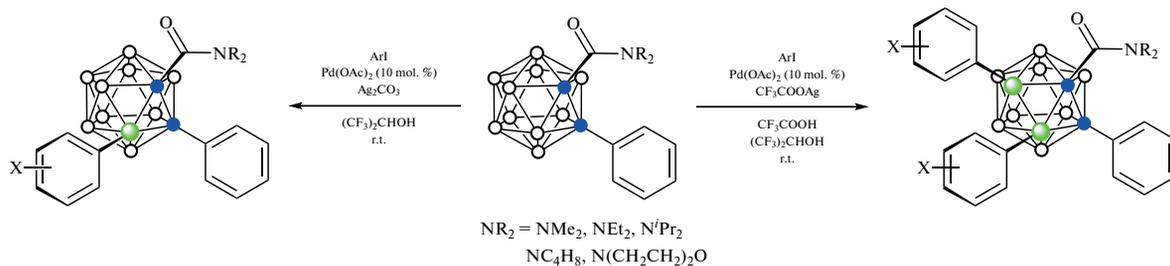


Схема 49.

Амидная группа также была использована в качестве направляющего заместителя в синтезе производных 1-карба-κлозо-декаборатного аниона. Так, взаимодействие 1-изопропиламинкарбонил-1-карба-κлозо-декаборана $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-}i\text{-PrHN}(\text{O})\text{C-}1\text{-CB}_9\text{H}_9]$ с избытком алкил-, бензил- и арилакрилатов, винилсульфонами и стиrolами в присутствии

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 40 мол. % AgSbF_6 и 10 мол. % $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в N,N-димилацетамиде при 20–45°C приводит к соответствующим 2,3-дивинильным производным $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-}i\text{-PrHN}(\text{O})\text{C-}2,3\text{-}(\text{XCH}=\text{CH})_2\text{-}1\text{-CB}_9\text{H}_7]$ ($\text{X} = \text{COOR}$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Bn}, \text{Ar}$), SO_2R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), Ar) (схема 50) [103].

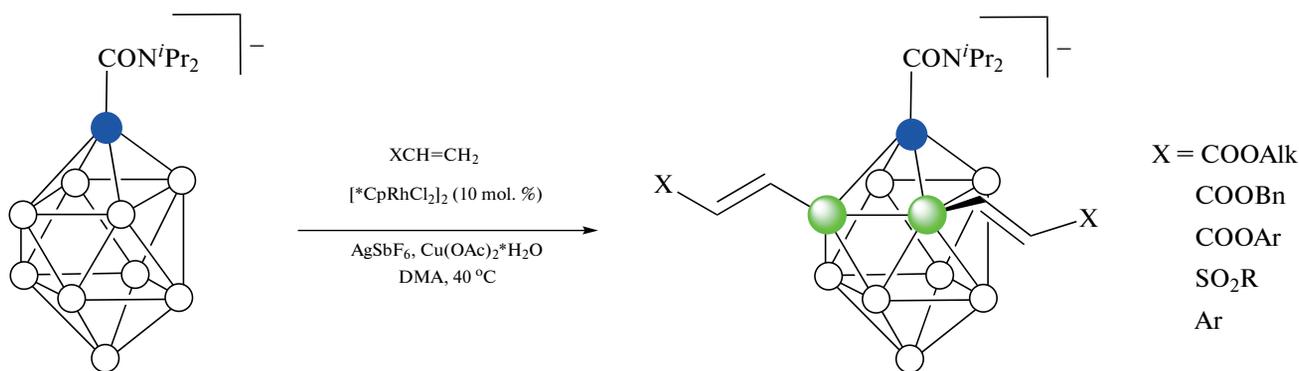


Схема 50.

В качестве направляющей группы для модификации карборанов также может рассматриваться фосфиноксидная группа. Взаимодействие *орто*-карборанилфосфиноксидов 1-Ph₂P(O)-2-Ar-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с арилбороновыми кислотами Ar'V(OH)₂ в присутствии перекиси водорода, трифторуксусной

кислоты и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в толуоле при 40°C приводит с умеренным выходом (44–73%) к соответствующим 3-арилпроизводным 1-Ph₂P(O)-3-Ar'-2-Ar-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 51). Реакция 1-Ph₂P(O)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с 4-МеС₆H₄V(OH)₂ дает 1-Ph₂P(O)-3-(4'-МеС₆H₄)-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с выходом 43% [104].

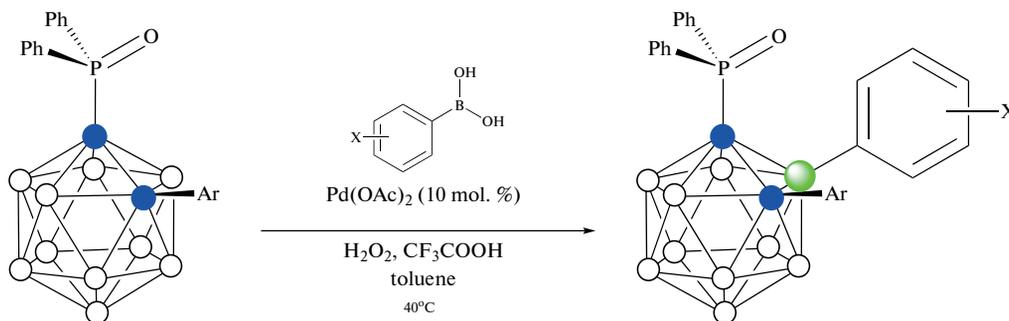


Схема 51.

Еще одним типом направляющих групп с кислородным донорным атомом могут служить аминоацильные группы, которые, в отличие от карбониламинных групп, связаны не с атомами углерода, а с атомами бора. Так, реакция легкодоступных 3-ацетиламино-*орто*-карборанов 3-МеС(O)NH-1,2-R₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (R = H, Me) с арилиодидами в присутствии Ag₂CO₃, Cu(OTf)₂ и 5 мол. % Pd(OAc)₂ в 1,2-дихлорэтane при 60°C приводит к соответствующим 8-арилпроизводным 3-МеС(O)NH-8-Ar-1,2-R₂-1,2-C₂B₁₀H₈ (R = H, Me) (схема 52). Выход целевых продуктов слабо зависит от наличия в ароматическом кольце электронодонорных или электроноакцепторных заместителей и находится в пределах 62–85%. В качестве направляющей группы может использоваться 3-бензоиламин 3-PhC(O)NH-, а также его замещенные производные. Интересно, что в выделенном в присутствии 1,10-фенантролина промежуточном циклометаллированном комплексе [(Phen)Pd(3-МеС(O)NH-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈-κ²-

O,В(4))] + [OTf]⁻ атом палладия связан не с атомом бора в положении 8, а с атомом бора в соседнем положении 4 (рис. 42). По-видимому, это связано с миграцией атома палладия на следующей стадии реакции. По данным квантово-химических расчетов, геометрия В(4)-металлированного комплекса [(Phen)Pd(II)(3-МеС(O)NH-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈-κ²-O,В(4))] + на 0.7 ккал/моль выгоднее, чем В(8)-металлированного аналога [(Phen)Pd(II)(3-МеС(O)NH-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈-κ²-O,В(8))] +, однако после присоединения иодбензола геометрия В(8)-металлированного комплекса [(Phen)(Ph)IPd(IV)(3-МеС(O)NH-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈-κ²-O,В(8))] +, напротив, становится на 5.1 ккал/моль более выгодной, чем соответствующего В(4)-металлированного комплекса. Следует отметить, что реакция В(4)-металлированного комплекса [(Phen)Pd(3-МеС(O)NH-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈-κ²-O,В(4))] + [OTf]⁻ с иодбензолом приводит к продукту В(8)-арилрования 3-МеС(O)NH-8-Ph-1,2-Ме₂-1,2-C₂B₁₀H₈ [105].

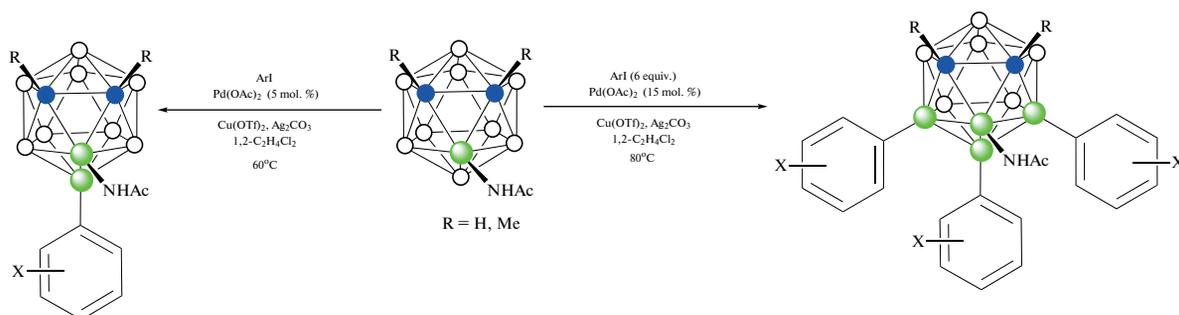


Схема 52.

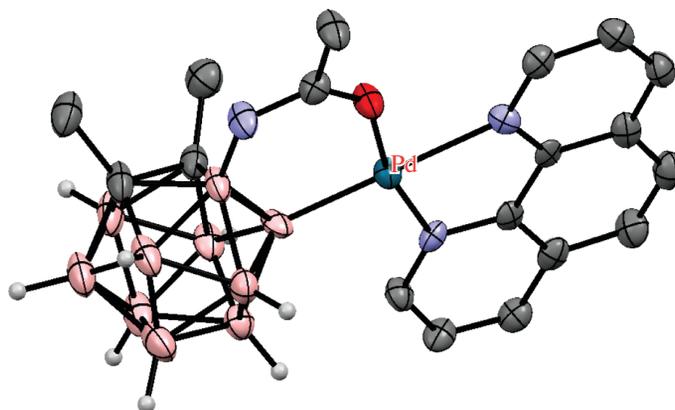


Рис. 42. Строение комплекса $[(\text{Vipr})\text{Pd}(3\text{-MeC}(\text{O})\text{NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4)})]^+$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Реакция 3-ацетиламино-*орто*-карборанов $3\text{-RC}(\text{O})\text{NH-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) с избытком арилиодидов в аналогичных условиях приводит к соответствующим 4,7,8-триарилпроизводным $3\text{-RC}(\text{O})\text{NH-4,7,8-Ar}_3\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ (схема 52). Стоит отметить, что реакция 3-ацетиламино-*орто*-кар-

борана $3\text{-MeC}(\text{O})\text{NH-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с тетрафторборатом *N*-фторколлидия $[1\text{-F-2,4,6-Me}_3\text{-NC}_6\text{H}_2][\text{BF}_4]$ в присутствии $[(\text{MeCN})_4\text{Pd}](\text{OTf})_2$ в 1,2-дихлорэтане приводит к соответствующему трифторпроизводному $3\text{-MeC}(\text{O})\text{NH-4,7,8-F}_3\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ (схема 53) [105].

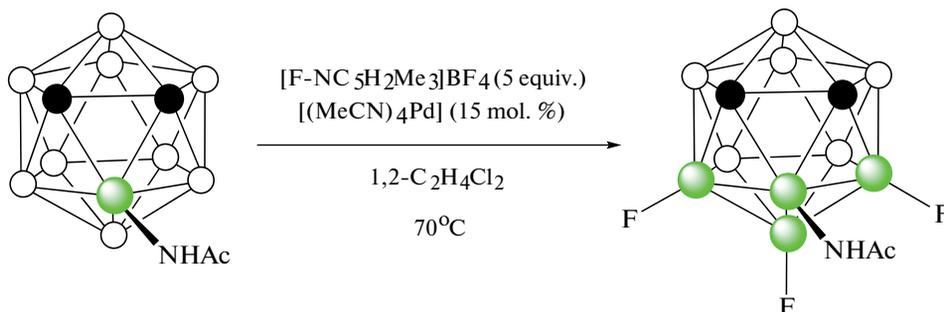


Схема 53.

Реакция 9-бензоиламино-*орто*-карборана $9\text{-PhC}(\text{O})\text{NH-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с арилбороновыми кислотами в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, циклогексилкарбоновой кислоты и 10 мол. % $[(\text{MeCN})_4\text{Pd}][\text{BF}_4]$ в тетрагидрофуране при 40°C приводит к соответствующим 4-арилпроизводным $9\text{-PhC}(\text{O})\text{NH-4-Ar-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (схема 54). Выход целевых продуктов слабо зависит от наличия в ароматическом кольце донорных или акцепторных заместителей и находится в пределах 49–74%. В качестве направляющих групп также мо-

гут использоваться другие ациламины – производные различных замещенных ароматических и алифатических кислот. К достоинствам данного метода можно отнести возможность использования незамещенного по атомам углерода карборана и широкий выбор бороновых кислот, а к недостаткам – невысокий выход как исходного 9-бензоиламино-*орто*-карборана, так и продуктов арилирования (особенно в случае донорных заместителей) [106].

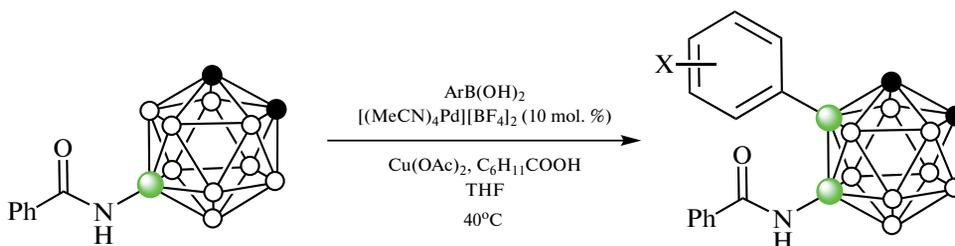


Схема 54.

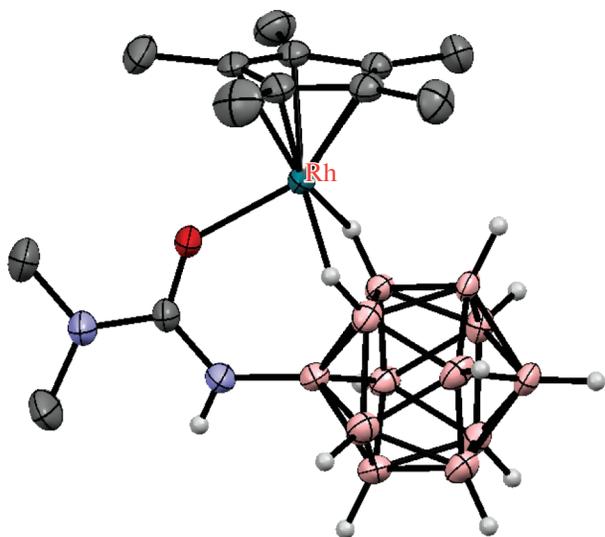


Рис. 43. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O, H}(2), \text{H}(3))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Бензоиламиногруппа также может использоваться для направленного селективного окислительного сочетания двух карборановых остовов. Так, реакция 9-бензоиламино-*орто*-карборана 9-PhCOHN-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с AgF, AgOAc, 10 мол. % Pd(OAc)₂ и 10 мол. % NiCl₂ в толуоле при 60°C к В(4)-Н-активации *орто*-карборана с образованием смеси диастереомерных 4,4'- и 4,5'-*бис*(1-(9''-бензоиламино)-*орто*-карборанов), которые могут быть разделены колоночной хроматографией [107].

Аналогичным образом в роли кислородсодержащей направляющей группы может выступать уреидная группа. Так, реакция N',N'-диметилуреидного производного *клозо*-додекабората $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_{11}]$ с диарилацетиленами в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2.5 мол. % $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к В–Н-активации борного остова с внедрением олефина, а также к образованию связи бор–кислород с замыканием пятичленного дибораоксазольного цикла BNCOB, приводя к $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-3-C}(\text{R})=\text{CH}(\text{R})\text{-B}_{12}\text{H}_9]$ (схема 55). Реакция протекает через образование комплекса $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O, H}(2), \text{H}(3))]$, в котором атом металла координирован двумя ВН-группами *клозо*-додекаборатного аниона (рис. 43). Реакция этого комплекса с дифенилацетиленом в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ приводит к $[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-3-C}(\text{Ph})=\text{CH}(\text{Ph})\text{-B}_{12}\text{H}_9]^-$. При этом образование 1,2-дибораоксазольного цикла “выводит из игры” направляющую группу и приводит к остановке дальнейшего замещения в *клозо*-додекаборатном остове. Замыкание такого цикла с образованием $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-B}_{12}\text{H}_{10}]$ также происходит при реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_{11}]$ с AgOAc в ацетонитриле [108]. Аналогичные производные с 1,2-дибораоксазольным циклом на основе *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного анионов $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{R})\text{O-B}_{12}\text{H}_{10}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[2,1\text{-NH}=\text{C}(\text{R})\text{O-B}_{10}\text{H}_8]$ образуются при обработке PhI(OAc)₂ амидов $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{R}(\text{HO})\text{C}=\text{HN-B}_{12}\text{H}_{11}]$ [109] и $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-R}(\text{HO})\text{C}=\text{HN-B}_{10}\text{H}_9]$ [110] соответственно.

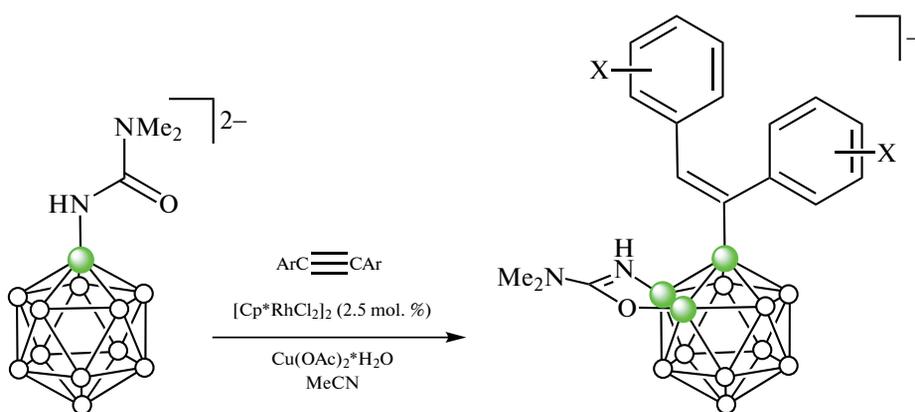


Схема 55.

Реакции В–Н-активации с участием серосодержащих направляющих лигандов

Несмотря на то, что серосодержащие направляющие лиганды, такие как эфиры дитиоислот и тиоамиды, являются прямыми аналогами кис-

лородсодержащих лигандов, целесообразно рассмотреть реакции В–Н-активации с их содействием отдельно.

Реакция метилового эфира *орто*-карборанилдитиокарбоновой кислоты 1-MeS(S)C-1,2-

$C_2B_{10}H_{11}$ с $[Cp^*IrCl_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии $AgOTf$ приводит к образованию η^3 -циклометаллированного комплекса

$[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ с выходом 76% (схема 56, рис. 44) [111].

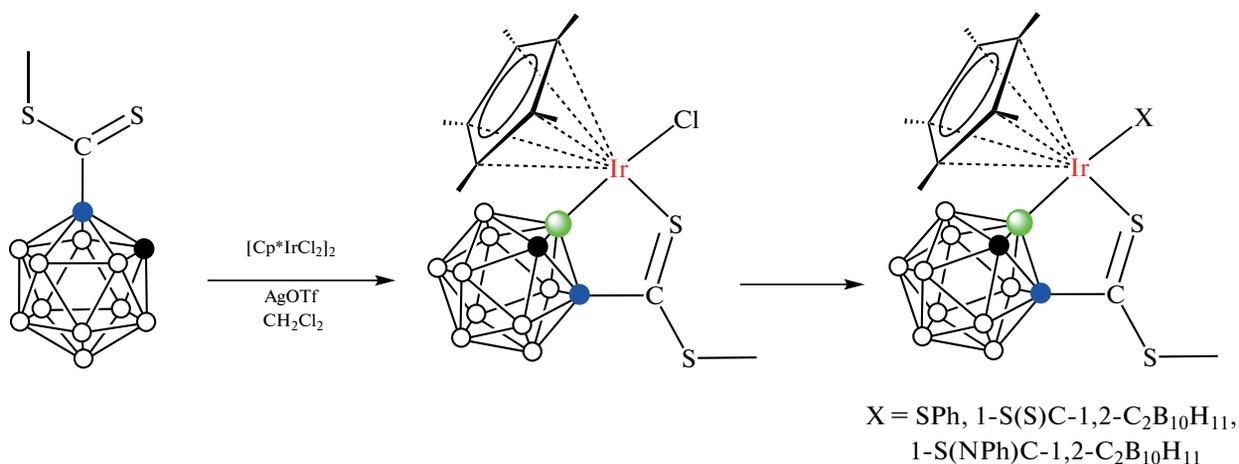


Схема 56.

При обработке S -нуклеофилами в присутствии $AgOTf$ хлоридный лиганд в комплексе $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ может быть легко заменен фенолтиолатом или *орто*-карборанилдитиокарбоксилатом с образованием с высоким выходом (72–85%) соответствующих комплексов $[Cp^*Ir(SR)(1-MeS(S)C-$

$1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ ($R = Ph, 1-(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{11}, 1-(NPh)C-1,2-C_2B_{10}H_{11}$) (схема 56) [111].

Реакция $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ с декабораном и триэтиламино в присутствии $AgOTf$ в хлористом метиле приводит к образованию комплекса $\{[Cp^*Ir(1-MeS(S)C-1,2-$

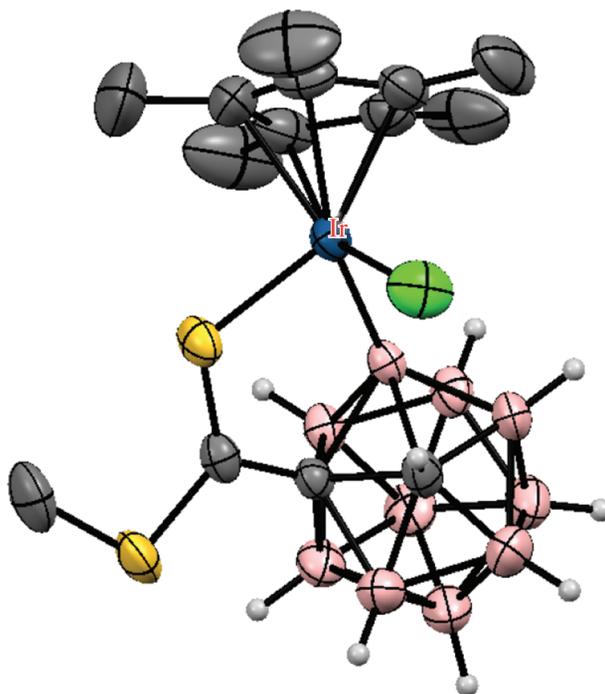


Рис. 44. Строение комплекса $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

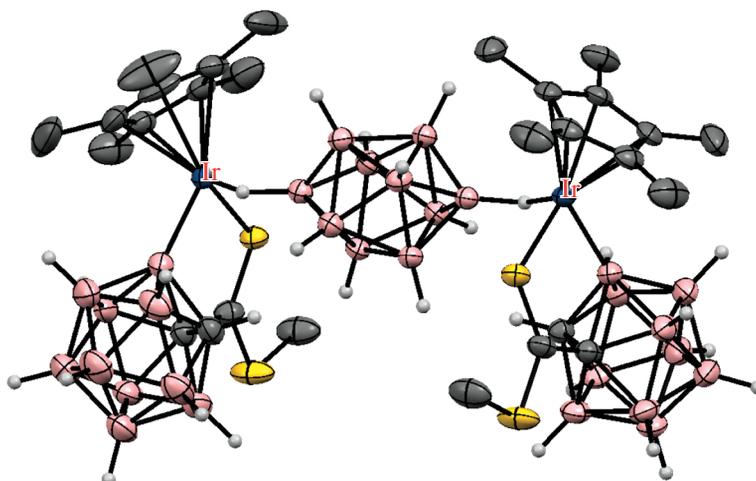


Рис. 45. Строение комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-MeS}(\text{S})\text{C}-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-S},\text{B}(3)))_2[\mu-1,10\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-H},\text{H}]\}$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

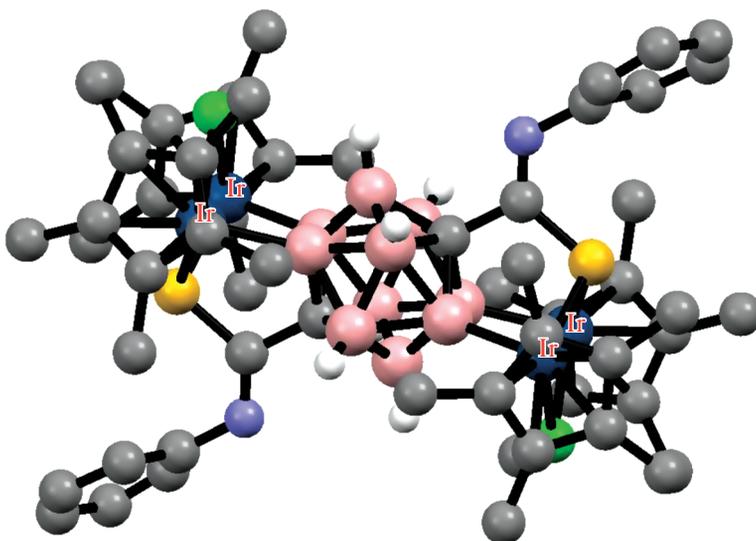


Рис. 46. Строение комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})_2(1,12\text{-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^6\text{-S}(1),\text{B}(2);\text{B}(6);\text{S}(12),\text{B}(8);\text{B}(9))\}$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-S},\text{B}(3))_2[\mu-1,10\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-H},\text{H}]\}$, в котором роль мостикового лиганда между двумя атомами иридия выполняет *клиззо*-декаборат-анион (рис. 45) [111].

Реакция $1,12\text{-}(\text{PhNH}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в присутствии AgOTf и Et_3N в тетрагидрофуране приводит к В(2,6,8,9)–Н-активации с образованием тетраядерного комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})_2(1,12\text{-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^6\text{-S}(1),\text{B}(2);\text{B}(6);\text{S}(12),\text{B}(8);\text{B}(9))\}$ (рис. 46) [112].

Реакция димерных комплексов $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} =$ пиразин (pz), 4,4'-биридин (bpy), 1,2-ди(4-пиридил)этилен (bpe), 1,4-ди(4-пиридил)бензол (dpb)) с $1,12\text{-}(\text{PhNH}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и Et_3N в хлористом метиле приводит к образованию тетраядерных металлоциклов $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu-1,12\text{-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2);\text{S},\text{B}(9))\}(\mu\text{-L})_2$, в которых В–Н-активация *para*-карборанового остова происходит по положениям 2 и 9 (рис. 47) [112, 113].

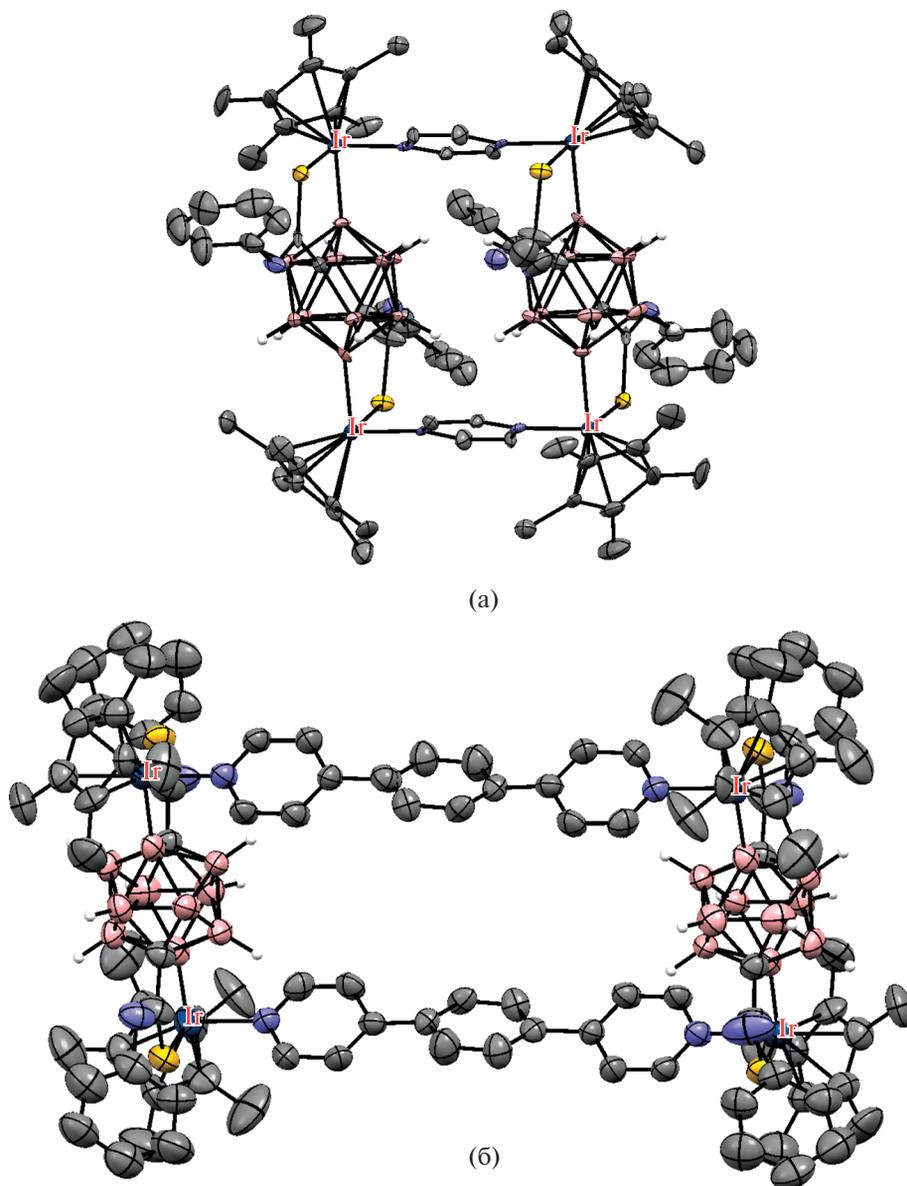


Рис. 47. Строение комплексов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(9))](\mu\text{-pz})_2\}$ (а) и $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(9))](\mu\text{-dpb})_2\}$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

В то же время реакция димерных комплексов $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} = 1,2\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{ацетилен}$ (бра), $2,6\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{нафталин}$, $2,6\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{антрацен}$) с $1,12\text{-}(\text{PhHN}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и Et_3N в хлористом метиле приводит к образованию тетраядерных металлоциклов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))](\mu\text{-L})\}_2$, в которых В–Н-активация *para*-карборанового остова происходит по положениям 2 и 8, что подтверждается строением двухъядерного комплекса $[(\text{Cp}^*\text{Ir}(t\text{-BuNC}))_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))]$

(рис. 48), образующегося при их обработке *трет*-бутилизонитрилом в хлористом метиле [112].

В–Н-активация *para*-карборанового остова по положениям 2 и 8 также наблюдается в случае комплексов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{MeHN}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))](\mu\text{-L})\}(\text{OTf})_4$ ($\text{L} = 1,2,3,4\text{-тетра}(4\text{-пиридил})\text{циклобутан}$) (рис. 49). Стоит отметить, что метилтиоамид, в отличие от фенилтиоамида, который может переходить в SH-имин и легко депротонироваться, не способен на это вследствие электронодонорного характера метильной группы, и благодаря этому макроциклы на его основе являются ионными [112].

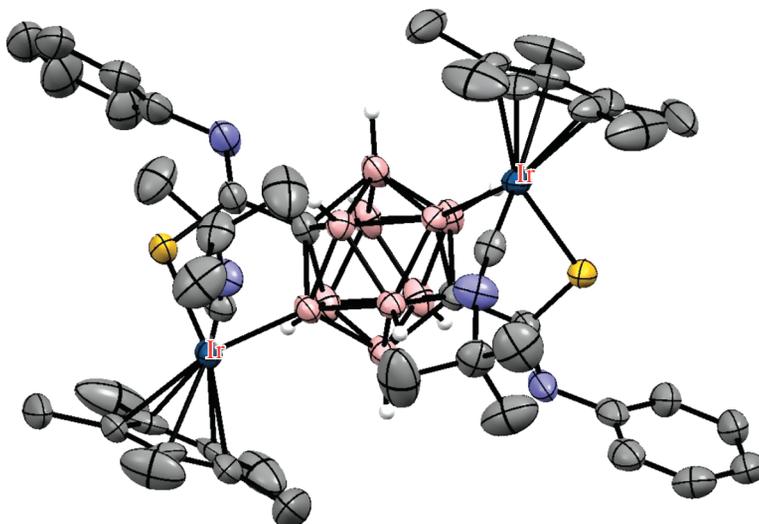


Рис. 48. Строение комплекса $[(Cr^*Ir(t-BuNC))_2(\mu-1,12-(PhN(S)C)_2-1,12-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-S,B(2);S,B(8))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

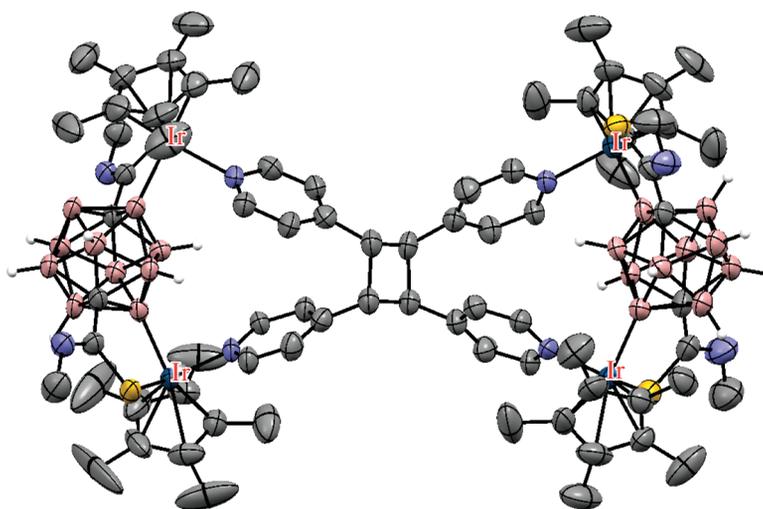


Рис. 49. Строение комплекса $\{[(Cr^*Ir)_2(\mu-1,12-(MeHN(S)C)_2-1,12-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-S,B(2);S,B(8))]_2(\mu-L)\}^{4+}$ ($L = 1,2,3,4$ -тетра(4-пиридил)циклобутан). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных демонстрирует огромный потенциал направляемой различными функциональными группами В–Н-активации полиэдрических гидридов бора комплексами переходных металлов, который открывает путь к получению недоступных ранее их производных и позволяет получать комплексы необычного строения со связью бор–металл, которые могут использоваться в катализе или для создания супрамолекулярных ансамблей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
2. Boron Science. New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. Boca Raton: CRC Press, 2012. 878 p. <https://doi.org/10.1201/b11199>

3. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.09989-3>
4. Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. London: World Scientific Publishing Europe, 2018. 1056 p.
<https://doi.org/10.1142/q0130>
5. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. 470 p.
<https://doi.org/10.1002/9781119275602>
6. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
7. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
8. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
9. *Körbe S., Schreiber P.J., Michl J.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5208.
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
10. *Douvrís C., Michl J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 179.
<https://doi.org/10.1021/cr400059k>
11. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
12. *Morin J.-F., Shirai Y., Tour J.M.* // Org. Lett. 2006. V. 8. № 8. P. 1713.
<https://doi.org/10.1021/ol060445d>
13. *Morin J.-F., Sasaki T., Shirai Y. et al.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 25. P. 9481.
<https://doi.org/10.1021/jo701400t>
14. *Safronov A.V., Shlyakhtina N.I., Everett T.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 19. P. 10045.
<https://doi.org/10.1021/ic402372c>
15. *Shlyakhtina N.I., Safronov A.V., Sevryugina Yu.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.035>
16. *Anufriev S.A., Erokhina S.A., Saponitsky K.Yu. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 38–39. P. 4444.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700575>
17. *Anufriev S.A., Timofeev S.V., Anisimov A.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 23. P. 5745.
<https://doi.org/10.3390/molecules25235745>
18. *Quan Y., Xie Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 44. P. 15513.
<https://doi.org/10.1021/ja509557j>
19. *Quan Y., Xie Z.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3660.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00169g>
20. *Hoel E.L., Hawthorne M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 22. P. 6388.
<https://doi.org/10.1021/ja00855a017>
21. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I.* // Proc. Indian Natl. Sci. Acad. A. 1989. V. 55. № 2. P. 293
22. *Ryabov A.D.* // Chem. Rev. 1990. V. 90. № 2. P. 403.
<https://doi.org/10.1021/cr00100a004>
23. *Albrecht M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 2. P. 576.
<https://doi.org/10.1021/cr900279a>
24. *Lyons T.W., Sanford M.S.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 2. P. 1147.
<https://doi.org/10.1021/cr900184e>
25. *Sambriago C., Schönbauer D., Blicke R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 17. P. 6603.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00201K>
26. *Rej S., Das A., Chatani N.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213683.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213683>
27. *Godovikov N.N., Balema V.P., Rys E.G.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 12. P. 1017. [Годовиков Н.Н., Балема В.П., Рыс Е.Г. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 12. С. 1125.]
<https://doi.org/10.1070/RC1997v066n12ABEH000311>
28. *Popescu A.R., Teixidor F., Viñas C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 269. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.016>
29. *Li K., Yao Z.-J., Deng W.* // Curr. Org. Synth. 2016. V. 13. № 4. P. 504.
<https://doi.org/10.2174/1570179413666151218200731>
30. *Sivaev I.B., Stogniy M.Yu., Bregadze V.I.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213795.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213795>
31. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 254. № 1. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(83\)85125-0](https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85125-0)
32. *Ryabov A.D., Eliseev A.V., Sergeyenko E.S. et al.* // Polyhedron. 1989. V. 8. № 12. P. 1485.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80324-1)
33. *Ryabov A.D., Usatov A.V., Kalinin V.N., Zakharkin L.I.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1986. V. 35. № 12. P. 2559. [Рябов А.Д., Усатов А.В., Калинин В.Н., Захаркин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2790.]
<https://doi.org/10.1007/BF01474223>
34. *Fey N., Haddow M.F., Mistry R. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 7. P. 2907.
<https://doi.org/10.1021/om201198s>
35. *Ryabov A.D., Usatov A.V., Kalinin V.N., Zakharkin L.I.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1986. V. 35. № 5. P. 1105. [Рябов А.Д., Усатов А.В., Калинин В.Н., Захаркин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 1212.]
<https://doi.org/10.1007/BF00955402>
36. *Zhang Z.-Y., Zhang X., Yuan J. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 22. P. 5037.
<https://doi.org/10.1002/chem.201905647>
37. *Manojlović-Muir L., Muir K.W., Solomon T.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. № 2. P. 317.
<https://doi.org/10.1039/DT9800000317>
38. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L. I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1983. V. 53. № 4. P. 945. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 4. С. 945.]
39. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Antonovich V.A., Zakharkin L. I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1988. V. 58. № 8. P. 1815. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Антонович В.А., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1815.]

40. Мартынова Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
41. Usatov A.V., Martynova E.V., Dolgushin F.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. № 10. P. 2565. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200210\)2002:10<2565::AID-EJIC2565>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2565::AID-EJIC2565>3.0.CO;2-T)
42. Usatov A.V., Martynova E.V., Dolgushin F.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390001>
43. Estrada J., Lee S.E., McArthur S.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. № 1. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.008>
44. Lugo C.A., Moore C.E., Rheingold A.L., Lavallo V. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 5. P. 2094. <https://doi.org/10.1021/ic5030636>
45. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 1987. V. 57. № 11. P. 2508. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 11. С. 2508.]
46. Polakov A.V., Yanovskii I.A., Struchkov Yu.T. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1988. V. 14. № 9. P. 1278. [Поляков А.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. и др. // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1278.]
47. Brunner H., Apfelbacher A., Zabel M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 4. P. 917. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200104\)2001:4<917::AID-EJIC917>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200104)2001:4<917::AID-EJIC917>3.0.CO;2-J)
48. Viñas C., Flores M.A., Nuñez R. et al. // Organometallics. 1998. V. 17. № 11. P. 2278. <https://doi.org/10.1021/om971019m>
49. Viñas C., Nuñez R., Teixidor F. et al. // Organometallics. 1998. V. 17. № 11. P. 2376. <https://doi.org/10.1021/om970691g>
50. Teixidor F., Nuñez R., Flores M.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614-615. P. 48. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00576-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00576-3)
51. Demonceau A., Simal F., Noels A.F. et al. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 45. P. 7879. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10154-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10154-X)
52. Huo X.-K., Su G., Jin G.-X. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 39. P. 12017. <https://doi.org/10.1002/chem.201001278>
53. Viñas C., Nuñez R., Flores M.A. et al. // Organometallics. 1995. V. 14. № 8. P. 3952. <https://doi.org/10.1021/om00008a047>
54. Viñas C., Nuñez R., Teixidor F. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 18. P. 3850. <https://doi.org/10.1021/om9509002>
55. Demonceau A., Simal F., Noels A.F. et al. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 23. P. 4079. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00828-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00828-9)
56. Nuñez R., Viñas C., Teixidor F., Abad M.M. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 6-7. P. 509. <https://doi.org/10.1002/aoc.464>
57. Simal F., Sebille S., Demonceau A. et al. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 28. P. 5347. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00840-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00840-6)
58. Eleazer B.J., Smith M.D., Peryshkov D.V. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 829. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.040>
59. Eleazer B.J., Smith M.D., Peryshkov D.V. // Organometallics. 2016. V. 35. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00807>
60. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 33. P. 10531. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05172>
61. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 9. P. 2601. <https://doi.org/10.1039/C8SC00190A>
62. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 8. P. 5399. <https://doi.org/10.1039/C7SC01846K>
63. Chan A.L., Estrada J., Kefalidis C.E., Lavallo V. // Organometallics. 2016. V. 35. № 19. P. 3257. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00622>
64. Estrada J., Lugo C.A., McArthur S.G., Lavallo V. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 9. P. 1824. <https://doi.org/10.1039/C5CC08377J>
65. El-Hellani A., Kefalidis C.E., Tham F.S. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 23. P. 6887. <https://doi.org/10.1021/om401001p>
66. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 1981. V. 51. № 9. P. 2151. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 9. С. 2151.]
67. Kalinin V.N., Usatov A.V., Popello I.A., Zakharkin L.I. // Bull. Acad. Sci., Chem. Div. 1982. V. 31. № 6. P. 1281. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Попелло И.А., Захаркин Л.И. // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1433.] <https://doi.org/10.1007/BF00956007>
68. Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Kalinin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1982. V. 8. № 12. P. 1700. [Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Калинин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 12. С. 1700.]
69. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Bull. Acad. Sci., Chem. Div. 1984. V. 33. № 7. P. 1510. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1646.] <https://doi.org/10.1007/BF00956541>
70. Zhang X., Yan H. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 16. P. 3964. <https://doi.org/10.1039/C8SC01154K>
71. Li C.-X., Ning Q., Zhao W. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 8. P. 2699. <https://doi.org/10.1002/chem.202003634>
72. Zhang X., Zheng H., Li J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 41. P. 14511. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07160>
73. Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Kalinin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1982. V. 8. № 2. P. 240. [Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Калинин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 2. С. 240.]
74. Gao Y., Lin Y.-J., Han Y.-F., Jin G.-X. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 5. P. 1585. <https://doi.org/10.1039/C6DT04550B>
75. Cui P.-F., Gao Y., Guo S.-T., Jin G.-X. // Chin. J. Chem. 2021. V. 39. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000461>

76. Gao Y., Cui P.-F., Aznarez F., Jin G.-X. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10357.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801381>
77. Baek Y., Cheong K., Kim D., Lee P. H. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 4. P. 1188.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c04086>
78. Yang Z., Wu Y., Fu Y. et al. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 13. P. 1655.
<https://doi.org/10.1039/d0cc07591d>
79. Li C.-X., Zhang H.-Y., Wong T.-Y. et al. // *Org. Lett.* 2017. V. 19. № 19. P. 5178.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02450>
80. Wu J., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17340.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02638>
81. Guo S.-T., Cui P.-F., Yuan R.-Z., Jin G.-X. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 19. P. 2412.
<https://doi.org/10.1039/D0CC08290B>
82. Frutos M., Gomez-Gallego M., Giner E.A. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 30. P. 9975.
<https://doi.org/10.1039/C8DT02296H>
83. Chen Y., Au Y.K., Quan Y., Xie Z. // *Sci. China: Chem.* 2019. V. 62. № 1. P. 74.
<https://doi.org/10.1007/s11426-018-9388-3>
84. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 15. P. 6940.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02490>
85. Chen Y., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 85. P. 12997.
<https://doi.org/10.1039/d0cc05207h>
86. Quan Y., Tang C., Xie Z. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 9. P. 5838.
<https://doi.org/10.1039/c6sc00901h>
87. Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 36. P. 10623.
<https://doi.org/10.1002/anie.201504481>
88. Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 4. P. 1295.
<https://doi.org/10.1002/anie.201507697>
89. Quan Y., Lyu H., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 35. P. 4818.
<https://doi.org/10.1039/C7CC01485F>
90. Wang Q., Tian S., Zhang C. et al. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 19. P. 8018.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03009>
91. Baek Y., Cheong K., Ko G.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 22. P. 9890.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02121>
92. Chen Y., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 51. P. 7001.
<https://doi.org/10.1039/D0CC02531C>
93. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *Chin. J. Chem.* 2020. V. 38. № 4. P. 383.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201900475>
94. Lin F., Yu J.-L., Shen Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 42. P. 13798.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07872>
95. Shen Y., Zhang K., Liang X. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 15. P. 4177.
<https://doi.org/10.1039/c9sc00078j>
96. Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 39. P. 12727.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b07086>
97. Baek Y., Kim S., Son J.-Y. et al. // *ACS Catalysis.* 2019. V. 9. № 11. P. 10418.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03380>
98. Han G.H., Baek Y., Lee K. et al. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 2. P. 416.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03927>
99. Liy H., Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 39. P. 11840.
<https://doi.org/10.1002/anie.201605880>
100. Liy H., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 59. P. 14866.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703006>
101. Yao Z.-J., Yu W.-B., Lin Y.-J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 7. P. 2825.
<https://doi.org/10.1021/ja4115665>
102. Liang Y.-F., Yang L., Jei B.B. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 39. P. 10764.
<https://doi.org/10.1039/D0SC01515F>
103. Liang X., Shen Y., Zhang K. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 88. P. 12451.
<https://doi.org/10.1039/C8CC05983G>
104. Lian L., Lin C., Yu Y. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2020. V. 61. № 51. P. 152625.
<https://doi.org/10.1016/tetlet.2020.152625>
105. Lyu H., Zhang J., Yang J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 10. P. 4219.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00302>
106. Xu T.-T., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 96. P. 13603.
<https://doi.org/10.1039/C8CC08193J>
107. Wu J., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 15. P. 5986.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02129>
108. Zhang Y., Sun Y., Lin F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 50. P. 15609.
<https://doi.org/10.1002/anie.201607867>
109. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
110. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 1. 248.
<https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
111. Yuan R.-Z., Cui P.-F., Guo S.-T., Jin G.-X. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 3. P. 1060.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03832f>
112. Cui P.-F., Liu X.-R., Guo S.-T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 13. P. 5099.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c00779>
113. Cui P.-F., Lin Y.-J., Li Z.-H., Jin G.-X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 18. P. 8532.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c03176>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.4+546.02+546.05+546.43+547.7+579.8

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР Ba^{2+} С АНИОНАМИ
2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ
И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. М. Е. Никифорова^{а, *}, И. А. Луценко^а, М. А. Кискин^а, Ю. В. Нелюбина^б,
П. В. Примаков^б, О. Б. Беккер^с, А. В. Хорошилов^а, И. Л. Еременко^а

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

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

^сИнститут общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Взаимодействием гидроксида бария(II) и 2-фуранкарбоневой кислоты (пиросульфизовая кислота, Hfur) получен 1D-координационный полимер состава $\{[Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8]\}_n \cdot 4nH_2O$ (I). По данным РСА, I содержит два симметрически независимых катиона бария, каждый из которых имеет различное окружение: Ba(1) координирует шесть анионов fur⁻, тогда как Ba(2) представляет фрагмент гетеролептической координации (fur⁻, Hfur и H₂O) (CIF files CCDC № 2063380). Супрамолекулярная полимерная организация I определена мостиковыми молекулами воды и многочисленными водородными связями между координированными и сольватными молекулами воды с формированием 1D-мотива. Расположение ионов Ba^{2+} в трехъядерном фрагменте $\{Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8\}$ полимера практически линейное. Термическое поведение I, исследованное методом синхронного термического анализа (атмосфера аргона), показало ступенчатый характер термолитического разложения, обусловленный постепенным разрушением водородно-связанного каркаса и последующей частичной деструкцией органической части. Анализ биологической активности I в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis* показал низкую чувствительность бактериальной стенки к исследуемому комплексу.

Ключевые слова: барий, структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, биологическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X21090105

ВВЕДЕНИЕ

Химия соединений щелочноземельных металлов относится к числу активно развивающихся областей неорганической химии [1–7]. Например, катионы бария, обладая большими координационными возможностями, с успехом используются для построения металлорганических координационных полимеров (МОКП) [8–11]. Устойчивый интерес к пористым МОКП на основе s-блоков обусловлен их способностью высоко-селективного люминесцентного зондирования органических молекул [12–14]. По результатам исследований биологической активности комплексов на основе Ba, они обладают высокой токсичностью, в отличие от соединений Ca и Mg, что делает их перспективными для получения компонентов пестицидов, гербицидов и др. [9]. Барий не относится к эссенциальным (жизненно необходимым) металлам, но в небольших количествах

находится во всех органах и тканях (среднее содержание ~20 мг для взрослого человека [15]). Несмотря на токсичность большинства соединений, некоторые все-таки нашли свое применение в медицине, например, в качестве контрастных агентов при рентгенографическом исследовании внутренних органов. Однако при синтезе комплексов бария возникают трудности, вызванные малым зарядом и большим атомным радиусом. Данную проблему позволяют решить карбоксилатные лиганды, обеспечивающие различные варианты координационного связывания и возможность реализации разнообразных КЧ(Ba) (от 7 до 12) [16, 17]. Цель настоящего исследования – синтез соединения бария(II) с 2-фуранкарбоневой кислотой, определение структуры, термических свойств и установление биологической активности *in vitro* в отношении *Mycobacterium smegmatis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нового комплексного соединения проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды. Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: 2-фуранкарбоновую кислоту (Hfur) (Acros Organics, 98%) и моногидрат гидроксида бария(II) (Acros Organics, 98%).

Элементный анализ выполняли на автоматическом С,Н,Н-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin–Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Биологическую активность определяли в тест-системе *M. smegmatis* mc² 155 методом бумажных дисков. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон–соевый агар М-290 (HiMedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5 g L⁻¹ (Oxoid), Peptone special 5 g L⁻¹ (Oxoid), NaCl 5 g L⁻¹, Tween-80) при +37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности OD₆₀₀ = 1.5, затем смешивали с расплавленной агаризованной средой М-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура: Lemco-TW: М-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при +37°C. Минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Метод испытания включает количественную оценку диаметра зоны подавления роста культуры *M. smegmatis*, выращенной газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, пропитанных испытуемыми соединениями. Исследуемое соединение наносили на диски в разных концентрациях и регистрировали диаметр halo (зона ингибирования роста).

Синтез {[Ba₃(fur)₆(Hfur)₂(H₂O)₈]}_n · 4nH₂O (I). Навески Ba(OH)₂ · H₂O (0.2534 г, 1.34 ммоль) и Hfur (0.30 г, 2.68 ммоль) растворяли в 15 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 65°C. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре. Образовавшиеся через 2 мес. бесцветные шестигранные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и

сушили на воздухе. Выход соединения I составил 0.424 г (63% в расчете на Ba(OH)₂ · H₂O).

	С	Н
Найдено, %:	32.03;	3.22.
Для C ₄₀ H ₅₀ Ba ₃ O ₃₆ (I)		
вычислено, %:	31.63;	3.32.

ИК-спектр (НПВО), ν, см⁻¹: 3547 сл, 3367 ш. ср, 3143 сл, 3123 сл, 3099 сл, 2641 ш. сл, 2537 ш. сл, 1693 ср, 1586 с, 1548 ш. оч. с, 1472 ш. оч. с, 1409 с, 1388 оч. с, 1360 оч. с, 1288 с, 1235 сл, 1223 ср, 1186 с, 1128 с, 1077 с, 1010 оч. с, 932 с, 884 с, 795 с, 775 с, 754 оч. с, 740 с, 594 с, 524 ср, 472 оч. сл, 451 сл, 439 сл, 431 сл, 415 сл, 408 сл, 403 сл.

Рентгеноструктурный анализ координационного полимера I проводили при 120 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор, MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [18] и уточнена полноматричным МНК с помощью программы Olex2 [19] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода ОН-групп локализованы из разностных синтезов Фурье, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения для соединения I следующие: C₄₀H₅₀Ba₃O₃₆, M = 1518.82 г/моль, кристаллы – бесцветные параллелепипеды, пр. гр. C2/c, a = 18.778(5), b = 12.079(3), c = 25.052(9) Å, β = 106.402(5)°, V = 5451(3) Å³, Z = 4, ρ_{выч} = 1.851 г/см³, μ = 22.46 см⁻¹, 15713 измеренных рефлексов, 4200 рефлексов с I > 2.0σ(I), R_{int} = 0.0775, GOOF = 1.236, R₁ (I > 2σ(I)) = 0.1254, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0.2915, T_{min/max} = 0.956/0.976. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2063380; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Термическое поведение соединения I изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы Netzsch) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева до 500°C составляла 10 град/мин. Масса навески 1.64 мг (I). Точность измерения температуры ±0.7°C, изменение массы ±1 × 10⁻² мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости

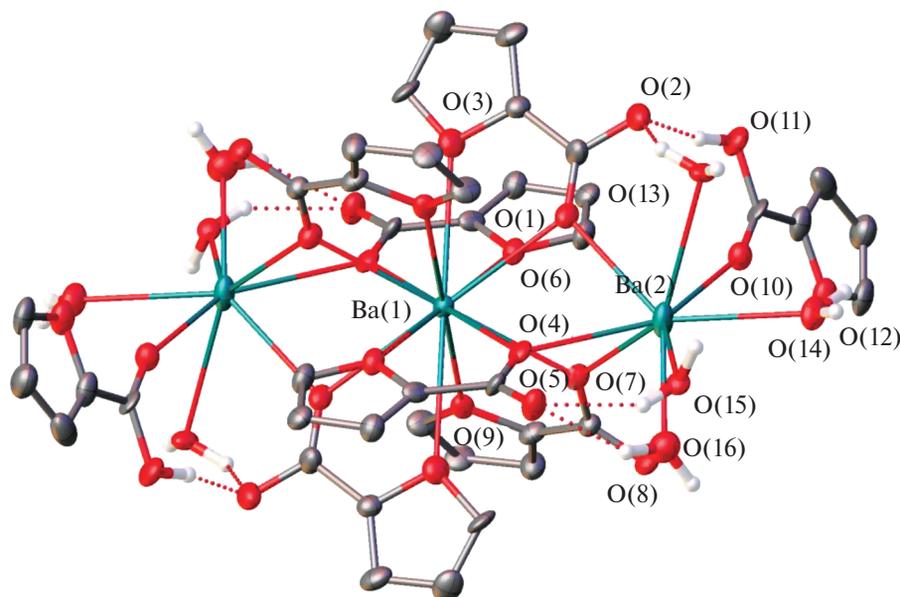


Рис. 1. Общий вид фрагмента $\{Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8\}$ в кристалле I, в котором ион бария Ba(1) занимает частное положение – центр инверсии. Нумерация приведена для гетероатомов симметрически независимой части элементарной ячейки. Здесь и далее атомы водорода H(C), сольватные молекулы воды и вторые компоненты разупорядоченных молекул воды и анионов фуранкарбоновой кислоты не показаны. Неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 30\%$), а водородные связи изображены пунктирными линиями.

нагрева. После проведения термического анализа качественное определение химического состава и микроморфологию остаточного вещества анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 и 20 кВ соответственно. Увеличение составляло $\times 30000$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный продукт взаимодействия гидроксида бария(II) и фуранкарбоновой кислоты в водном растворе был выделен в виде монокристаллов и структурно охарактеризован. Он представляет собой 1D-координационный полимер состава $\{[Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8]_n \cdot 4nH_2O\}$ (I) и кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $C2/c$ с двумя симметрически независимыми ионами бария Ba(1) и Ba(2), первый из которых занимает в кристалле частное положение – центр инверсии (рис. 1), и двумя сольватными молекулами воды в симметрически независимой части элементарной ячейки, имеющей состав $[Ba_{1.5}(fur)_3(Hfur)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$.

В трехъядерных фрагментах $\{Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8\}$ исследуемого 1D-координационного полимера ионы бария лежат на одной прямой (угол Ba(2)...Ba(1)...Ba(2) равен 180.0°) и связаны друг с другом тремя атомами кислорода трех мостиковых карбоксилатных групп (Ba–O

$2.760(13)$ – $2.836(13)$ Å) (табл. 1). Между собой фрагменты $\{Ba_3(fur)_6(Hfur)_2(H_2O)_8\}$ связаны двумя мостиковыми молекулами воды (Ba(2)–O $2.797(14)$ – $2.908(15)$ Å) с углом Ba(2)O(14)Ba(2) $99.5(4)^\circ$ – $100.1(4)^\circ$ (рис. 2).

Один из двух симметрически независимых ионов бария – Ba(1) – находится в координационном окружении двенадцати атомов кислорода (КЧ = 12): шести атомов кислорода карбоксилатных групп (Ba(1)–O $2.760(13)$ – $2.836(13)$ Å) и ше-

Таблица 1. Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Ba(1)			
Ba(1)–O(1)	2.836(13)	Ba(1)–O(6)	2.943(13)
Ba(1)–O(3)	3.004(15)	Ba(1)–O(7)	2.813(13)
Ba(1)–O(4)	2.806(13)	Ba(1)–O(9)	2.902(14)
Ba(2)			
Ba(2)–O(1)	2.760(13)	Ba(2)–O(13)	2.97(3), 2.70(4)
Ba(2)–O(4)	2.786(13)	Ba(2)–O(14)	2.908(15), 2.797(14)
Ba(2)–O(7)	2.805(13)	Ba(2)–O(15)	2.78(3), 2.90(2)
Ba(2)–O(10)	2.845(14)	Ba(2)–O(16)	2.68(3), 3.08(3)

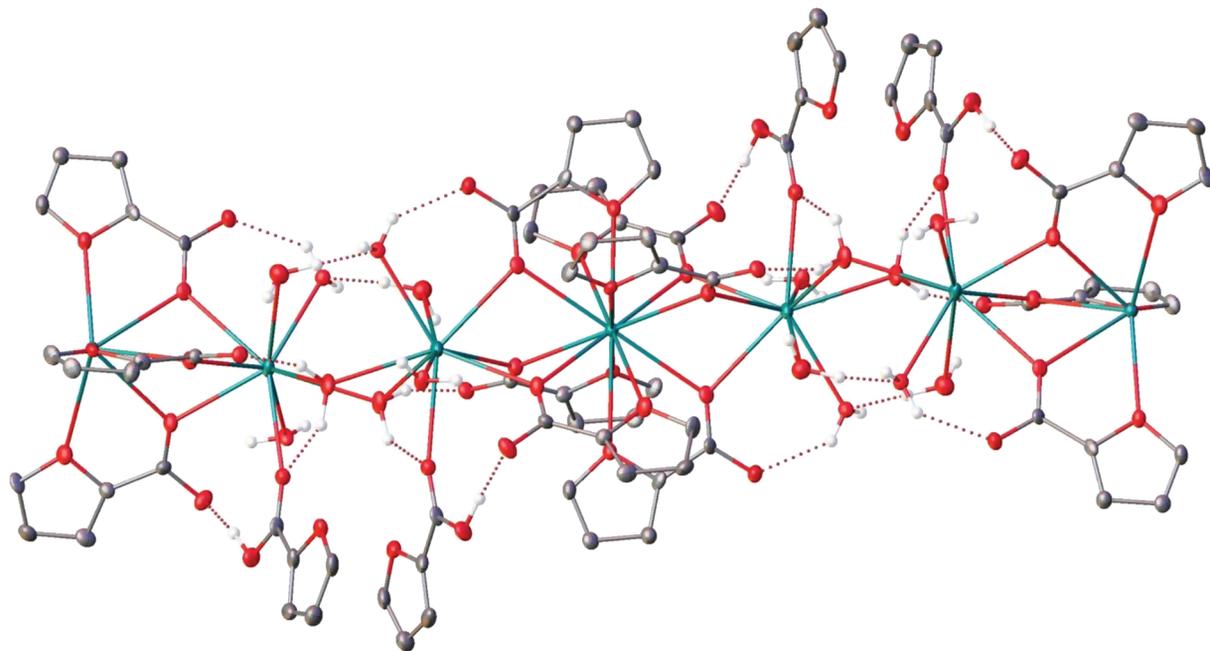


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий образование 1D-координационного полимера.

сти атомов кислорода фурановых колец ($\text{Ba}(1)\text{—O}$ 2.902(14)–3.004(15) Å), расположенных в вершинах практически идеального икосаэдра. Координационное окружение второго симметрически независимого иона бария – $\text{Ba}(2)$ – имеет форму, близкую к трехшпичной тригональной призме ($\text{КЧ} = 9$). Она образована тремя мостиковыми атомами кислорода трех карбоксилатных групп ($\text{Ba}(2)\text{—O}$ 2.760(13)–2.805(13) Å), атомом кислорода молекулы фуранкарбоновой кислоты ($\text{Ba}(2)\text{—O}(10)$ 2.845(14) Å), в которой гидроксильная группа образует водородную связь с атомом кислорода одного из таких анионов ($\text{O}(11)\dots\text{O}(2)$ 2.61(2) Å, $\text{O}(11)\text{H}(11)\text{O}(2)$ 169.2(11)°, табл. 2), и пятью молекулами воды ($\text{Ba}(2)\text{—O}$ 2.68(3)–3.08(3) Å), две из которых выполняют роль мостиковых лигандов между соседними фрагментами (рис. 2, табл. 1). Они же участвуют в образовании водородных связей (табл. 2) с двумя атомами кислорода молекулы фуранкарбоновой кислоты и одним атомом кислорода мостикового аниона фуранкарбоновой кислоты ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.63(4)–3.54(2) Å, OHO 134.5(10)°–159.4(17)°). Остальные молекулы воды, координированные к иону бария $\text{Ba}(2)$, образуют водородные связи друг с другом ($\text{O}(15)\dots\text{O}(16')$ 2.47(4) Å, OHO 160(2)°) и с карбоксильными группами мостиковых анионов фуранкарбоновой кислоты ($\text{O}\dots\text{O}$ 2.68(3)–3.37(6) Å, OHO 118(3)°–168(2)°). Четыре сольватные молекулы воды, приходящиеся на один фрагмент $\{\text{Ba}_3(\text{fur})_6(\text{Hfur})_2(\text{H}_2\text{O})_8\}$, соединяют между собой соседние 1D-координационные цепочки посредством аналогичных водородных связей ($\text{O}\dots\text{O}$

2.72(3)–3.25(4) Å, OHO 138(3)°–172.5(15)°), приводя к формированию в кристалле I водородно-связанного трехмерного каркаса (табл. 2).

Термическое поведение I было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК до 500°C (рис. 3). Количественную характеристику термолитиза рассмотрим на примере $[\text{Ba}_{1.5}(\text{fur})_3(\text{Hfur})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляющего симметрически независимую часть элементарной ячейки. Процесс термолитиза складывается из трех основных стадий. Первая связана с десорбцией двух сольватных и одной координированной молекулы воды ($m_{\text{теор/эксп}} = 3.6\%$). На кривой ДСК (рис. 3, кривая б) присутствует составной эндотермический пик с близкими экстремумами при 60 и 64°C. Небольшой эндотермический эффект при 110°C соответствует плавлению десольватированного комплекса (табл. 3). Следующий этап характеризуется десорбцией двух координированных Hfur и четырех молекул воды ($m_{\text{теор/эксп}} = 18.6/18.9\%$) (рис. 3, кривая а). При этом на кривой ДСК (рис. 3, б) этому процессу соответствует сложный эндотермический эффект с экстремумами при 186 и 204°C (выделение H_2O и Hfur соответственно; $T_{\text{кип}}(\text{Hfur}) = 230^\circ\text{C}$). Интегральные интенсивности данного эффекта количественно соотносятся с десорбирующимися молекулами. Заключительный этап является более продолжительным, чем два предшествующих (215–496°C). На кривой ДСК (рис. 3, кривая б) присутствует мощный экзотермический эффект поверхностного окисления с экстремумом при

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H...A	d, Å			Угол DHA, град	Преобразование симметрии
	D–H	H...A	D...A		
O(11)–H(11)...O(2)	0.941	1.683	2.613	169.19	
O(14)–H(14A)...O(10)	0.984	2.043	2.821	134.45	–x, y, –z + 1/2
O(14)–H(14A)...O(12)	0.984	2.625	3.543	155.23	–x, y, –z + 1/2
O(14)–H(14B)...O(8')	0.920	1.924	2.694	139.91	–x, y, –z + 1/2
O(14)–H(14B)...O(8)	0.920	1.783	2.665	159.51	–x, y, –z + 1/2
O(15)–H(15A)...O(5)	0.842	1.997	2.680	137.71	
O(15)–H(15B)...O(17)	0.994	1.842	2.758	151.82	–x, y, –z + 1/2
O(16')–H(16A)...O(15)	0.932	1.568	2.465	160.35	–x, y, –z + 1/2
O(16')–H(16B)...O(8')	0.843	2.534	3.363	168.17	
O(13')–H(13A)...O(2)	1.042	2.120	2.988	139.34	
O(13)–H(13A)...O(2)	0.874	2.120	2.644	117.88	
O(13')–H(13B)...O(18)	0.918	2.078	2.910	150.06	–x, y, –z + 1/2
O(13)–H(13B)...O(18)	0.783	2.078	2.711	138.02	–x, y, –z + 1/2
O(15')–H(15C)...O(17')	0.849	2.479	3.251	151.66	–x, y, –z + 1/2
O(15')–H(15D)...O(5)	0.893	1.866	2.706	155.97	
O(16)–H(16C)...O(5)	0.921	2.064	2.881	147.04	
O(17)–H(17A)...O(8)	0.900	2.194	3.040	156.24	
O(17)–H(17B)...O(2)	0.950	1.941	2.715	137.18	x–1/2, y + 1/2, z
O(17)–H(17B)...O(2)	0.905	1.941	2.734	145.28	x–1/2, y + 1/2, z
O(18)–H(18A)...O(8')	0.998	2.029	2.892	143.45	
O(18)–H(18A)...O(8)	0.998	2.092	2.811	127.30	
O(18)–H(18B)...O(17)	0.829	1.923	2.747	172.55	

Таблица 3. Данные СТА для комплекса I (атмосфера аргона)

Комплекс	Этап/ ΔT , °C	Δm (ТГ), %	$T_{\text{эндо/экзо}}$, °C	$m_{\text{фин}}$, %
I	1/52–82	3.6	60 ± 0.7; 68 ± 0.7	53.1
	2/82–215		110 ± 0.7	
	3/215–496	18.9	(плавление)	
		23.4	186 ± 0.7	
			461 ± 0.7	

461°C, характерный для O-насыщенных комплексов бария [20]. Всего к 500°C десорбируется лишь 47% от первоначальной массы соединения, поэтому масса остатка после термолиза свидетельствует о сильно зауглероженном продукте. Для определения состава финального вещества I был проведен EDX-анализ и проанализирована микроморфология (рис. 4). Результаты эксперимента показывают наличие в продукте термолиза Ba (13.58%), O (11.75%) и C (74.67%).

Антибактериальная активность I была определена в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. Полученные результаты биоактивности *in vitro* соотносились с активностью для

изониазида (INH) и рифампицина (Rif) в данных условиях эксперимента. Противомикробная активность индивидуальной Hfug в отношении *M. smegmatis* незначительна (табл. 4). Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки, с ее необычной структурой. *M. smegmatis* – быстрорастущие непатогенные бактерии и поэтому используются в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов [21]. Результаты антибактериальной активности в тестовой системе *M. smeg-*

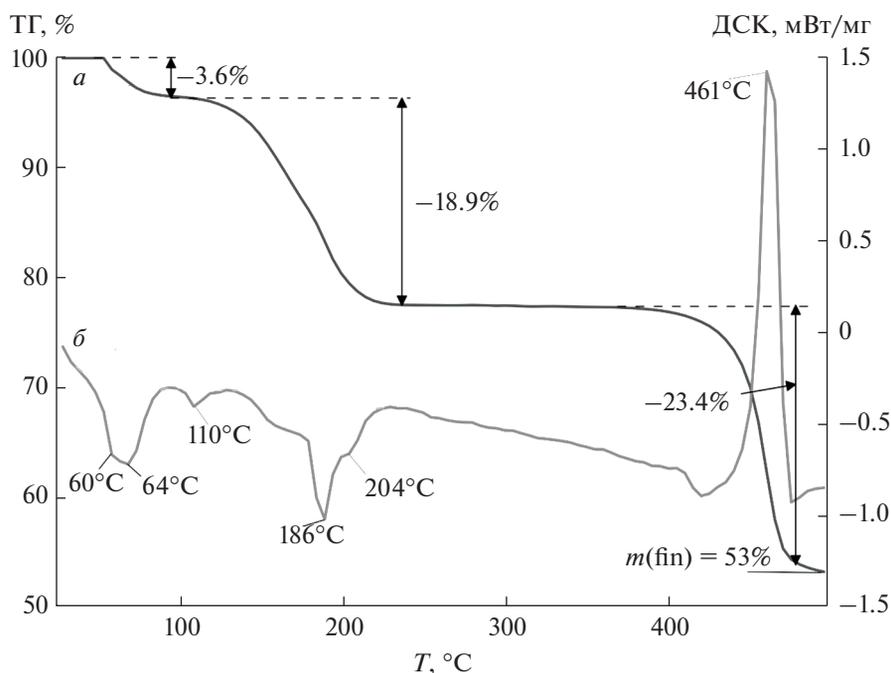
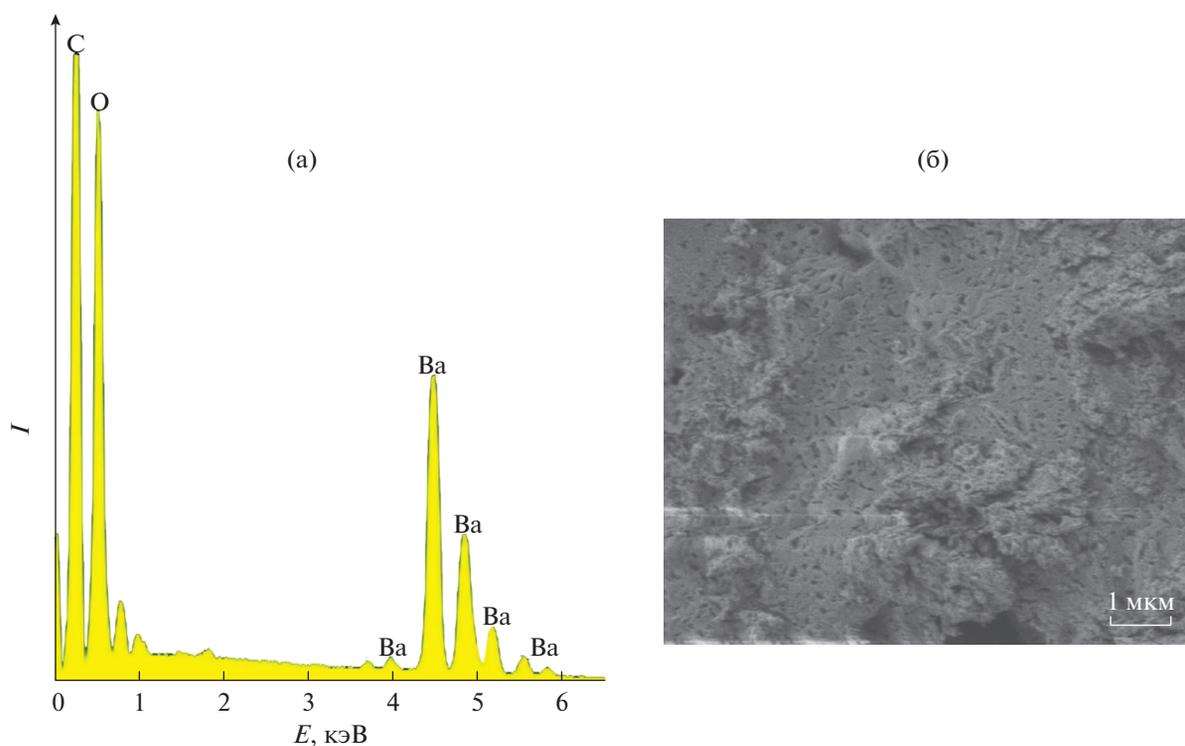


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) I.

Рис. 4. Энергодисперсионный спектр (а) и фотография микроморфологии остатка I (б), увеличение $\times 30000$.

matis mc² 155 и ее изменение с течением времени для I приведены в табл. 4. Ранее [22–25] была исследована биологическая активность *in vitro* для соединений с *d*-металлами-комплексобразова-

телями Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и анионами Nfur , а также дополнительными N-донорными лигандами (табл. 4). Результаты экспериментов показывают, что наибольшую биоактивность проявляют

Таблица 4. Результаты антибактериальной активности *in vitro* в отношении *Mycobacterium smegmatis*

Соединение	МИК, мкг/диск	Зона ингибирования, мм		Литература
	24 ч	24 ч	120 ч	
I	>1000	0	0	Наст. работа
[Fe ₃ O(fur) ₆ (THF) ₃] · 3THF	13	7**	0	[22]
[(Co ₃ O(fur) ₆ (H ₂ O) ₃]	120	6.5 ± 0.3**	6.5 ± 0.3**	[22]
[Co ₆ (piv) ₈ (Hpriv) ₄ (fur) ₂ (OH) ₂]	143	6.5 ± 0.3**	0	[22]
[Cu(fur) ₂ (phen)]	2	7 ± 0.5**	7 ± 0.5**	[23]
[Zn ₂ (fur) ₄ phpy ₂]	41	6.5 ± 0.5**	6.5 ± 0.5**	[23]
[Zn(fur) ₂ (bpy)]	44	6.5 ± 0.5**	6.5 ± 0.5**	[24]
[Cu(fur) ₂ (bpy)(H ₂ O)]	46	7 ± 0.5	7 ± 0.5*	[24]
[Co ₃ (fur) ₆ (phen) ₂]	60	7 ± 0.5	7 ± 0.5*	[22]
[Cu ₂ (fur) ₄ (py) ₂]	146	7 ± 0.5	7 ± 0.5*	[23]
[Cu(fur) ₂ (py) ₂ (H ₂ O)]	153	7 ± 0.5	7 ± 0.5*	[23]
[Cu(fur) ₂ (phpy) ₂ (H ₂ O)] · phpy	224	7.0 ± 0.5	7.0 ± 0.5*	[25]
[Zn ₂ (fur) ₄ py ₂]	366	6.5 ± 0.3**	6.5 ± 0.3**	[23]
INH	100	7**	6.5**	
Rif	10	6.5	6.5*	

* Зона ингибирования роста культуры не зарастает в течение указанного времени.

** Зона ингибирования роста культуры бактерий, изначально возникшая после нескольких часов роста, начинает зарастать по всей поверхности зоны.

комплексы на основе Cu²⁺, Zn²⁺ и Fe³⁺. Прослеживается характерная тенденция зависимости эффективности воздействия на культуру от дополнительных лигандов, входящих в состав комплексов. Очевидно, что 2,2'-бипиридин (bpy), 4-фенилпиридин (phpy) и в наибольшей степени 1,10'-фенантролин (phen) способны значительно повышать биологическую активность. Для соединения I, у которого в качестве комплексообразователя выступает s-элемент и отсутствуют солиганды, биологической активности не наблюдается. Таким образом, клеточная стенка *M. smegmatis* является индифферентной по отношению к исследуемому веществу I.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционное исследование соединения I проведено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Элементный анализ, СТА и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук. Рентгенодифракционное исследование соединения I проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0044457X21090105> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimé K.D.A., Cattey H., Lucas D., Devillers Ch.H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. P. 4834. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801142>
2. Bhattacharjee J., Harinath A., Sarkar A., Panda T.K. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3366. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900920>

3. *Nandi S., Luna Ph., Maity R. et al.* // Mater. Horiz. 2019. V. 6. P. 1883.
<https://doi.org/10.1039/C9MH00133F>
4. *Paluchowska B., Maurin J.K., Leciejewicz J.* // J. Chem. Crystall. 1997. V. 27. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/BF02575986>
5. *Yang J., Yin Xin, Wu Le et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 57. P. 150105.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00113>
6. *Wan Ke-Ke, Yu Jie-Hui, Yang Qing-Feng et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3094.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900558>
7. *Roueindeji H., Ratsifitahina A., Roisnel T.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 8854.
<https://doi.org/10.1002/chem.201901262>
8. *Maity T., Saha D., Das S., Koner S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 30. P. 4914.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200417>
9. *Xu X., Hu F., Shuai Q.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 13319.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03046K>
10. *Su W., Shi Y., Hao X. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 490. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.037>
11. *Liu F., Xu Y., Zhao L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21545.
<https://doi.org/10.1039/C5TA03680A>
12. *Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1105.
<https://doi.org/10.1021/cr200324t>
13. *Wang J.H., Li M., Li D.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 1793.
<https://doi.org/10.1039/C3SC00016H>
14. *Xiao J., Wu Y., Li M. et al.* // Chem. Eur. J. 2013 V. 19. P. 1891.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203515>
15. *Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлева Г.П.* Фармакогнозия. М.: Медицина, 2007. 654 с.
16. *Bartolome E., Bartolome J., Melnic S. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 10999.
<https://doi.org/10.1039/C4DT00538D>
17. *Bhargao P.H., Srinivasan B.R.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. P. 2599.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1666980>
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
20. *Chabira S.F., Sebaa M.* // Rev. Sci. Technol. Synthese. 2012. V. 24. P. 44.
21. *Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al.* // Med. Chem. Res. 2015. V. 24. P. 2926.
<https://doi.org/10.1007/s00044-015-1348-2>
22. *Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003101>
23. *Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X20060055>
24. *Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2012004X>
25. *Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 3. С. 463.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.4

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II)
С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА:
КЛАССИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СИЛЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ–БОРНЫЙ ФРАГМЕНТ, АНАЛИЗ
СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. Е. Короленко^а, *, В. В. Авдеева^а, Е. А. Малинина^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: korolenko0110@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Обобщены и систематизированы имеющиеся на данный момент сведения о синтезе и строении комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$), их замещенными производными, а также с аналогами – карборанами и металлоборанами в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Обсуждается синтез и особенности строения полученных соединений, изомерный состав соединений, влияние условий проведения реакций на состав и строение конечных продуктов. Приводится классификация соединений в зависимости от силы взаимодействия металл–борный остов.

Ключевые слова: комплексообразование, *клозо*-декаборатный анион, *клозо*-додекаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X2109004X

ВВЕДЕНИЕ

Атомы бора образуют большое число разнообразных по составу и строению комплексных соединений с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). В первую очередь это касается металлов, которые являются “мягкими” кислотами по Пирсону, таких как медь(I), серебро(I), свинец(II) [1–8], тогда как в случае металлов, которые являются “жесткими” кислотами (Fe(III), Co(III)), кластерные анионы бора восстанавливают металлы до более низких степеней окисления (Fe(II), Co(II)) и выступают в качестве противоионов [9, 10].

Комплексные соединения металлов, занимающих промежуточное положение между “жесткими” и “мягкими” кислотами по Пирсону, широко и систематически не исследовались. В литературе имеются разрозненные сведения о комплексообразовании Zn(II) и Cd(II) в присутствии кластерных анионов бора. Остаются малоизученными реакционная способность и способ координации *клозо*-бороводородных анионов, изомерный состав, поведение кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования цинка(II) и кадмия(II) в присутствии конкурентоспособных органических лигандов, наличие

вторичных взаимодействий в комплексах с окружающими электроположительными атомами. Между тем среди физико-химических параметров, влияющих на ход реакций комплексообразования, следует подчеркнуть варьирование условий реакций: природы растворителя, температуры процесса, порядка смешивания реагентов, соотношения компонентов реакций и др.). Указанные характеристики способны оказывать влияние на ход сопутствующих реакций и строение конечных координационных соединений.

В настоящем обзоре обобщены и систематизированы имеющиеся сведения о синтезе и строении комплексных соединений металлов-кислот промежуточной группы по Пирсону на примере Zn(II) и Cd(II) с кластерными анионами бора и их производными в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Имеющийся в настоящее время материал проанализирован с позиции силы взаимодействия металл–борный остов. Необходимо отметить, что предложенная в обзоре систематизация в силу сложного строения обсуждаемых в работе координационных соединений носит условный характер.

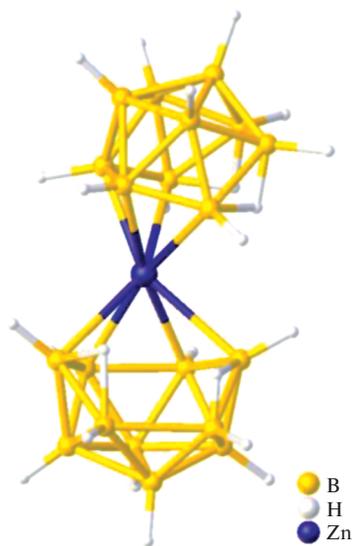


Рис. 1. Строение аниона $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$.

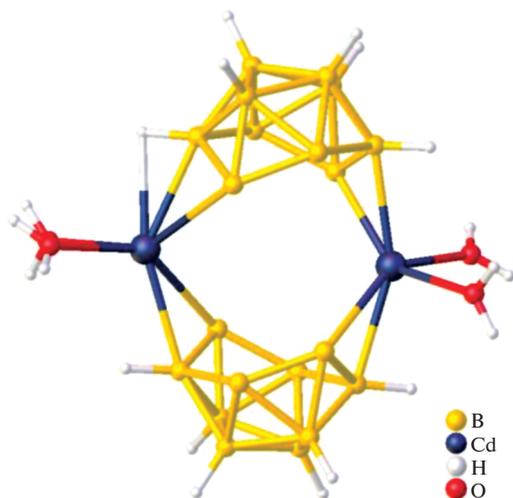


Рис. 2. Структура комплекса $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})_2]$.

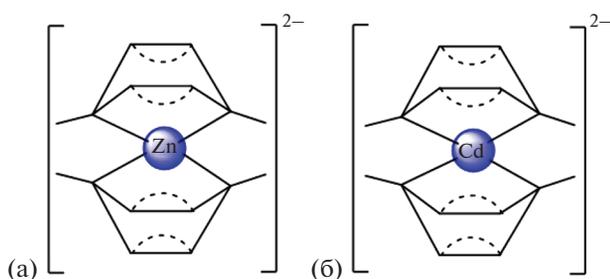


Рис. 3. Топология комплексных анионов $[Cd(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (а), $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (б).

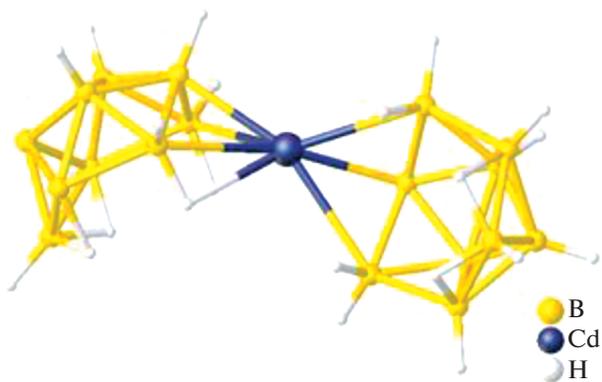
СОЕДИНЕНИЯ, В КОТОРЫХ МЕТАЛЛ ЯВЛЯЕТСЯ СОСТАВНОЙ ЧАСТЬЮ МЕТАЛЛОБОРАНОГО ИЛИ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОГО ОСТОВА

Одними из первых соединений подобного рода, которые стали известны еще в 1960-е гг., являются молекулярные комплексы общей формулы $[L_2M(B_{10}H_{12})]$ (L – эфирный растворитель, $M = Zn(II)$ [11], $Cd(II)$ [12]), содержащие *нидо*-борводородный анион. Указанные соединения образуются при взаимодействии цинкорганических и кадмийорганических соединений типа Et_2Zn или Et_2Cd с декабораном в диэтиловом эфире при комнатной температуре. Дальнейшая ионизация полученных соединений в водных или спиртовых растворах приводит к выделению дианионов $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$, где $M = Cd(II)$, $Zn(II)$. Идентификация топологии данных соединений проводилась на основании ИК-, УФ- и ЯМР-спектров. Следует отметить, что данные комплексные соединения являются первыми примерами молекул, содержащих прямые связи $Zn-B$ и $Cd-B$.

Спустя 10 лет Гринвуд с соавт. определили структуры комплексных соединений $[Ph_3MeP]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ [13] и $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})_2]$ [14]. Согласно данным РСА, в комплексе $[Ph_3MeP]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ два аналогичных кластера можно рассматривать как бидентатный лиганд $(B_{10}H_{12})_2^{2-}$, координированный атомом $Zn(II)$ (рис. 1).

В димере $[(Et_2O)_2Cd(B_{10}H_{12})_2]_2$ каждый атом кадмия(II) связан с двумя ионами $(B_{10}H_{12})_2^{2-}$ трехцентровыми связями. Координационное окружение каждого атома кадмия(II) дополняется двумя эфирными лигандами (рис. 2). Два аниона $(B_{10}H_{12})_2^{2-}$ выступают в качестве мостиков между двумя атомами металла, поэтому можно считать, что данное соединение получено из декаборана путем замены двух мостиковых атомов водорода на атомы кадмия(II). Топология комплексных анионов $[Cd(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (а), $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (б) (рис. 3).

Еще один пример металлоборана, в котором два борных кластера связаны одним атомом металла – атомом кадмия(II) – описан в работе [15]. Комплекс $[K(18\text{-краун-6})]_2[Cd(B_9H_{13})_2]$ получен при добавлении суспензии $CdCl_2$ в THF к раствору $K_2(B_9H_{13})$ в том же растворителе при $-78^\circ C$ с последующим добавлением 18-краун-6 и диэтилового эфира. Методом РСА установлено, что два *нидо*-6-кадмийдекаборановых кластера объединены общим атомом кадмия(II) (рис. 4). Данная структура интересна тем, что в ней проявляется нетипичная для *нидо*-6-металлдекаборанов асимметрия, обусловленная тем, что расстояния $Cd-B$ неэквивалентны ($Cd(1)-B(2, 12) = 2.287 \text{ \AA}$, а $Cd(1)-B(5, 7, 15, 17) = 2.581 \text{ \AA}$).

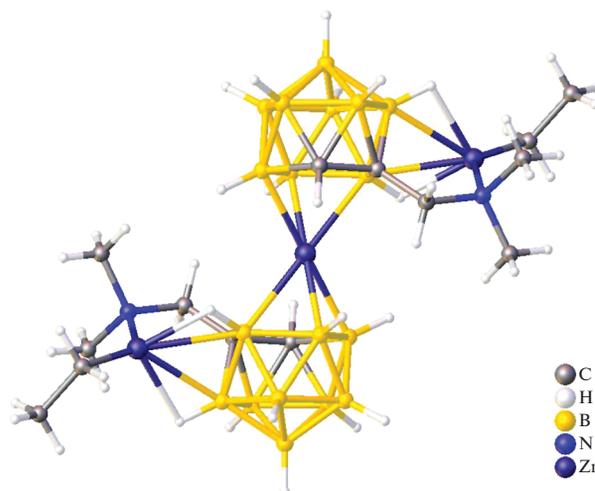

 Рис. 4. Структура аниона $[\text{Cd}(\text{B}_9\text{H}_{13})_2]^{2-}$.

Дикарболлилы цинкоцена $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$ и полуцинкоцена $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$, содержащие катионные N-координированные фрагменты этилцинка, получены при взаимодействии дикарболлиламиновых лигандов с тремя эквивалентами ZnEt_2 в толуоле [16]. Согласно данным РСА, в дикарболлиле цинкоцена атом Zn1 располагается в кристаллографическом инверсионном центре, координационное окружение цинка(II) является октаэдрическим по отношению к плоскости C_2B_3 карболлидного лиганда ($\text{Zn1-C}_2\text{B}_3 = 1.656 \text{ \AA}$) (рис. 5). Лиганд C_2B_3 несимметрично координирован атомом Zn1 с короткими расстояниями Zn-B , но длинными расстояниями Zn-C .

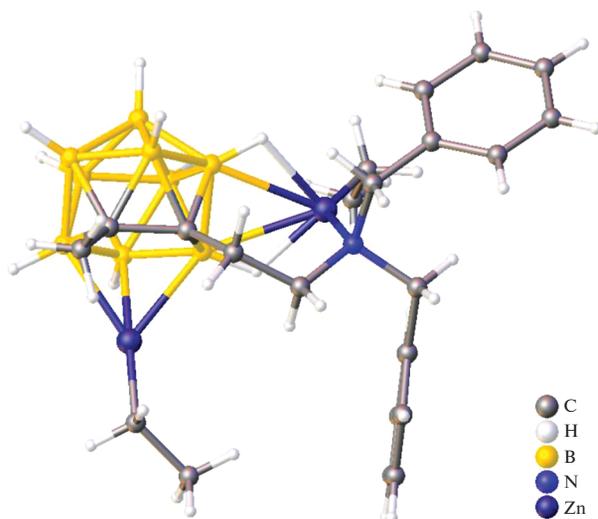
Кристаллографический анализ полуцинкоцена показал, что атом Zn1 занимает апикальную вершину икосаэдра (рис. 6), а также участвует в π -координации с дикарболлидными кольцами. Как и в случае цинкоцена, проявляется заметное удлинение расстояния $\text{Zn1-C}_2\text{B}_3$ (1.616 \AA), что указывает на несимметричную связь между атомом Zn1 и атомами углерода и бора на открытой грани C_2B_3 .

СОЕДИНЕНИЯ С σ -СВЯЗЬЮ С–М И Sn–Cd

В работе [17] описывается кадмиевое соединение станна-*клизо*-додекабората – универсального лиганда с нуклеофильными свойствами в координационной химии переходных металлов [18]. Комплекс $[\text{Et}_3\text{NH}]_6[\text{Cd}[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]_4]$ получен при взаимодействии CdBr_2 с $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$ в соотношении 1 : 4 в ацетонитриле. Согласно данным РСА, указанное соединение кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $C2/c$. Тетраэдрическое координационное окружение атома кадмия(II) слегка искажено, углы SnCdSn составляют около $98.840(11)^\circ$ и $119.108(6)^\circ$ (рис. 7).


 Рис. 5. Структура $[(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Zn}][(\eta^1\text{-NMe}_2)\text{ZnEt}]_2$.

Среди большого числа производных борводородных анионов особое место занимают карбораны – борорганические соединения, в которых часть атомов бора заменена на углерод. В работе [19] впервые выделен и полностью охарактеризован дианион $[\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ в виде цинката $[\text{ZnCB}_{11}\text{H}_{11}(\text{Me}_3\text{N})\text{Cl}_2(\text{THF})_2\text{Li}]^-$. Данное соединение получено путем литирования $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{2-}$ в диэтиловом эфире с последующим трансметаллированием ZnCl_2 в смеси диэтилового эфира и тетрагидрофурана при 20°C . Методом РСА установлено, что данная соль состоит из катиона $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ и карборанилцинкатного аниона. Координационное окружение атома цинка(II) образовано ато-


 Рис. 6. Структура $[(\eta^3\text{-MeC}_2\text{B}_9\text{H}_9)\text{ZnEt}][(\eta^1\text{-NBn}_2)\text{ZnEt}]$.

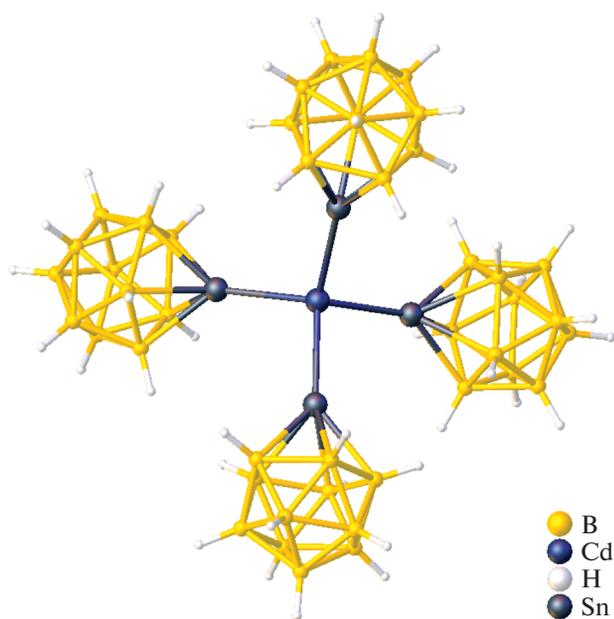


Рис. 7. Строение аниона $[\text{Cd}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$.

мом углерода кластера, триметиламиновым лигандом и двумя хлоридами, выполняющими роль мостиковых лигандов по отношению к звену $\text{Li}(\text{THF})_2$ (рис. 8). Расстояние $\text{C1}-\text{Zn1}$ составляет $2.032(7) \text{ \AA}$, $\text{Zn1}-\text{N1} - 2.094(8) \text{ \AA}$, $\text{Zn1}-\text{Cl1} - 2.327(2) \text{ \AA}$, $\text{Zn1}-\text{Cl2} - 2.320(2) \text{ \AA}$. Использование цинк-связанного карборана сделало возможным эффективное и селективное замещение $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ различными производными для дальнейшего применения.

СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИЕЙ МЕТАЛЛА К БОРНОМУ ОСТОВУ СВЯЗЯМИ B-X (X = H, Cl, S)

Среди комплексных соединений цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора, находящимися во внутренней координационной сфере, известен комплекс $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\text{Cd}[\eta^3-\text{B}_6\text{H}_6]_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [20]. Данное соединение является комплексом “сэндвичевого” типа, в котором атом кадмия(II) координирует два гексагидро-*клозо*-гексаборатных аниона посредством трехцентровых двухэлектронных связей ($3c2e$) (рис. 9).

В работе [21] систематизированы данные о синтезе и строении мооядерных смешанолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с азагетероциклическими лигандами и декагидро-*клозо*-декаборатным анионом, непосредственно координированным атомом металла, общей формулы $[\text{M}(\text{L})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ ($\text{L} = \text{Vipy}$ (2,2'-бипиридил), Phen (1,10-фенантролин), BPA (2,2'-дипиридиламин)). Селективное образование смешанолигандного

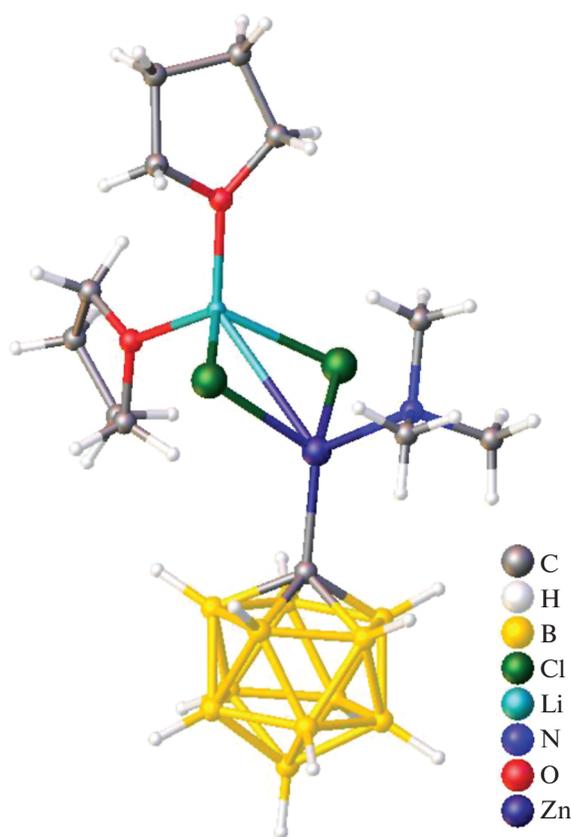


Рис. 8. Строение карборанилцинкатного моноаниона.

комплекса кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{Vipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ наблюдается в CH_3CN или DMF при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония независимо от соотноше-

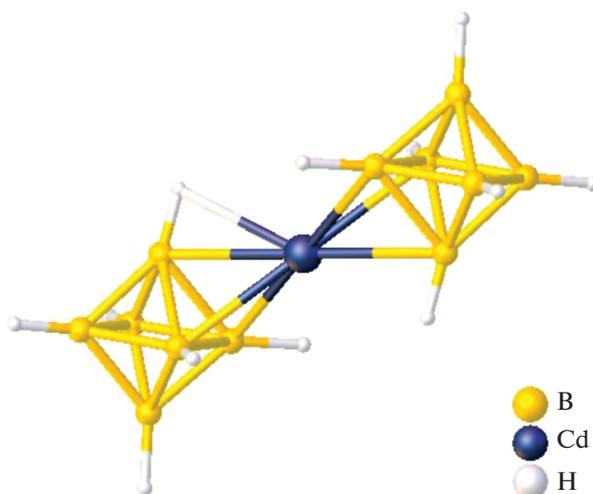


Рис. 9. Структура комплексного аниона $[\text{Cd}(\eta^3-\text{B}_6\text{H}_6)_2]^{2-}$.

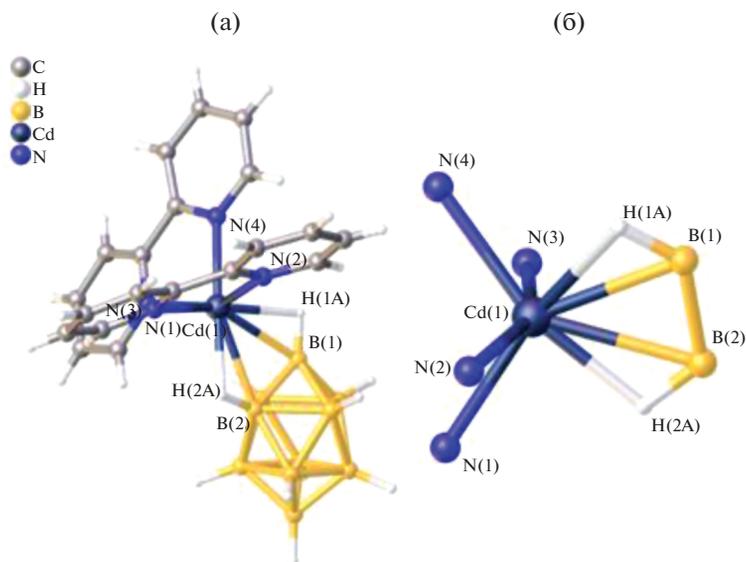


Рис. 10. Структура $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$ (а) и окружение атома $\text{Cd}(\text{II})$ (б).

ния реагентов $\text{M} : \text{L}$. В случае цинка(II) проведение аналогичной реакции комплексообразования в CH_3CN при соотношении $\text{M} : \text{L}$, равном 1 : 1 или 1 : 2, приводит к образованию комплекса $[\text{Zn}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

В структуре $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$ (рис. 10а) атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в квазиоктаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N двух молекул Viру . Анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координирован апикальным ребром к атому металла за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей MNB (рис. 10б). Длины связей $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$ составляют 2.537(8) и 2.584(8) Å, а длины связей $\text{Cd}-\text{H}(\text{B})$ – 2.01(2) и 2.19(2) Å. Углы CdNB равны 95° и 103° . Длины связей $\text{Cd}-\text{N}$ в комплексе лежат в диапазоне 2.318(5)–2.343(5) Å. В обсуждаемой структуре наблюдаются слабые межмолекулярные диводородные взаимодействия между анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и лигандом Viру (рис. 11). Длина контактов $\text{H}\dots\text{H}$ лежит в диапазоне 2.34–2.47 Å. Разупорядоченные молекулы растворителя располагаются в каналах, образованных комплексными молекулами (рис. 12).

Ход реакций комплексообразования в присутствии Phen принципиально отличается от процессов, рассмотренных выше, и описан в [21]. Так, в случае цинка(II) при проведении реакции комплексообразования из декагидро-*клозо*-декабората триэтиламмония в DMF в результате фракционной кристаллизации во времени в качестве второй фракции выделен смешанолигандный комплекс $[\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Образование того же соединения в качестве основного продукта наблюдается в CH_3CN . Использование

в реакции комплексообразования комплекса $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в качестве прекурсора независимо от соотношения реагентов $\text{M} : \text{L}$ также приводит к селективному образованию комплекса $[\text{Zn}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

Авторами [21] установлено, что в случае кадмия(II) на ход реакции комплексообразования помимо природы растворителя существенное влия-

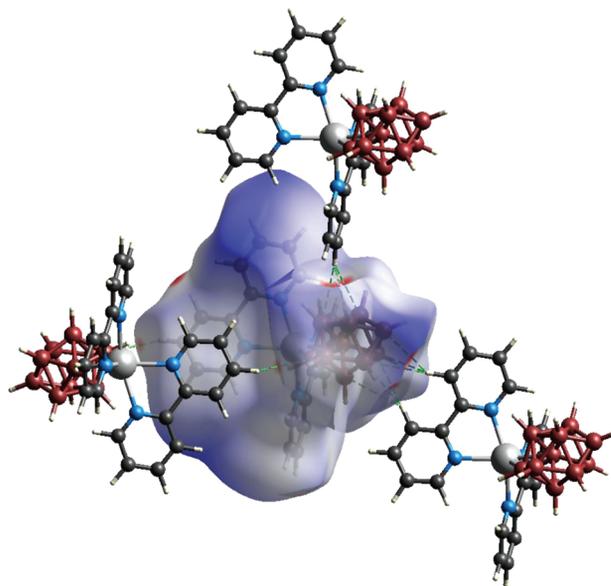


Рис. 11. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью $d_{\text{норм}}$, для визуализации взаимодействий в $[\text{Cd}(\text{Viру})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{DMF}$. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{H}\dots\text{B}$.

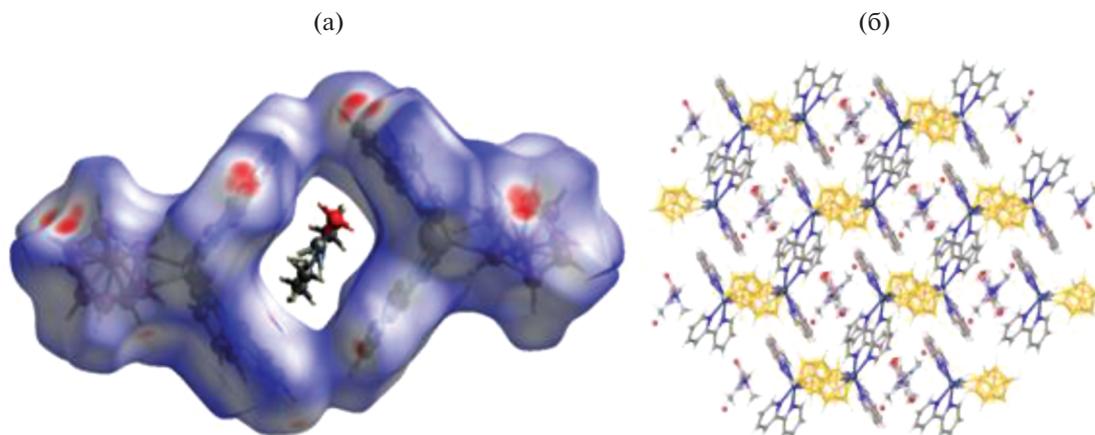


Рис. 12. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью $d_{\text{ном}}$ для визуализации пустот в соединении $[\text{Cd}(\text{Виру})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot \text{DMF}$ (а), кристаллическая упаковка данного комплекса (б).

ние оказывает соотношение реагентов $\text{Cd} : \text{Phen}$. Так, в CH_3CN при взаимодействии нитрата кадмия(II) с декагидро-*клозо*-декаборатом триэтиламмония в присутствии Phen при соотношении $\text{M} : \text{L}$, равном $1 : 2$, селективно образуется смешанолигандный комплекс $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$. Проведение аналогичной реакции при соотношении $\text{Cd} : \text{Phen} = 1 : 3$ приводит к образованию комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ в качестве первой фракции.

В случае ВРА условия образования смешанолигандного комплекса $[\text{Cd}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ аналогичны описанным для Виру, однако комплекс $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ может быть получен только при взаимодействии предварительно полученного прекурсора $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с ВРА в CH_3CN .

Пригодные для РСА монокристаллы соединения $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ получены из реакционного раствора в результате изотермического упаривания на воздухе. В комплексе $[\text{Zn}(\text{ВРА})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ (рис. 13а) атом $\text{Zn}(\text{II})$ находится в квазиоктаэдрическом окружении (рис. 13б), образованном апикальным ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N двух молекул ВРА. Длины связей $\text{Zn}-\text{B}(\text{H})$ составляют $2.650(2)$ и $2.743(2)$ Å, а длины связей $\text{Zn}-\text{N}(\text{B})$ – $2.07(2)$ и $2.41(2)$ Å. Углы ZnNB равны 95° и 107° . Длины связей $\text{Zn}-\text{N}$ в комплексе лежат в диапазоне $2.076(2)$ – $2.079(2)$ Å. Атомы H анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты (рис. 14) с атомами водорода CH - и NH -групп ВРА. Длина контактов наиболее сильных взаимодействий $\text{BH}\dots\text{HN}$ составляет 1.94 и 2.05 Å.

В работе [22] проведено исследование реакции комплексообразования нитрата кадмия(II) с производными бензимидазола $\text{L}^1 = 1$ -метилбензимидазо-2-ил-метиленилин) и L^2 (1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол). При взаимодействии декагидро-*клозо*-декабората триэтил-

аммония $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, нитрата кадмия(II) и L^2 в CH_3CN образуется смешанолигандный комплекс $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$. В случае лиганда L^1 из реакционной смеси одновременно выделены смешанолигандные комплексы $1,2$ $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ и $2,6$ $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ с различным расположением атомов металла вокруг борного кластера, которые разделяли механически. В структурах $1,2$ ($[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$, рис. 15а) и $2,6$ ($[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$, рис. 15б) атом $\text{Cd}(\text{II})$ находится в квазиоктаэдрическом окружении, образованном ребром декагидро-*клозо*-декаборатного аниона и четырьмя атомами N двух молекул L^1 . Анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла за счет образования двух трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) (рис. 15в). В комплексе $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ длины связей $\text{Cd}-\text{B}(\text{H})$ составляют $2.492(3)$ и $2.555(3)$ Å, а в $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ – $2.591(3)$ Å; расстояния $\text{Cd}-\text{N}(\text{B})$ в комплексах равны $2.27(3)$, $2.25(3)$ и $2.12(3)$ Å, углы CdNB составляют 88.3° , 92.0° и 99.9° соответственно.

Комплексы $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$ являются позиционными изомерами, в которых анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла апикальным ребром или ребром, соединяющим два экваториальных пояса, соответственно. Схематическое изображение полученных изомеров и нумерация атомов бора в декагидро-*клозо*-декаборатном анионе в соответствии с правилами IUPAC показаны на рис. 16.

В работе [22] описано взаимодействие комплексов-прекурсоров $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$) с лигандом L^2 в ацетонитриле. В ходе реакции выделены смешанолигандные комплексы общей формулы $[\text{M}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]$

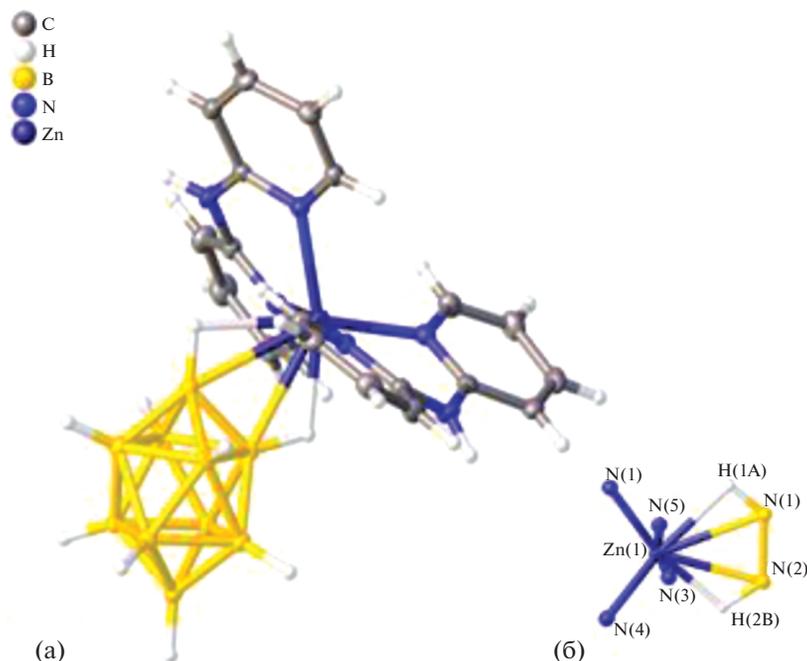


Рис. 13. Структура комплекса $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$ (а) и окружение атома $Zn(II)$ (б).

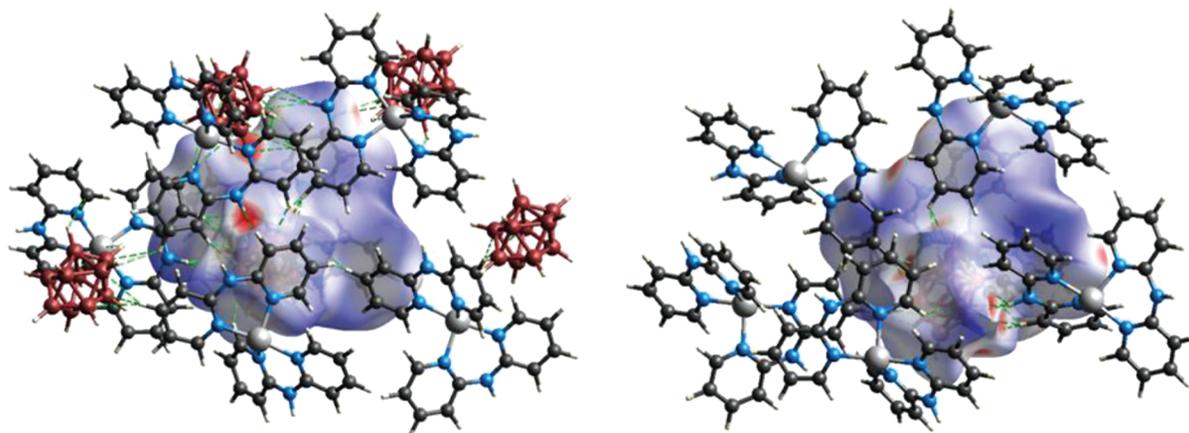


Рис. 14. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации взаимодействий в комплексе $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия $N-H \dots N-B$ и $C-H \dots N-B$.

($M = Zn(II), Cd(II)$). На основании данных РФА и ИК-спектроскопии авторы полагают, что полученные комплексы изоструктурны. Согласно данным РСА, для комплекса $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]]$ установлено, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ координируется атомом металла через апикальное ребро 1–2. Атом $Cd(II)$ в комплексе имеет искаженное тетраэдрическое координационное окружение (рис. 17). Углы $NCdN$ изменяются в пределах $92.86(6)^\circ - 132.31(6)^\circ$. Декагидро-κлозо-декаборатный анион η^2 -коорди-

нирован атомом металла апикальным ребром $B(1)-B(2)$. Длины связей $Cd-B(1)$ и $Cd-B(2)$ сильно различаются ($2.482(2)$ и $2.730(2)$ Å), поскольку атомы $B(1)$ и $B(2)$ имеют четыре и пять соседних атома бора в кластере $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Атомы азота $N(14)$ и $N(24)$ образуют укороченные межмолекулярные контакты с атомом $Cd(II)$ (2.71 и 2.80 Å) в направлениях, совпадающих с неподеленными электронными парами атомов азота. Координационное окружение центрального атома авторы рассматривают как $4 + 2$. Длины связей

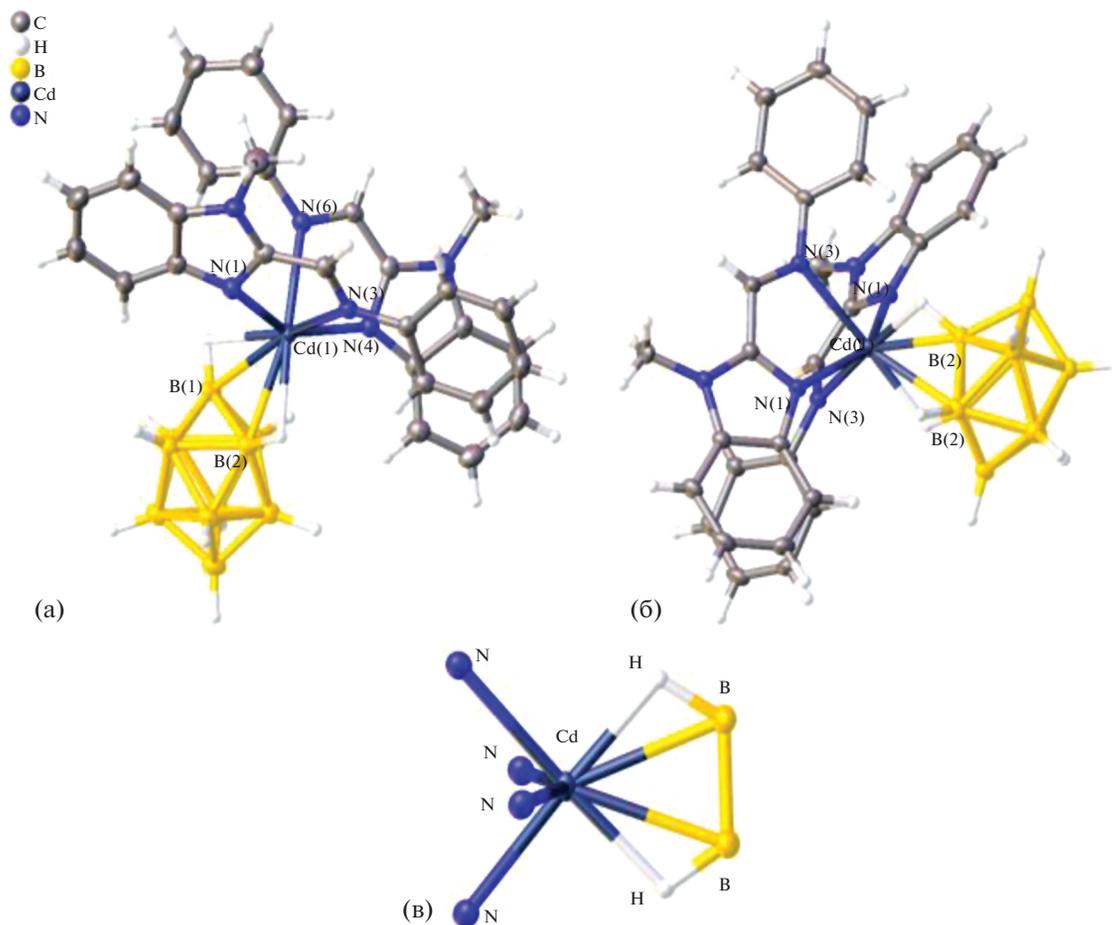


Рис. 15. Структура комплексов $1,2 [Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ (а) и $2,6 [Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$ (б) и окружение металла в комплексах (в).

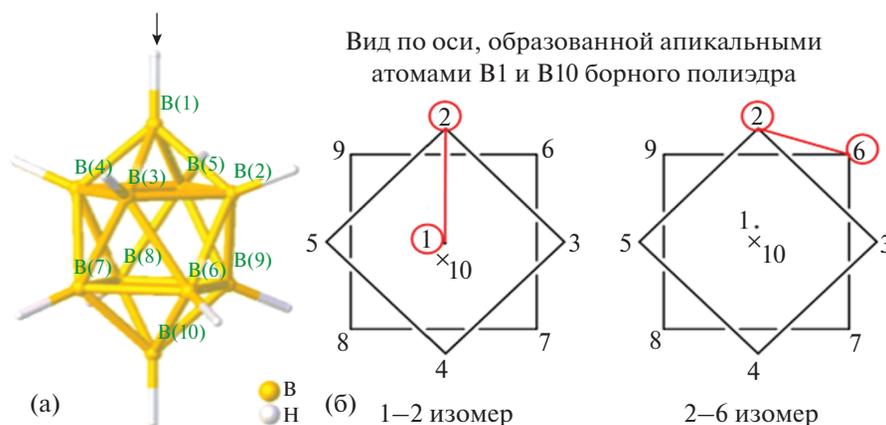


Рис. 16. Нумерация атомов бора в 10-вершинном кластере бора согласно правилам IUPAC (а) и схематическое изображение 1–2 и 2–6 позиционных изомеров с апикальной или экваториальной координацией кластера (б).

В–В, образованных апикальными атомами В(1) и В(10), на $\sim 0.15 \text{ \AA}$ короче длин связей, образованных атомами бора экваториального пояса ($1.691(3)$ – $1.721(3) \text{ \AA}$ по сравнению с $1.803(3)$ –

$1.869(3) \text{ \AA}$). Интересно, что координация атома Cd(II) не оказывает серьезного влияния на расстояние В(1)–В(2), равное $1.707(3) \text{ \AA}$. Тем не менее связи В(1)–Н и В(2)–Н являются самыми

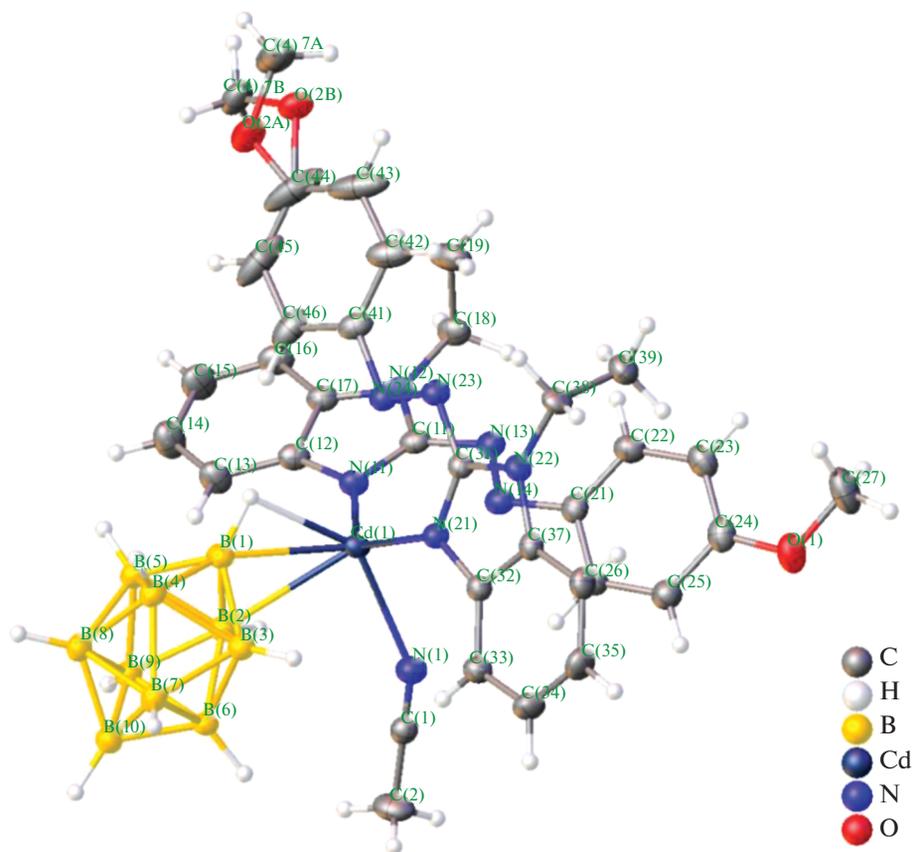


Рис. 17. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{L}^2)_2(\text{CH}_3\text{CN})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

длинными среди связей В–Н (1.14(2) и 1.11(2) Å по сравнению с 1.06(2)–1.10(2) Å).

Первым кристаллографически охарактеризованным бензольным комплексом цинка(II) с производным карборана является комплекс $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ [23], полученный путем отщепления β-водорода и сопутствующего отщепления этена от Et_2Zn с помощью третичной соли $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ в смеси бензол/гексан при комнатной температуре в виде бесцветного кристаллического твердого вещества. Согласно данным РСА, структура полученного комплексного соединения состоит из тесной ионной пары, в которой два донорных атома хлора карборанового аниона (один из *мета*-пояса, другой из *пара*-положения) и три атома углерода из молекулы бензола η^3 -координированы к атому цинка(II) (рис. 18). Полученная ионоподобная частица проявляет каталитическую активность в реакциях гидросилилирования и внутримолекулярного гидроаминирования, с помощью которого авторами [23] был выделен аминный аддукт $\{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}_3\text{ZnCB}_{11}\text{Cl}_{11}$, в котором присутствует редкая σ-связь переходный металл–карборан (рис. 19).

В работе [24] описана кристаллическая структура моноядерного комплекса цинка(II) с 1,2-ди-

тиолато-1,2-дикарба-*клозо*-додекабораном. Данное соединение получено при добавлении $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к суспензии 1,2-(Hs)₂-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и Phen в дихлорметане с последующим перемешиванием в течение 6 ч в атмосфере сухого азота. Кристаллографический анализ показал, что атом цинка(II) является шестикоординированным: две позиции занимают атомы серы, четыре – атомы азота двух 1,10-фенантролиновых лигандов (рис. 20). Длины связей Zn1-S1 и Zn1-S2 составляют 2.413 и 2.411 Å соответственно, Zn1-N1 , Zn1-N2 , Zn1-N3 и Zn1-N4 – 2.253, 2.233, 2.235 и 2.223 Å соответственно.

Молекулярная структура димерного комплекса цинка(II) с *нидо*-карборановыми анионами получена в 1998 г. В работе [25] описаны синтез и структурные характеристики комплекса $[(\text{нидо-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{ZnNMe}_3]_2$. В данном соединении два фрагмента *нидо*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ связаны атомами бора *нидо*-карборановых остатков и фрагментами $\text{Me}_3\text{NZnZnNMe}_3$, в которых атомы Zn(II) находятся на расстоянии 2.800(1) Å (рис. 21). Атомы бора и цинка(II) связаны в плоскую ромбовидную кольцевую систему Zn_2B_2 . Помимо данного кольца координация каждого атома Zn(II) допол-

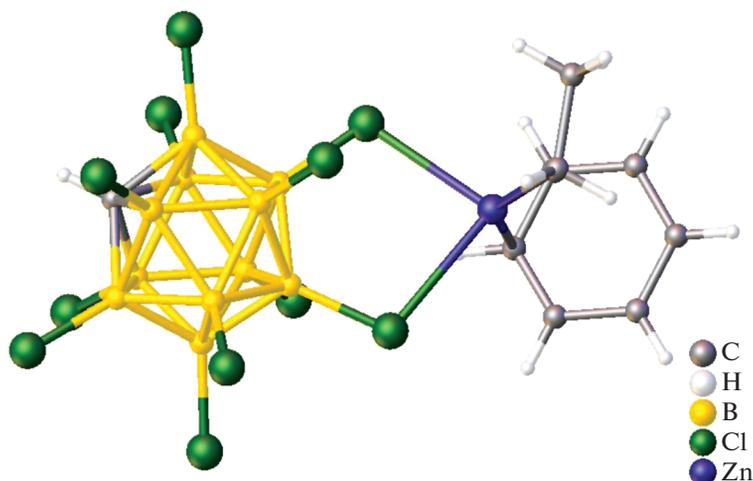


Рис. 18. Строение комплекса $[\text{EtZn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$.

няется одним лигандом NMe_3 и взаимодействием двух связей В–Н с каждым атомом металла.

СОЕДИНЕНИЯ С КООРДИНАЦИЕЙ МЕТАЛЛА ЧЕРЕЗ ЗАМЕСТИТЕЛЬ БОРНОГО КЛАСТЕРА

В работе [26] описаны структурные характеристики и фотофизические свойства цинкового комплекса с бипиридиновыми производными

m-карборана, полученными по реакции Дильса–Альдера между 1,2,4-триазинами и 9-аллил-*m*-карбораном. Монокристаллы комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином, пригодные для РСА, получены медленным упариванием из насыщенного раствора ацетонитрила. Согласно данным РСА, атом цинка(II) в полученном комплексе имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Бипиридиновый фрагмент является практически плоским, торсионный угол между пиридиновыми кольцами составляет 1.7° (рис. 22).

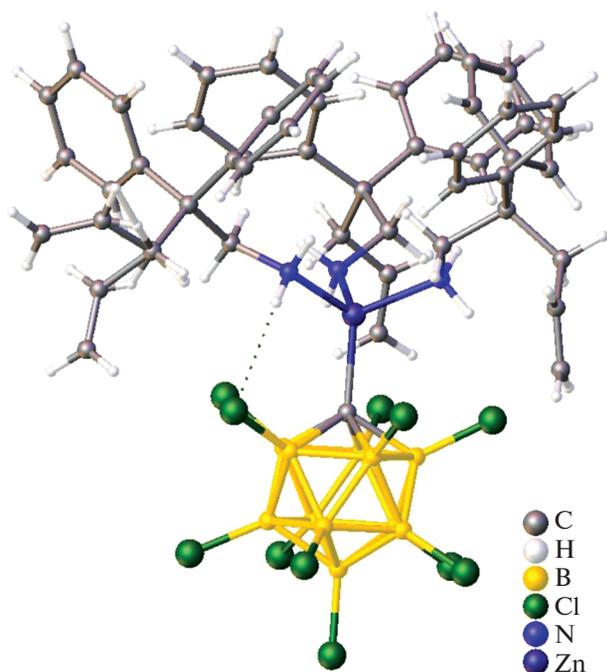


Рис. 19. Строение комплекса $\{\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}_3\text{ZnCB}_{11}\text{Cl}_{11}$.

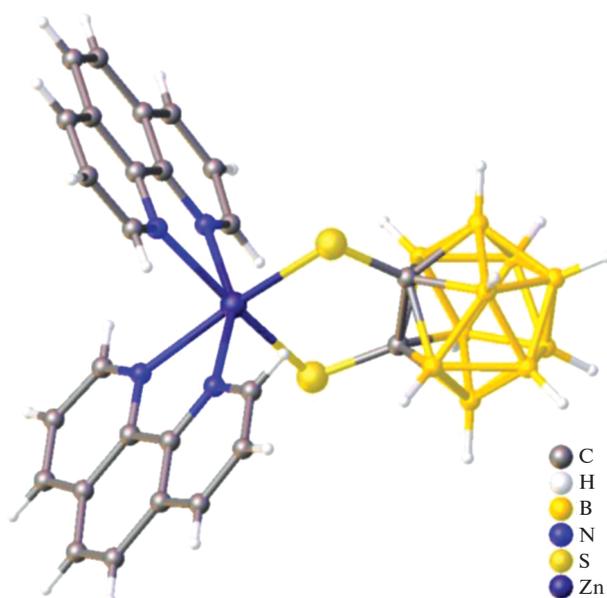


Рис. 20. Структура (1,2-дикарба-κлозо-додекаборан-1,2-дитиолато-κ²S,S')-бис(1,10-фенантролин-κ²N,N') цинка(II).

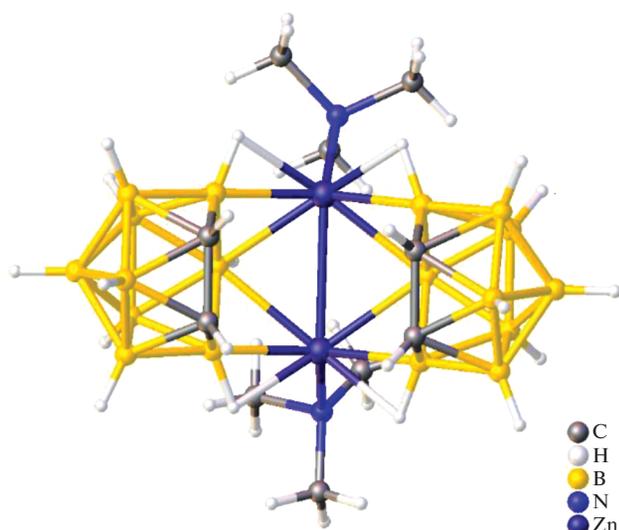


Рис. 21. Строение комплекса $[(\text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{ZnNMe}_3]_2$.

В данном соединении присутствуют внутримолекулярные водородные связи C–H...Cl. Авторы отмечают, что именно благодаря образованию комплексов Zn(II) происходит значительное усиление интенсивности флуоресценции 3- и 4-(*m*-карборан-9-илметил)-2,2'-бипиридинов.

При взаимодействии хлорида цинка(II) и 1,2-(PCy₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ в хлорметане в атмосфере азота авторами [27] получены монокристаллы ди- μ -хлоридо-бис[1,2-бис(дициклогексилфосфино)-1,2-дикарба-клого-додекаборана- $\kappa^2\text{P,P}'$] цинка(II) (рис. 23).

В работе [28] сообщается о металлорганическом каркасе (MOF), собранном из ионов цинка, 1,4-бензолдикарбоксилата и гидрофобного линкера на основе карборана. Подобная кристаллическая поверхность может переключаться между гидрофобной и супергидрофильной путем химической обработки. Монокристаллы соединения $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-bdc})_2(\mu_2\text{-}o\text{-CB-L})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_2] \cdot 4\text{DMF}$ получены при взаимодействии $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,4-бензолдикарбоксилата (bdc), 1,2-бис{(пиридин-3-ил)метанол}-1,2-дикарба-клого-додекаборана (*o*-CB-L) и 2-метилимидазола в смеси EtOH : DMF (1 : 1) при температуре 85°C в течение 48 ч. Согласно данным PCA, элементарной ячейкой комплекса является тетраэдерный кластер $[\text{Zn}_4(\text{O})_2(\text{OOC})_4]$, образованный двумя кристаллографически независимыми ионами Zn1 и Zn2. Оба иона Zn2 октаэдрически координируют две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$, два атома $\mu_3\text{-O}$ и молекулу DMF (рис. 24). Две карбоксилатные группы линкеров bdc, один пиридиновый фрагмент $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$ и атом $\mu_3\text{-O}$ тетраэдрически координированы к обоим ионам Zn1. Каждая карбоксилатная группа линкера bdc связывает два иона Zn(II) в одном звене Zn_4 , затем два звена Zn_4 соединяются, образуя квадратные сеточные слои $\text{Zn}_4(\text{bdc})_2$. Данные слои дополнительно соединяются опорными линкерами $\mu_2\text{-}o\text{-CB-L}$, создавая трехмерную структуру, содержащую одномерные каналы.

Пористый координационный полимер цинка(II) с производным карборана описан в работе [29]. Комплекс $[\text{Zn}_4\text{OL}_3(\text{DEF})_3]$ (L = 1,10-ди-

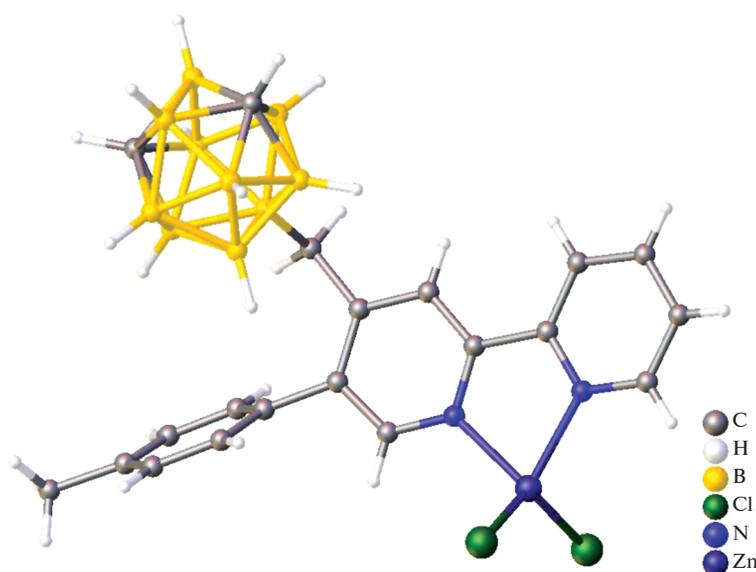


Рис. 22. Строение комплекса цинка(II) с карборанилметилбипиридином.

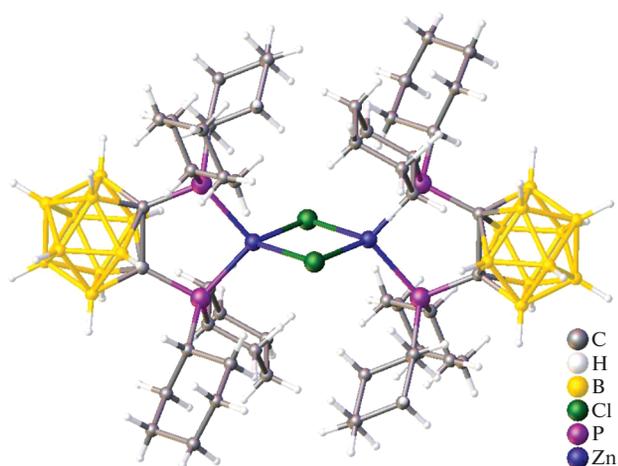


Рис. 23. Строение ди- μ -хлоридо-*bis*[1,2-*bis*(дициклогексилфосфино)-1,2-дикарба-*κ*-додекаборан- κ^2 P,P'] цинка(II).

карбокси-1,10-дикарба-*κ*-декаборан, DEF = N,N-диэтилформамид) (рис. 25) получен путем стандартной сольвотермической реакции в смеси растворителей на основе амида. Аналогично комплексу, описанному в [28], основой построения супрамолекулярной конструкции полученного комплексного соединения является $[Zn_4O(COO)_6]$.

В работе [30] описывается MOF на основе комплекса цинка(II) с депротонированной формой 1,12-дигидроксикарбонил-1,12-дикарба-*κ*-додекаборана (*n*-CDC), который может использоваться для целей бор-нейтронозахватной терапии, молекулярной доставки в биомедицине и в качестве молекулярного двигателя. Рентгеноструктурный анализ данного соединения показал, что монокристалл комплекса $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2,5}(DEF)_4]_n$ состоит из трех ионов цинка(II),

два из которых координируют две молекулы диэтилформамида (DEF), причем каждая в октаэдрической геометрии. Кроме того, один из дикарбоксилатных лигандов связан с цинком(II) только через один атом кислорода. Далее атомы цинка(II) соединяются тройным мостиковым гидроксидным ионом (рис. 26).

Координационные полимеры цинка(II) с 1,7-*bis*{(пиридин-4-ил)метанол}-1,7-дикарба-*κ*-додекабораном (L), 1,3,5-бензолтрикарбоксильной кислотой (H_3VTB) и 1,2,4,5-тетраakis(4-карбоксифенил)бензолом (H_4TCPB) описаны в работе [31]. Данные соединения получены при взаимодействии нитрата цинка(II) с лигандом L и H_3VTB или H_4TCPB в смеси DMF/этанол/ H_2O . Согласно данным PCA, основной строительной единицей комплекса $[Zn_4(VTB)_2(L)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 5H_2O \cdot 4DMF$ является кластер $[Zn_4O_2(COO)_6N_2]$ (рис. 27a), в котором четыре иона Zn(II) связаны шестью лигандами VTB и двумя лигандами L. Атом Zn(1) координирует четыре атома кислорода трех различных лигандов VTB и два атома кислорода двух групп OH. Атом Zn(2) координирует один лиганд L, три атома кислорода трех лигандов VTB, одну группу OH и одну молекулу воды. Металлические центры Zn(3) и Zn(4) координируют два атома кислорода двух лигандов VTB, одну группу OH и один лиганд L в случае Zn(3) или одну молекулу воды в случае Zn(4). В данном комплексе лиганды L соединяют две тетраэдерные частицы Zn(II) с расстоянием N–N 12.20 Å, создавая зигзагообразные цепи (рис. 27б).

Строительной единицей комплекса $[Zn_2(TCPB)(L)] \cdot 2DMF$ является кластер $[Zn_2(COO)_4N_2]$ (рис. 28a) [31]. Оба атома Zn(II) координируют четыре атома кислорода четырех разных линкеров TCPB и один атом азота лиганда L с расстоянием Zn–N 2.030(4) Å. В данной струк-

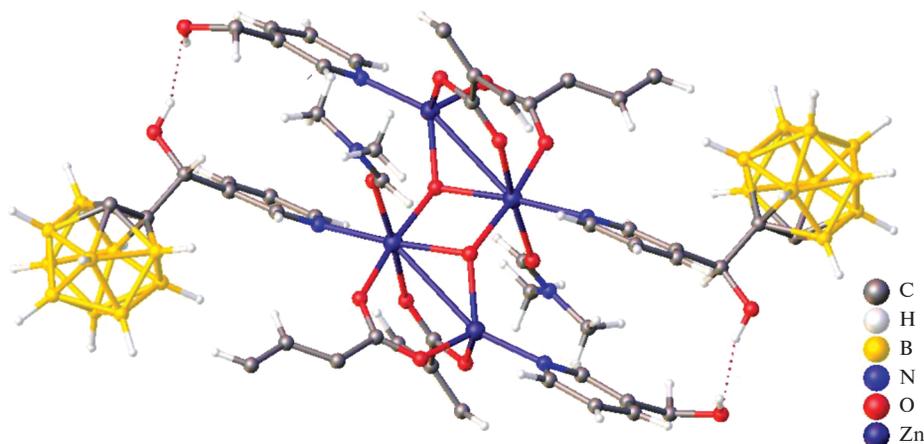


Рис. 24. Строение комплекса $[Zn_4(\mu_4-bdc)_2(\mu_2-ocSB-L)_2(\mu_3-O)_2-(DMF)_2]$.

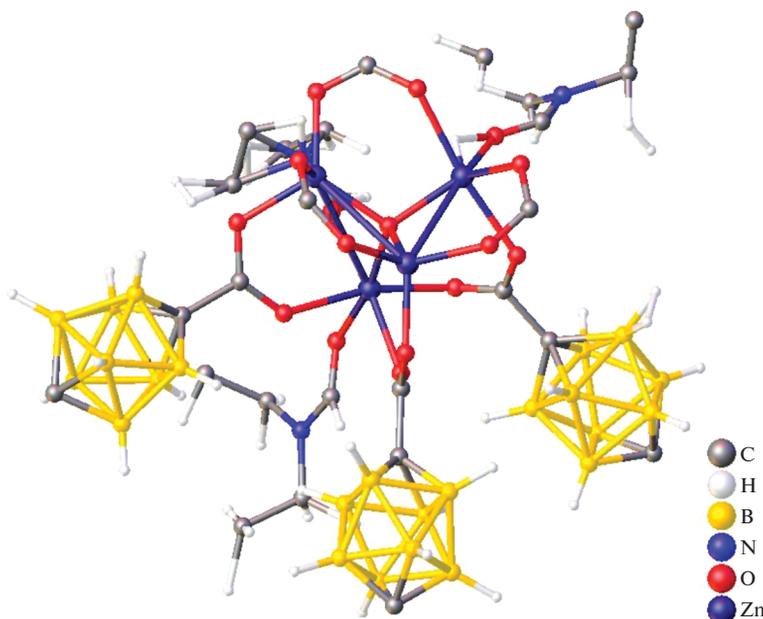


Рис. 25. Структура комплекса $[Zn_4OL_3(DEF)_3]$.

туре каждый лиганд ТСРВ полностью депротонирован и бидентатно координирует четыре единицы $[Zn_2(COO)_4N_2]$, выполняя роль мостиков и создавая 2D слои (рис. 28б). Эти слои дополнительно пронизываются линкерами L с расстоянием N–N 12.04 Å, в результате чего образуется трехмерный двукратно взаимопроникающий каркас (рис. 28в).

В работе [32] описаны синтез и свойства пористых 2D и 3D открытых металлоорганических каркасных структур (MOF) на основе цинковых солей и производных *n*-карборана, которые потенциально могут использоваться при разделении газов. Оба пористых полимера получены при взаимодействии гексагидрата нитрата цинка(II) с соответствующим производным *n*-карборана в результате сольвотермического синтеза. Кристаллографический анализ показал, что 3D MOF представляет собой открытый каркас с повторяющимися строительными единицами, состоящими из металлических кластеров $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$ (рис. 29), при этом лиганд соединяет атомы Zn(II). Асимметричная частица 3D MOF состоит из четырех ионов Zn(II), трех лигандов – производных *n*-карборана, двух гидроксильных групп и четырех фрагментов DMF. Один из трех лигандов связывает четыре иона Zn(II) и два соседних кластера $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$. Остальные два независимых фрагмента соединяют три металлических центра с двумя соседними узлами $[Zn_4(OH)_2(DMF)_4]$. Гидроксильные группы соединяют три металлических центра в одном кластере, а молекулы DMF завершают координационную сферу октаэдрических металлических центров.

В отличие от 3D, 2D цинковый пористый координационный полимер представляет собой каркас, состоящий из одномерных слоев [32]. Данный MOF состоит из двухъядерных кластеров $[Zn_2(H_2O)(EtOH)]$, связанных между собой с четырьмя дианионными лигандами с образованием бесконечного 2D слоя (рис. 30). Оба центра Zn(II) являются пентакоординированными в искажен-

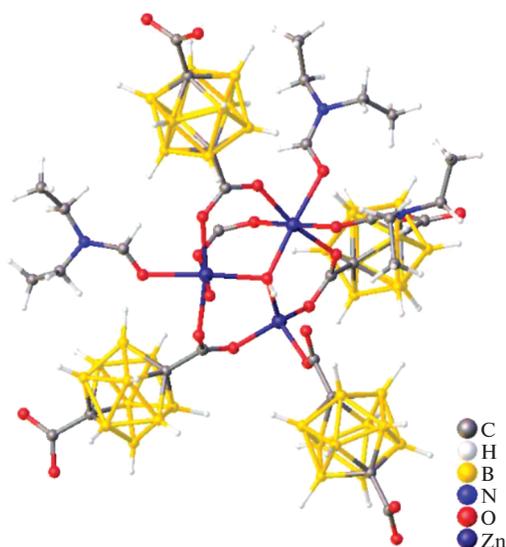


Рис. 26. Строение комплекса $[Zn_3(OH)(n-CDC)_{2.5}(DEF)_4]_{n-}$.

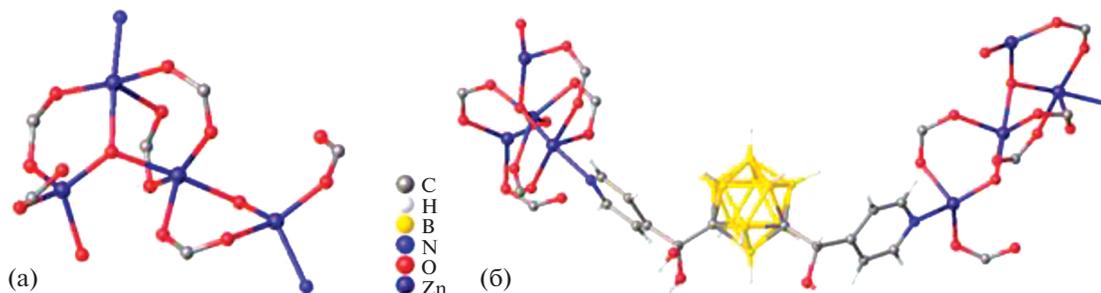


Рис. 27. Координационное окружение Zn(II) в тетраэдрной комплексной частице $[Zn_4O_2(COO)_6N_2]$ (а), два тетраэдрных атома Zn(II), связанных лигандом L (б).

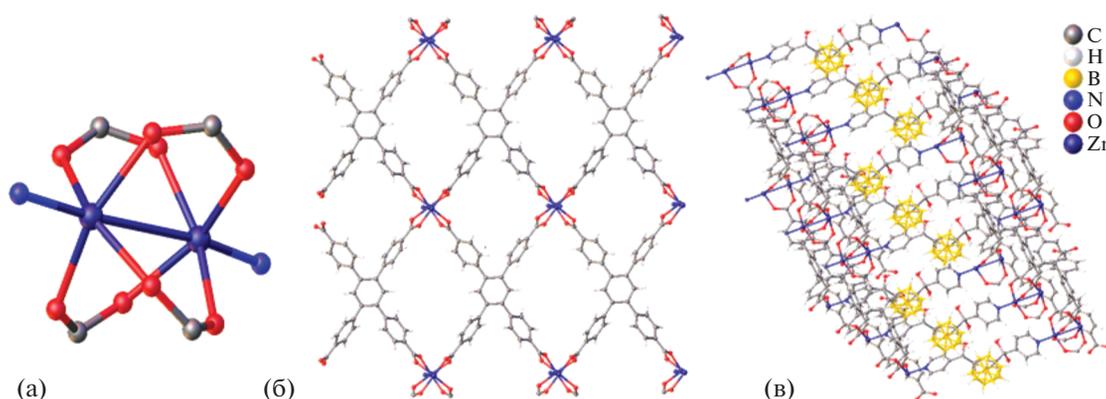


Рис. 28. Строение кластера $[Zn_2(COO)_4N_2]$ (а), 2D слой комплекса $[Zn_2(TCPB)(L)]$ (б), трехмерная структура (в).

ной квадратно-пирамидальной геометрии внутри кластера на основе Zn_2 . Авторы отмечают, что координированные растворители стабилизируют структуру за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Олигомерная соль цинка(II) с *m*-карборандикарбоновой кислотой (МСА), которая выполняет роль тетрадентатного мостикового лиганда, описана в работе [33]. Данное соединение получено при взаимодействии МСА с оксидом цинка(II) в эквимольных соотношениях при перемешивании при $60-80^\circ C$ в течение 2–6 ч. Монокристаллы комплекса Zn(II) с МСА, пригодные для РСА, получены непосредственно из реакционной смеси. Согласно результатам кристаллографического анализа, данный комплекс представляет собой линейный полимер с бесконечной цепью, в которой фрагменты $[Zn_2(COO)_4(H_2O)_2]$ чередуются с *meta*-карборановыми остовами, ковалентно связанными с карбоксильными группами (рис. 31). Каждый остаток $OOC-(m-C_{10}B_{10}H_{10})-COO$ представляет собой тетрадентатный лиганд, координирующий четыре катиона металла. Каждый атом металла находится в тетрагонально-пирами-

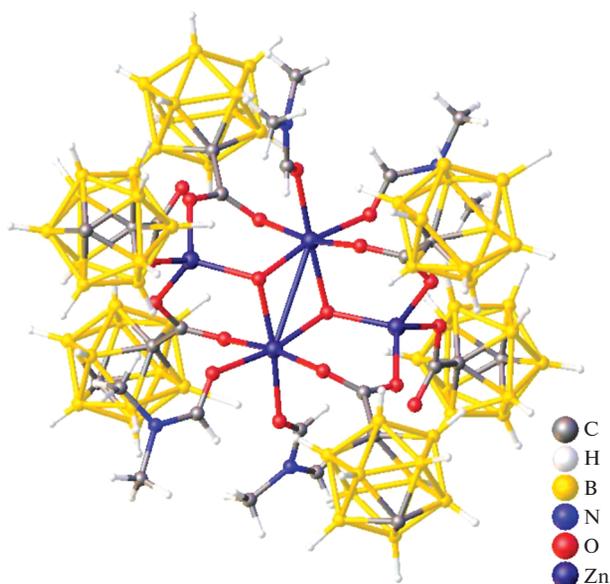


Рис. 29. Структура 3D цинкового пористого координационного полимера.

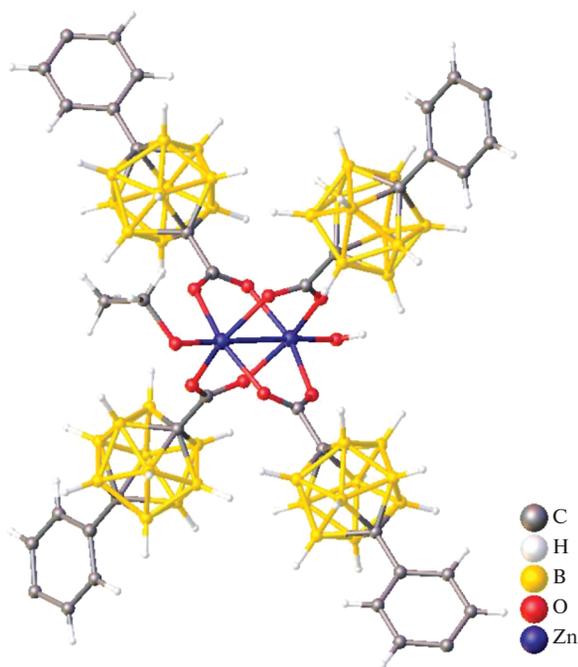


Рис. 30. Структура 2D цинкового пористого координационного полимера.

дальном окружении и координирует четыре различных фрагмента COO и одну молекулу воды. Расстояние между атомами цинка(II) в структуре олигосоли составляет 2.957(1) Å, что соответствует укороченному ван-дер-ваальсовому контакту.

1D координационные полимеры Zn(II) и Cd(II) с карборанилфосфинатным лигандом описаны в работе [34]. Они получены при взаимодействии соли Na[1-OPH(O)-1,7-клозо-

$C_2B_{10}H_{11}$] с хлоридом соответствующего металла в метаноле или этаноле. Методом РСА авторам удалось установить структуру 1D координационного полимера кадмия(II) (рис. 32). Каркас данного полимера является строго неорганическим и состоит из атомов Cd(II), карборанилфосфината, хлорида и воды, которые образуют спиральную 1D цепь. В структуре представлены два различных искаженных гексакоординированных иона Cd(II) (Cd(1) и Cd(2)). Атом Cd(1) связан с двумя соседними ионами Cd(2) через два хлоридных и два *син-анти*-карборанилфосфинатных лиганда; два атома кислорода двух лигандов воды завершают октаэдрическую геометрию Cd(1). В свою очередь, атом Cd(2) связан с атомами Cd(1) и Cd(2). Оба атома Cd(2) удерживаются вместе двумя *анти-анти*-карборанилфосфинатными мостиками, а октаэдрическая геометрия Cd(2) завершается двумя лигандами H_2O и двумя мостиковыми лигандами, через которые Cd(2) связывается с Cd(1), хлоридным лигандом и одним атомом кислорода карборанилфосфинатного лиганда. Расстояние Cd(2)–Cd(2) составляет 5.810 Å, а Cd(2)–Cd(1) – 4.098 Å. Подобное различие авторы связывают с пространственно ограниченной природой хлорлигандных мостиков.

На основании данных физико-химических методов анализа (ESI-MS, ИК-спектроскопия, РФА, ЯМР) авторы предположили, что структура аналогичного 1D координационного полимера цинка(II) аналогична структуре кадмиевого полимера [34].

При взаимодействии хлорида цинка(II) с 1,2-(PPh₂)₂-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ в этаноле на воздухе авторами [35] получен комплекс цинка(II) с *бис*(фосфорил)-*нидо*-карбораном. Согласно данным РСА,

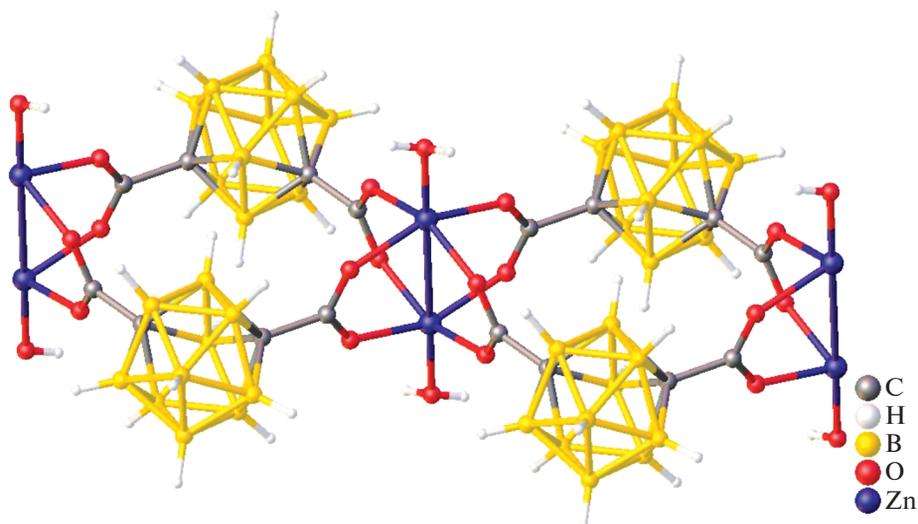


Рис. 31. Строение полимера Zn(II) с МСА.

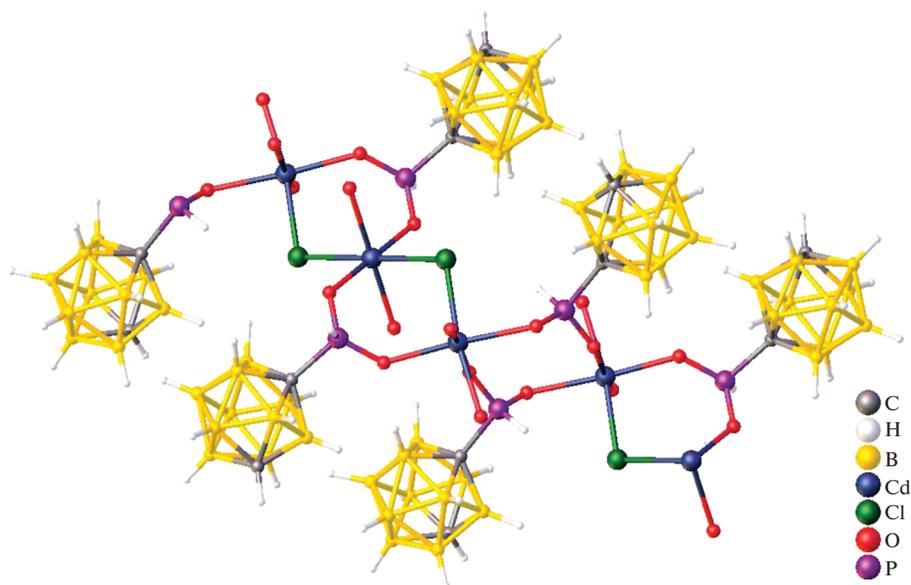


Рис. 32. Структура $[\text{Cd}_3\text{Cl}_2(1\text{-OPN}(\text{O})\text{-1,7-клозо-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n$.

атом $\text{Zn}(\text{II})$ координирует четыре атома кислорода двух бидентатно координированных лигандов $[7,8\text{-}(\text{OPPh}_2)_2\text{-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$. Два карборановых аниона находятся с противоположных сторон в *транс*-конформации (рис. 33).

В последнее время карборанилзамещенные порфирины признаны в качестве перспективных агентов для бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей. В серии работ [36–39] описывается ряд цинковых комплексов различ-

ных производных карборанилпорфиринов. Авторами отмечается, что именно водорастворимые *нидо*-карборанилпорфирины и их цинковые комплексы, полученные из соответствующих высокогидрофобных *клозо*-карборанилпорфиринов, могут доставлять терапевтические концентрации бора в опухолевую ткань с относительно низкой токсичностью. Согласно кристаллографическим данным, во всех полученных структурах макроцикл порфирина является практически плоским; длины связей Zn-N находятся в пределах диапазона, типичного для порфиринов цинка(II). Авторы [36–39] сообщают, что структуры цинкпорфиринов обычно либо четырехкоординированные, либо содержат один или два аксиальных лиганда, связанных неподеленной парой азота или кислорода.

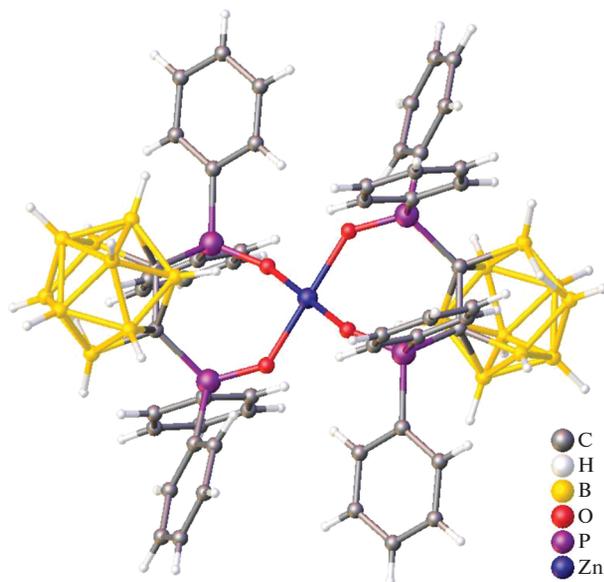


Рис. 33. Строение комплекса $[\text{Zn}\{7,8\text{-}(\text{OPPh}_2)_2\text{-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}_2]$.

Три порфиринкарборановых органометаллических ансамбля, основанных на комбинации “псевдоароматического” полусэндвичевого комплекса $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$, 2-дикарбаклозо-додекаборана и порфириновых лигандов, описаны в работе [40]. Взаимодействие тетра-(4-пиридил)порфирина цинка(II) с четырьмя эквивалентами $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$ в THF привело к образованию комплекса $\{(\text{ZnTPyP})[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]_4(\text{THF})_2\}$, строение которого приведено на рис. 34. Согласно данным РСА, полученный комплекс состоит из четырех фрагментов $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$, связанных атомами азота ZnTPyP . Авторы отмечают, что особенностью данной структуры является то, что фрагменты $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$ находятся в комбинации “хвост–хвост”, а не “голова–хвост”, несмотря на

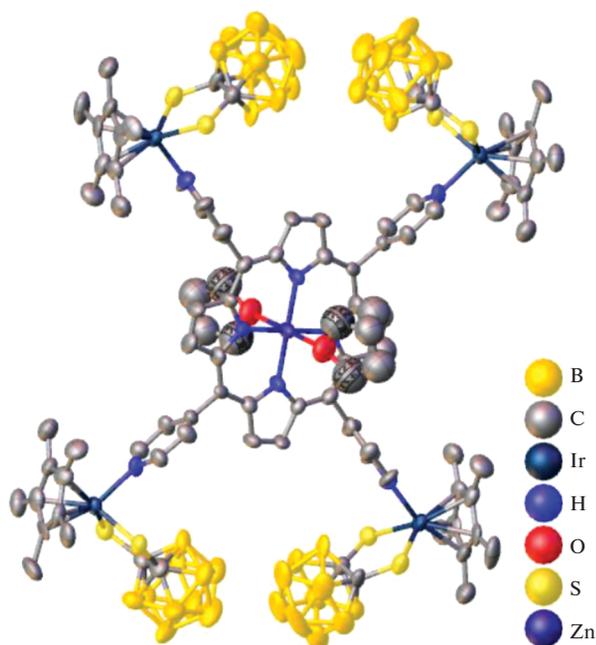


Рис. 34. Молекулярная структура $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_4(THF)_2\}$.

большое стерическое отталкивание между двумя карборановыми лигандами. Две молекулы THF образуют слабые взаимодействия с атомом Zn(II) в центре комплекса через атомы кислорода, длина связи Zn–O составляет 2.436(19) Å. Пары этих

слабых взаимодействий приводят к образованию centrosymmetrically связанных тетрамеров.

При проведении аналогичной реакции комплексообразования с двумя эквивалентами $[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]$ в $CHCl_3$ при комнатной температуре образуется полимер $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_2 \cdot 6(CHCl_3)\}_n$ [40]. Кристаллографический анализ показал, что в данном соединении присутствуют слоистые структуры с аналогичными строительными блоками с одинаковой последовательностью упаковки. Координационная геометрия вокруг каждого иона цинка октаэдрическая (рис. 35). Экваториальные позиции, расположенные в плоскости порфирина, заняты четырьмя донорными атомами N четырех пиррольных фрагментов порфиринового лиганда ($Zn-N = 2.048(7)–2.062(7)$ Å). В аксиальных позициях находятся два атома азота пиридинов двух соседних молекул порфина с одинаковыми длинами связей Zn–N, равными 2.489(9) Å. Все соседние порфирины взаимно перпендикулярны друг другу, что приводит к появлению двумерного рисунка, подобного “гребному” колесу. Два металлорганических кластера $[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]$ расположены на конце “лопасти”.

Авторы отмечают, что фотохимические и фотофизические исследования полученных соединений показывают, что сильная люминесценция порфирина цинка(II) полностью тушится, это может быть связано с внутримолекулярным переносом электрона между порфирином и связыва-

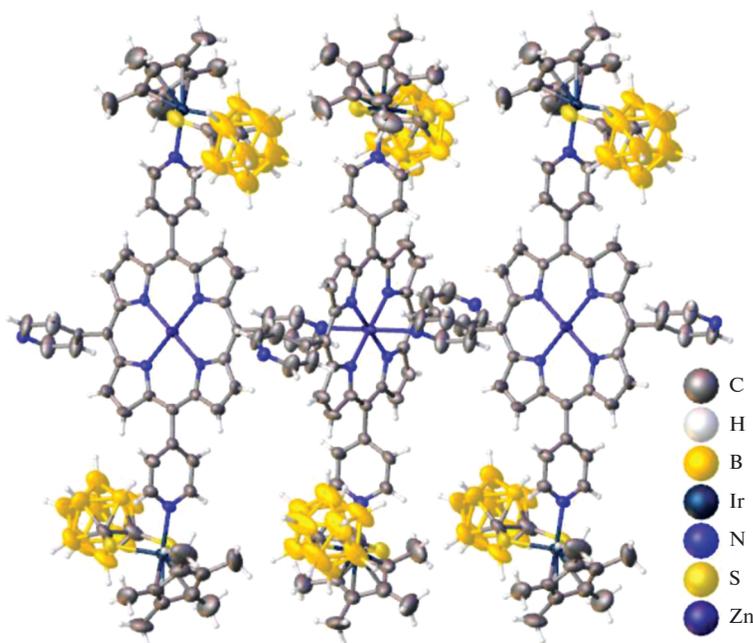


Рис. 35. Молекулярная структура $\{(ZnTPyP)[Cr^*Ir\{S_2C_2(B_{10}H_{10})\}]_n\}$.

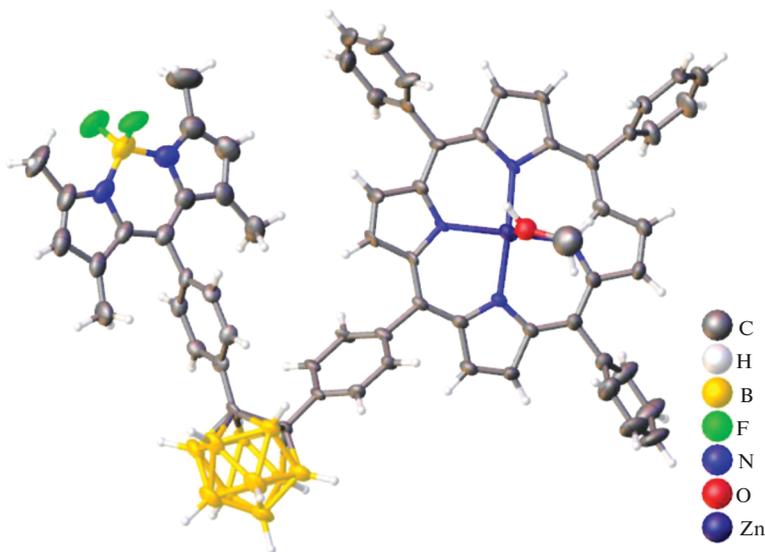


Рис. 36. Молекулярная структура триады порфирицинка(II)-*o*-карборан-BODIPY.

ющим кластером $[\text{Cr}^*\text{Ir}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]$ в фотовозбужденном синглетном состоянии [40].

Аналогичное уменьшение интенсивности излучения флуоресценции триады порфирицинка(II)-*o*-карборан-BODIPY (рис. 36), в которых и порфирин, и BODIPY ковалентно связаны с *o*-карбораном, описано в работе [41]. Авторы связывают подобное явление с тушащим действием самого *o*-карборана. В [41] изучены окислительно-восстановительные свойства данного соединения с помощью циклической вольтамперометрии. Электрохимические свойства показывают, что введение *o*-карборана увеличивает восстановительный потенциал вместе с катодным сдвигом.

СОЕДИНЕНИЯ, В КОТОРЫХ БОРНЫЙ КЛАСТЕР НЕ ВХОДИТ В КООРДИНАЦИОННУЮ СФЕРУ МЕТАЛЛА

Для металлов M(II) промежуточной группы по Пирсону получено большое число аквакомплексов с кластерными *клозо*-боратными анионами состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_n\text{H}_n] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [42], $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ [43], $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и смешанокатионных аквакомплексов $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [44]. В данных семействах соединений кластерные анионы бора являются противоионами. Катионы переходных металлов имеют октаэдрическое окружение, состоящее из атомов кислорода шести молекул воды. Стабилизация кристаллической решетки соединений происходит благодаря наличию водородных связей B–H...H–O с бороводородными

анионами, находящимися во внешней сфере комплексов.

В работе [45] описаны комплексы состава $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_n\text{H}_n]$, где M = Zn(II), Cd(II); solv = DMF, DMSO; $n = 10, 12$. Комплексы $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{M}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ образуются при взаимодействии *клозо*-боратов алкиламмония с нитратами цинка(II) и кадмия(II) в DMF или DMSO. Комплексы $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ получены в результате обмена лигандов при перекристаллизации предварительно синтезированных соответствующих гексааквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (M = Zn(II), Cd(II)) в DMF.

Согласно данным РСА, соединения $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ построены из комплексных катионов $[\text{M}(\text{solv})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ (рис. 37). Координационное октаэдрическое окружение атомов металлов M(II) образовано шестью атомами кислорода соответствующих молекул DMF или DMSO. В структурах $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ кластерные анионы бора образуют специфические контакты BH...HC с атомами водорода метильных групп молекул DMF или DMSO, длины контактов находятся в диапазоне 2.23–2.70 Å.

В работе [46] описан твердофазный синтез *трис*-хелатных комплексов цинка(II) и кадмия(II) $[\text{ML}_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. В качестве прекурсоров использовали N,N-диметилформамидные комплексы $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (M = Zn(II), Cd(II)). В результате механоактивации в течение 1 ч наблюдали полное замещение молекул DMF на молекулы азагетероциклических лигандов L (L = Bipy, Phen, BPA), процесс сопровождался образованием жидкой фазы и изменением окраски реакционной смеси. Полноту протекания реакции и состав об-

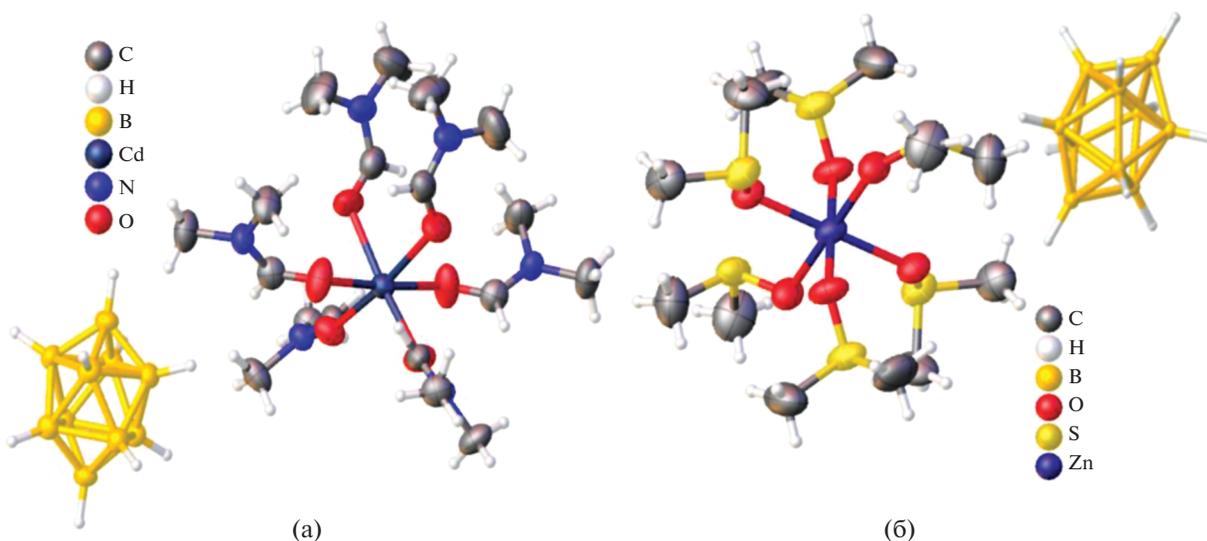


Рис. 37. Строение комплексов $[\text{Zn}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (а) и $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (б).

разующихся соединений оценивали на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Во всех полученных комплексах кластерный анион бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ выступает в роли противоиона.

Трис-хелатный комплекс $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [46] селективно образуется и в CH_3CN при взаимодействии декагидро-κлозо-декабората триэтил-аммония с нитратом цинка(II) и Bipy при соотношении $\text{Zn} : \text{Bipy} = 1 : 3$ независимо от соотношения исходных реагентов в CH_3CN при использовании в качестве прекурсора комплекса $[\text{Zn}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [21]. Монокристаллы комплекса $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (рис. 38) построены из комплексных катионов $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, которые расположены на поворотной оси третьего порядка. В окружение атома Zn(II) входят шесть атомов азота трех молекул бипиридила. Октаэдры атомов металлов немного искажены. Длины связей Zn1-N1 и Zn1-N2 составляют 2.132(3) и 2.166(3) Å, углы N1Zn1N2 , N1Zn1N2^1 , N2Zn1N2^1 и N1Zn1N1^1 равны $76.08(11)^\circ$, $92.55(11)^\circ$, $94.65(9)^\circ$ и $97.63(11)^\circ$ соответственно. Атомы H анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты с атомами водорода СН-групп молекул Bipy, которые лежат в диапазоне 2.05–2.48 Å. Красные точки на поверхности графика d_{norm} указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 39).

Образование трис-хелатных комплексов $[\text{M}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cd}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$) [46] обнаружено при взаимодействии декабората триэтил-аммония с нитратом соответствующего металла и Phen в DMF. Искомые соединения образуются

селективно из реакционного раствора или в ходе фракционной кристаллизации в случае Cd(II) и Zn(II) соответственно.

Проведение вышеописанной реакции комплексообразования в присутствии BPA в CH_3CN привело к выделению в качестве второй фракции комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [46]. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. C2/c). В кристаллографической независимую часть элементарной ячейки входит один катион $[\text{Zn}(\text{BPA})_2\text{NO}_3]^+$, половина аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и молекула ацетонитрила. Атом Zn(II) находится в сильно искаженном тригонально-бипирамидальном окружении (рис. 40), если при-

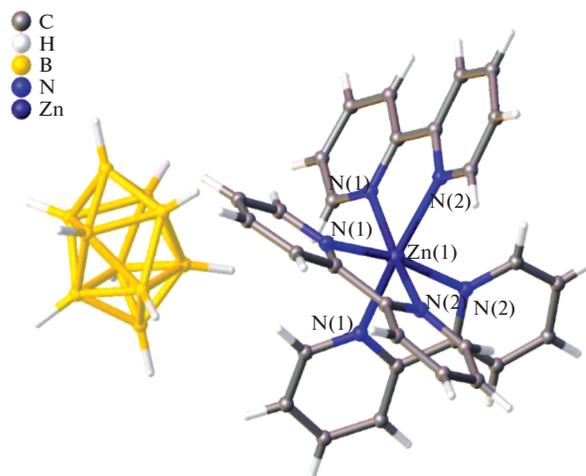


Рис. 38. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{Bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

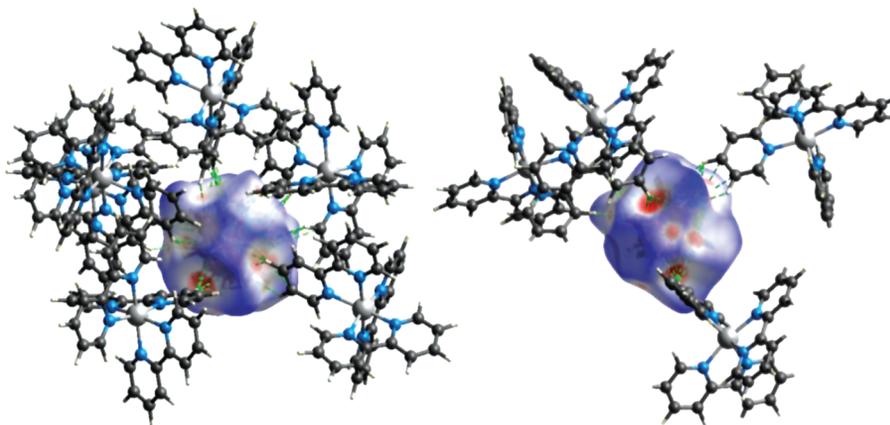


Рис. 39. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} для визуализации взаимодействий в соединении $[\text{Zn}(\text{Vipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия $\text{C}-\text{H}\dots\text{H}-\text{B}$.

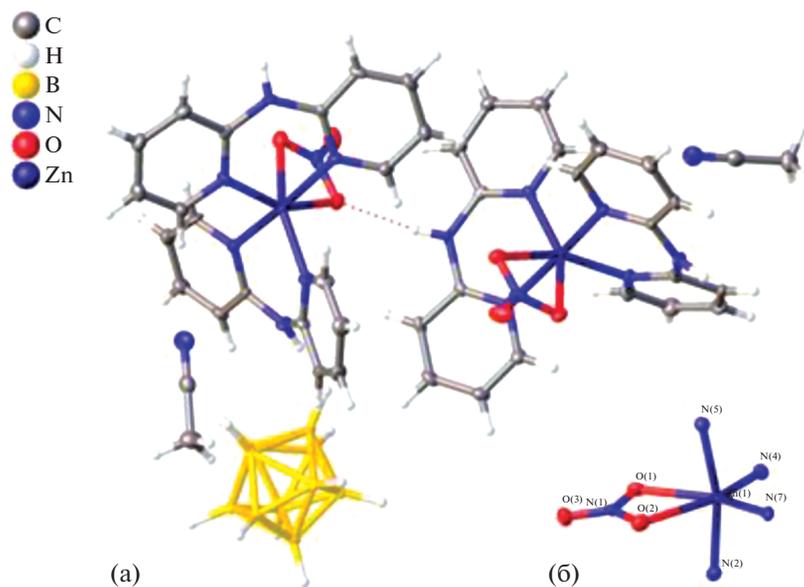


Рис. 40. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (а) и координационное окружение $\text{Zn}(\text{II})$ (б).

нять, что η^2 -координированный нитрат-ион занимает одно координационное место. Апикальные позиции при этом заняты двумя атомами N двух разных лигандов. Атомы H анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ образуют межмолекулярные контакты с атомами H CH -групп и одной из NH -групп катиона $[\text{Zn}(\text{BPA})_2\text{NO}_3]^+$, вторая аминогруппа образует слабую водородную связь с атомом кислорода соседнего катиона. Красные точки на поверхности графика d_{norm} указывают на межмолекулярные контакты с участием водородных связей (рис. 41).

В работе [47] описан биядерный комплекс $[\text{Cd}_2(o-1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$, полученный при взаимодействии раствора аквакомплекса

$\text{Cd}(\text{II})$ в DMF с раствором лиганда ДАБ (ДАБ – *орто*-фенилендиамин $1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$) в ацетонитриле при соотношении металл : анион : лиганд = 1 : 1 : 3. Методом РСА установлено, что монокристаллы данного соединения построены из димерных комплексных катионов $[\text{Cd}_2(o-1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4]^{4+}$ (рис. 42) и *клозо*-декаборатных анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, находящихся во внешней сфере и участвующих в специфических взаимодействиях $\text{N}-\text{H}\dots\text{B}$, $\text{N}-\text{H}\dots\text{H}-\text{B}$ с аминогруппами молекул ДАБ, а также в водородных связях $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$. Атом кадмия(II) находится в октаэдрическом окружении, сформированном четырьмя атомами азота трех молекул ДАБ и двумя атомами кислорода молекул диме-

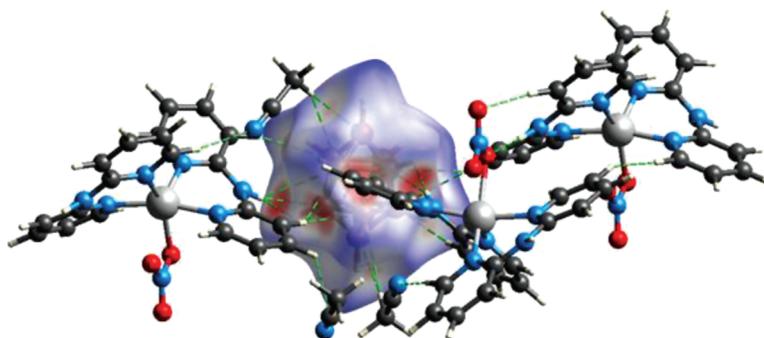


Рис. 41. Поверхность Хиршфельда, отображенная с помощью d_{norm} , для визуализации взаимодействий в соединении $[\text{Zn}(\text{BPA})_2(\text{NO}_3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Пунктирными линиями обозначены межмолекулярные взаимодействия C–H...H–B и N–H...N–B.

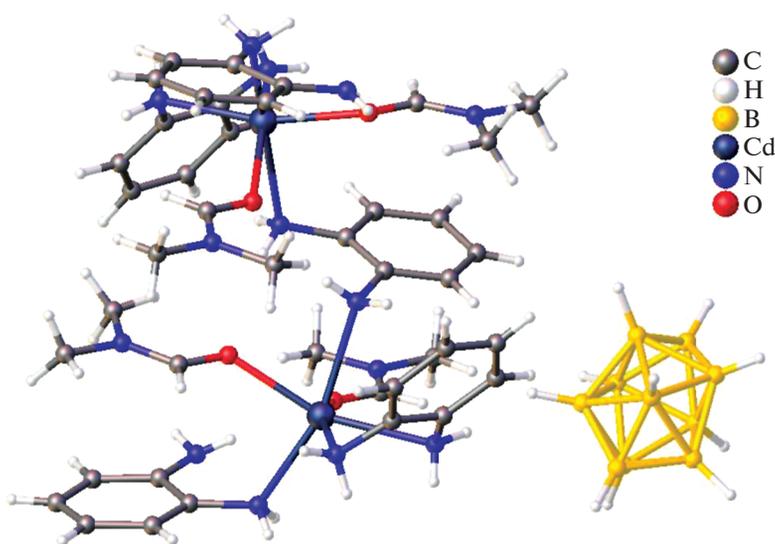


Рис. 42. Строение $[\text{Cd}_2(o\text{-}1,2\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_5(\text{DMF})_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$.

тилформамида. В данном комплексе три независимые молекулы диаминобензола $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$ выполняют три различные функции: одна связана с атомом $\text{Cd}(\text{II})$ монодентатно атомом $\text{N}(3)$, другая хелатирует его, образуя пятичленный хелатный цикл $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)\text{Cd}(1)$, а третья формирует две симметричные эквивалентные связи $\text{Cd}(1)–\text{N}(7)$, образуя димер и выполняя роль мостика между двумя атомами кадмия(II).

При создании веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, в работе [48] исследованы комплексы цинка(II) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и производными имидазола. В результате добавления 1-винилимидазола или 1-аллилимидазола к водному раствору додекагидро-клозо-додекабората натрия $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ с $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующего медленного упаривания из раствора CH_3CN при 2°C авторами выделены бесцветные кристаллы

комплексов $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ соответственно. Кристаллографический анализ комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ показал, что атом цинка(II) является симметрично шестикординированным, углы NZnN равны 90° . Расстояния $\text{Zn}–\text{N}$ составляют $2.181(12)–2.181(12)$ Å. Додекагидро-клозо-додекаборатный анион не координирован атомом металла и находится во внешней сфере комплексного соединения (рис. 43). Согласно данным ИК-спектроскопии и ESI-MS, в комплексе $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ координационное число цинка(II) равно 4, геометрия отличается от структуры комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Авторы объясняют подобное различие между комплексами разной длиной алкильной цепи органического лиганда, входящего в состав комплексных соединений.

Аналогичная геометрия цинка(II) с КЧ = 4 встречается в работе [49], где описано строение

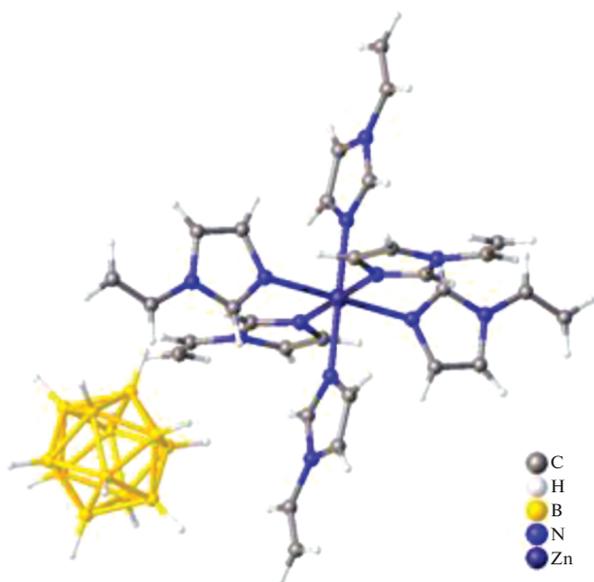


Рис. 43. Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2)_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$, кристаллическая структура которого состоит из тетраамминцинковых катионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионов $[\text{B}_8\text{H}_8]^{2-}$ (рис. 44). Расстояние Zn–N составляет 2.05(1) Å.

В работе [50] описаны карборановые соли $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]^+$, где $\text{Hrz}'\text{Bu} = 5$ -трет-бутилпиразол. Авторы отмечают, что подобные соединения дополняют ряд известных чашеобразных акцепторов для трехмерных кластеров и могут быть полезны для целей инженерии кристаллов. Данные соединения получены при добавлении к раствору ZnCl_2 с $\text{Hrz}'\text{Bu}$ в метаноле раствора предварительно полученной соли соответствующего производного карборана в том же растворителе. Согласно РСА, катионы в $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3]\text{An}$ ($\text{An} = [\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ или $[1\text{-Ph-квозо-1-СВ}_9\text{H}_9]^-$) в кристалле объединяются за счет водородных

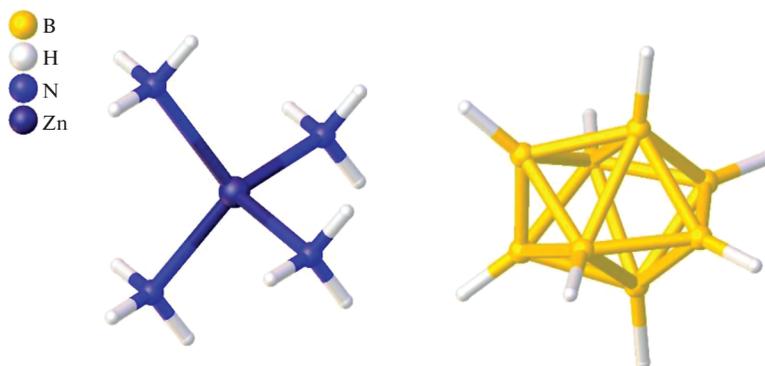


Рис. 44. Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{B}_8\text{H}_8]$.

связей в димеры, имеющие чашеобразную полость, в которую могут упаковываться карборановые анионы. В комплексе $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3][1\text{-Ph-квозо-1-СВ}_9\text{H}_9]$ N–H-группы пиразольного лиганда находятся в тесном контакте с B–H-группой *квозо*-аниона (рис. 45). Катионы в $[\text{ZnCl}(\text{Hrz}'\text{Bu})_3][6,7,8,9,10\text{-Br}_5\text{-квозо-1-СВ}_9\text{H}_5]$ связаны друг с другом водородными связями в одномерный полимер. Молекула воды связывает третий катион с атомом брома Br(41) при атоме B(10) кластерного аниона бора (рис. 46).

2D координационный полимер $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образованный в результате взаимодействия $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ и *трис*(4-пиридилметиламино)циклотригваяцилена (L) в присутствии *о*-карборана, и трехъядерный комплекс Cd(II), полученный из раствора в отсутствие объемного карборана, описаны в работе [51]. В полимерном комплексе атом Cd(II) координирует два ацетатных иона и три пиридилные группы трех отдельных лигандов L (рис. 47). *о*-Карборан находится внутри полости лиганда L. Каждая пиридилная группа лиганда L связывает ионы Cd(II), эквивалентные, разной симметрии, следовательно, лиганд является 3-связывающим. Соответственно, Cd(II) также является 3-связывающим и комплекс распространяется в виде 3-связанного 2D координационного полимера, в котором двумерные координационные сетки объединены между собой водородными связями $\text{O}_{\text{ацетат}} \cdots (\text{H}_2\text{O}) \cdots (\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{O}_{\text{ацетат}}$.

Авторы [51] сообщают, что проведение аналогичной реакции комплексообразования в отсутствие *о*-карборана приводит к получению трехъядерного комплекса $[\text{Cd}_3(\text{L})(\text{OAc})_6]$, предполагаемая структура которого установлена с помощью ПМР-спектроскопии и электроспрей-масс-спектрометрии (ES-MS). Анализ литературных источников показал, что комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с карборанами и их производными имеют широкое практическое значение, например, для создания координационных

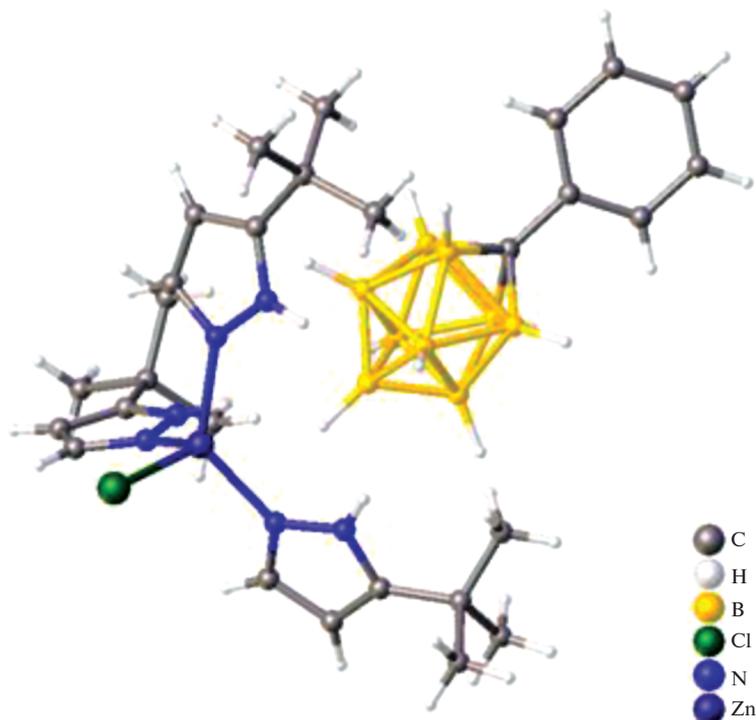


Рис. 45. Структура комплекса $[\text{ZnCl}(\text{Hpz}^t\text{Bu})_3][1\text{-Ph-}\kappa\text{lozo-1-CB}_9\text{H}_9]$.

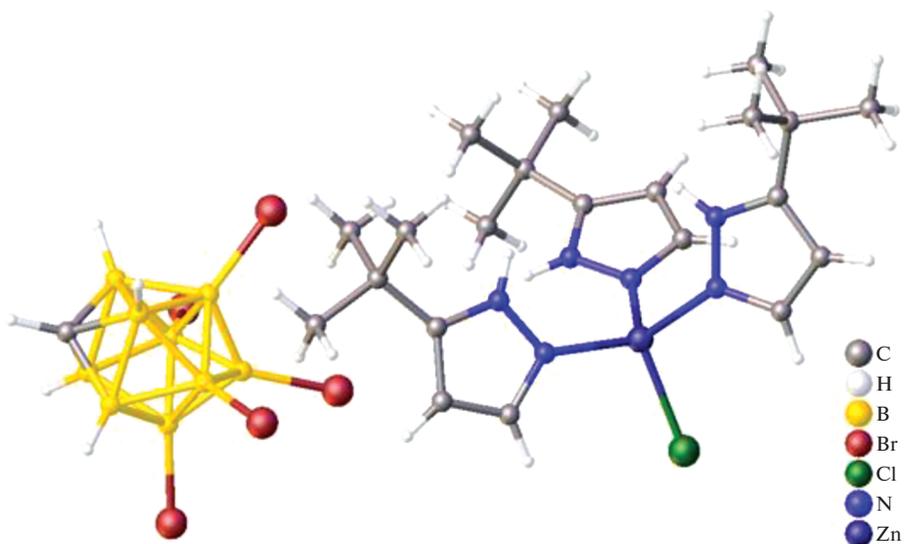


Рис. 46. Структура комплекса $[\text{ZnCl}(\text{Hpz}^t\text{Bu})_3][6,7,8,9,10\text{-Br}_5\text{-}\kappa\text{lozo-1-CB}_9\text{H}_5]$.

полимеров с заданным набором физико-химических свойств, которые являются перспективными материалами для технологического и биомедицинского применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Клозо-бороводородные анионы $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$, их замещенные производные и аналоги (металлобора-

ны, металакарбораны) являются уникальным классом полидентатных лигандов в координационной химии. Благодаря высокой кинетической и термической устойчивости они весьма перспективны для использования в синтетической координационной химии.

В настоящее время актуально получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональ-

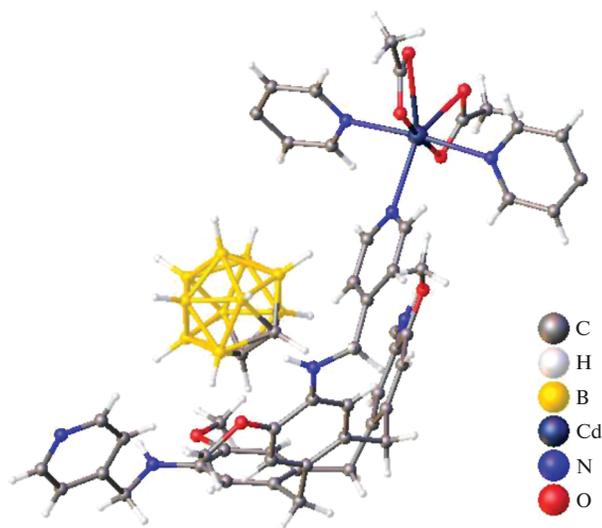


Рис. 47. Структура комплекса $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})_2(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ными свойствами, поэтому на сегодняшний день химия кластерных анионов бора направлена на практическое применение. Использование сочетанных свойств металлов-комплексобразователей и кластерных анионов бора позволяет получать широкий спектр соединений, имеющих разнообразное практическое применение: от потребностей медицины до спейсеров в химии высокопористых координационных полимеров. Так, для создания веществ, применяемых в качестве ракетного топлива и присадок, обладающих высокой плотностью и температурой разложения, предложены комплексы цинка(II) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и производными имидазола. Комплексные соединения цинка(II) и кадмия(II) с карборанами и их производными имеют широкое практическое значение для создания координационных полимеров с заданным набором физико-химических свойств, которые являются перспективными материалами для технологического и биомедицинского применения. В последнее время карборанилзамещенные порфирины рассматриваются в качестве перспективных агентов для бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

В настоящей работе проанализированы особенности строения комплексов цинка(II) и кадмия(II) с кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$), их замещенными производными и аналогами (металлобораны, металакарбораны), рассмотрено влияние условий реакций на состав и строение конечных продуктов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.Т., Ионоу С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука, 2009. 488 с.
2. Sivaev I.B. // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
3. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
4. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679.
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
5. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60.
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
6. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
7. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
8. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
9. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
10. Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 5. P. 297.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050024>
11. Greenwood N.N. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 15.
<https://doi.org/10.1039/J19680000015>
12. Greenwood N.N., Travers N.F. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 880.
<https://doi.org/10.1039/J19670000880>
13. Greenwood N.N., McGinnety J.A., Owen J.D. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 809.
<https://doi.org/10.1039/J19710000809>
14. Greenwood N.N., McGinnety J.A., Owen J.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 989.
<https://doi.org/10.1039/DT9720000989>
15. Littger R., English U., Spencer J.T. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 6434.
<https://doi.org/10.1021/ic970190n>
16. Lee J.-D., Han W.-S., Kim T.-J. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1018.
<https://doi.org/10.1039/C0CC03787G>

17. Kirchmann M., Eichele K., Wesemann L. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 5988.
<https://doi.org/10.1021/ic800357z>
18. Gädt T., Wesemann L. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 2474.
<https://doi.org/10.1021/om061042k>
19. Dontha R., Zhu T.-Ch., Shen Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 19007.
<https://doi.org/10.1002/anie.201910568>
20. Schaper T., Preetz W. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 363.
<https://doi.org/10.1021/ic971039g>
21. Korolenko S.E., Kubasov S.E., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 520. P. 120315.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120315>
22. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // Polyhedron. 2021. V. 194. P. 114902.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902>
23. Wehmschulte R.J., Wojtas L. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 11300.
<https://doi.org/10.1021/ic201921d>
24. Ligo Y., Xin W., Yongsheng N. et al. // Z. Kristallogr. NCS. 2019. V. 234. P. 295.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2018-0353>
25. Goeta A.E., Howard J.A.K., Hughes A.K. et al. // Chem. Commun. 1998. P. 1713.
<https://doi.org/10.1039/A804305A>
26. Prokhorov A.M., Slepukhin P.A., Rusinov V.L. et al. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 3785.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.04.008>
27. Xin W., Ligo Y., Qianqian G., Yuqiang D. // Z. Kristallogr. NCS. 2016. Open Access.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2016-0155>
28. Rodriguez-Hermida S., Tsang M.Y., Vignatti C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/anie.201609295>
29. Boldog I., Bereciartua P.J., Bulánek R. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2036.
<https://doi.org/10.1039/C5CE02501J>
30. Farha K.O., Spokoyny A.M., Mulfort K.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 12680.
<https://doi.org/10.1021/ja076167a>
31. Tsang M.Y., Rodriguez-Hermida S., Stylianou K.C. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 846.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01682>
32. Spokoyny A.M., Farha K.O., Mulfort K.L. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 364. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.08.007>
33. Surikova M.A., Baryshnikova E.A., Bekasova N.I. et al. // Polymer Science, Ser. C. 2009. V. 51. P. 74.
<https://doi.org/10.1134/S1811238209010123>
34. Oleshkevich E., Romero I., Teixidor F., Viñas C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 14785.
<https://doi.org/10.1039/C8DT03264E>
35. Dou J., Zhang D., Li D., Wang D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 53.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600679>
36. Vicente M.G.H., Nurco D.J., Shetty Sh.J. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 483.
<https://doi.org/10.1039/B100231G>
37. Vicente M.G.H., Nurco D.J., Shetty Sh.J. // J. Photochem. Photobiol., B. 2002. V. 68. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(02\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(02)00383-4)
38. Vicente M.G.H., Wickramasinghe A., Nurco D.J. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2003. V. 11. P. 3101.
[https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(03\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(03)00240-2)
39. Clark J.C., Fronczek Fr.R., Vicente M.G.H. // Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 2365.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.02.077>
40. Wang J.-Q., Ren Ch.-X., Weng L.-H. et al. // Chem. Commun. 2006. P. 162.
<https://doi.org/10.1039/B512416F>
41. Berksun E., Atsay A., Özçeşmeci I. et al. // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 200.
<https://doi.org/10.1039/C7QI00608J>
42. Zimmermann L.W., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 558.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1634>
43. Tiritiris I., Schield T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1593.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200500093>
44. Nguyen Duc Van // New salt-like dodecahydro-closedodecaborates and efforts for the partial hydroxylation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anions. Institut für anorganische Chemie der Universität, Stuttgart, 2009.
45. Короленко С.Е., Гоева Л.В., Кубасов А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 778. [Korolenko S.E., Goeva L.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 846.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060091>
46. Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1543. [Malinina E.A., Korolenko S.E., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1552.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120140>
47. Малинина Е.А., Дроздова В.В., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. С. 922. [Malinina E.A., Drozdova V.V., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 854.
<https://doi.org/10.1134/S003602360706006X>
48. Zhang Z., Zhang Y., Li Zh. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 8. P. 981.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
49. Guggenberger L.J. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2771.
<https://doi.org/10.1021/ic50082a046>
50. Renard S.L., Franken A., Kilner C.A. et al. // New J. Chem. 2002. V. 26. P. 1634.
<https://doi.org/10.1039/B207966F>
51. Carruthers Ch., Fisher J., Harding L.P., Hardie M.J. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 355.
<https://doi.org/10.1039/B914285A>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.73:546.48:547-386

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ Cd(II)
И ОКТАФТОРБИФЕНИЛ-4,4'-ДИКАРБОКСИЛАТА

© 2021 г. В. С. Гусаров^а, А. М. Чеплакова^б, Д. Г. Самсоненко^б, А. С. Виноградов^с, В. П. Федин^{б, *}

^аНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^сНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Изучено взаимодействие эквимольных количеств Cd(OH)₂ и октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты H₂oFBPDC при нагревании в метаноле при 40 и 70°C. Получены и охарактеризованы методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа два новых металл-органических координационных полимера: цепочечный [Cd₃(CH₃OH)₁₀(oFBPDC)₃] · 2CH₃OH и слоистый [Cd(CH₃OH)₃(oFBPDC)]. Показано, что повышение температуры синтеза приводит к образованию координационного полимера большей размерности, содержащего меньшее количество гостевых и координированных молекул растворителя.

Ключевые слова: комплексы кадмия, металл-органический координационный полимер, октафторбифенил-4,4'-дикарбоновая кислота, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044457X21090038

ВВЕДЕНИЕ

Интерес химиков к координационным соединениям с фторированными органическими лигандами вызван рядом свойств, возникающих из-за наличия атомов фтора. Атомы фтора – самого электроотрицательного элемента – способствуют перераспределению электронной плотности, приводящему к изменениям нековалентных внутри- [1] и межмолекулярных взаимодействий [2]. Использование фторированных производных позволяет получать люминесцирующие комплексы металлов с улучшенными фотофизическими характеристиками по сравнению с их нефторированными производными [3, 4]. Комплексы лантаноидов с тетрафтортерефталат-анионом также проявляют высокие характеристики фотолюминесценции [5–8]. Использование политопных органических лигандов позволяет получать координационные соединения полимерного строения, содержащие гостевые молекулы растворителя, удаление которых приводит к пористому материалу. Наличие атомов фтора в органическом лиганде может способствовать повышению стабильности пористого материала, увеличению его гидрофобности и адсорб-

ционной емкости по отношению к таким газам, как H₂ и CO₂. Это показано на примере серии металл-органических координационных полимеров на основе никеля(II), 2,4,6-трис-(4-пиридил)-1,3,5-триазина и анионов фторзамещенной фталевой кислоты [9]. Другие примеры подробно рассмотрены в обзорах [10, 11]. Ожидается, что использование вместо тетрафтортерефталатного лиганда более “длинного”, линейного и геометрически жесткого лиганда октафторбифенил-4,4'-дикарбоксилата позволит получить перманентно пористые координационные полимеры с уникальными адсорбционными свойствами. Так, металл-органические координационные полимеры MOFF-1 и MOFF-2 на основе меди(II) и анионов октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты oFBPDC²⁻ обладают перманентной пористостью и проявляют гидрофобные свойства [12]. Координационные возможности аниона oFBPDC²⁻ были также исследованы на примере реакции H₂oFBPDC и источника цинка(II) в различных растворителях [13–16]. Была получена серия комплексов различного строения, в том числе имеющих полимерное строение. Аналог MOFF-2 – [Zn₂(dabco)(oFBPDC)₂] (dabco = 1,4-диазабипиридин)

цикло[2.2.2]октан) – является перманентно пористым и проявляет селективность адсорбции в бинарных газовых смесях CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 , бензол/циклогексан [13].

В настоящей работе нами предприняты попытки синтеза новых комплексов oFBPDC^{2-} с электронным аналогом цинка(II), а именно – кадмием(II). Нами получены и структурно исследованы монокристаллы двух новых металл-органических координационных полимеров, содержащих кадмий(II) и анионы oFBPDC^{2-} : цепочечный $[\text{Cd}_3(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{oFBPDC})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (I) и слоистый $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реактивы и растворители без дополнительной очистки: тетрагидрат нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “ч. д. а.”, гидроксид натрия “ч. д. а.”, метанол “х. ч.”. Октафторбифенил-4,4'-дикарбоновая кислота была синтезирована по опубликованной ранее методике [14]. Для получения координационных полимеров использовали свежеприготовленный гидроксид кадмия, который получали при добавлении 1.5 мл насыщенного раствора гидроксида натрия к раствору 1.3 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в минимальном количестве воды. Осадок тщательно промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в токе воздуха. ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Порошковые дифрактограммы записывали на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.78897\text{ \AA}$, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$, SSD-детектор FD1001) в диапазоне углов 2θ от 3° до 40° (шаг 0.0143°). Перед измерением образцы I и II наносили на кювету без дополнительного растирания.

Получение монокристаллов $[\text{Cd}_3(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{oFBPDC})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (I). В реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой объемом 4.5 мл помещали 4 мг $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (0.027 ммоль) и 10.5 мг октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (0.027 ммоль). Полученную смесь растворяли в 4.0 мл метанола и тщательно обрабатывали ультразвуком, после чего постепенно нагревали смесь при 40°C в течение 2 сут. При этом образовывались бесцветные кристаллы в форме тонких длинных прямоугольных пластинок. Состав и строение кристаллов I были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3624 (с.), 3530 (с., ш.), 2951 (сл.), 2840 (сл.), 1620 (с.), 1592 (с.), 1561 (с.), 1470 (с.), 1453 (с.), 1389 (с.), 1362 (с.), 1296 (сл.), 1264 (с.), 1087 (сл.), 1009 (с.), 977 (с.), 952 (с.),

834 (с.), 814 (сл.), 770 (с.), 720 (с.), 698 (с.), 659 (сл.), 511 (сл.), 449 (сл.), 405 (с.).

Получение монокристаллов $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$ (II). В реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой объемом 4.5 мл помещали 4 мг $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (0.027 ммоль) и 10.5 мг октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (0.027 ммоль). Полученную смесь растворяли в 1.5 мл метанола и обрабатывали ультразвуком до полного растворения, после чего смесь выдерживали при температуре 70°C в течение 2 сут. При этом образовывались бесцветные кристаллы II в форме крупных многоугольных призм. Состав и строение полученных кристаллов были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3493 (с., ш.), 2965 (сл.), 1618 (с.), 1591 (с.), 1559 (с.), 1470 (с.), 1453 (с.), 1388 (с.), 1361 (с.), 1296 (сл.), 1262 (сл.), 1006 (с.), 977 (с.), 953 (с.), 835 (с.), 815 (сл.), 786 (с.), 772 (с.), 723 (с.), 697 (с.), 663 (сл.), 506 (сл.), 451 (сл.), 404 (с.).

Рентгеноструктурный эксперимент. Дифракционные данные для монокристаллов соединений I и II получены при 150 K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.25°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [17]. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [18] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием программы SHELXL [19]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2072368, 2072369; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия синтеза металл-органических координационных полимеров (МОКП) с перфторированными карбоксилатами, в том числе с октафторбифенил-4,4'-дикарбоксилат-анионом, суммированы в нашем обзоре [20]. Наиболее часто используемым растворителем для синтеза МОКП с фторированными карбоксилатными лигандами являются спирты, в частности, метанол. С другой стороны, весьма эффективным для синтеза комплексов оказалось использование гидроксидов металлов [13, 14, 21] из-за более высокой кислотности перфторированных кислот по

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для монокристаллов I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{54}H_{48}Cd_3F_{24}O_{24}$	$C_{17}H_{12}CdF_8O_7$
M , г/моль	1874.12	592.67
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$I2/a$
a , Å	13.8415(7)	27.0010(10)
b , Å	15.8016(5)	7.7687(3)
c , Å	30.2850(13)	20.5627(8)
β , град	94.517(4)	101.736(4)
V , Å ³	6603.3(5)	4223.1(3)
Z	4	8
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.885	1.864
μ , мм ⁻¹	1.103	1.141
$F(000)$	3696	2320
Размер кристалла, мм	0.32 × 0.23 × 0.04	0.38 × 0.28 × 0.19
Область сканирования по θ , град	1.920–28.523	2.023–29.068
Диапазон индексов hkl	–17 < h < 16, –20 < k < 15, –37 < l < 40	–28 < h < 34, –8 < k < 10, –25 < l < 18
N_{hkl} измеренных/независимых	30 425/14407	11 107/4711
R_{int}	0.0288	0.0135
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	11089	4348
Добротность по F^2	0.998	1.041
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0929$	$R_1 = 0.0208$, $wR_2 = 0.0500$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0588$, $wR_2 = 0.0994$	$R_1 = 0.0234$, $wR_2 = 0.0510$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	2.435/–1.050	0.587/–0.417

сравнению с нефторированными производными. В связи с этими двумя обстоятельствами для получения новых МОКП кадмия(II) мы проводили реакции между его гидроксидом и перфторированной кислотой H_2O FBPDC в метаноле при различных режимах нагревания.

Монокристаллы металл-органического координационного полимера $[Cd_3(CH_3OH)_{10}(oFBPDC)_3] \cdot 2CH_3OH$ (I) были получены при выдерживании эквимольной смеси $Cd(OH)_2$ и H_2O FBPDC в метаноле при 40°C в течение 2 сут. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, МОКП I имеет цепочечное строение. В его кристаллической структуре присутствуют три независимых катиона Cd(II), находящихся в искаженном октаэдрическом окружении, и три аниона $oFBPDC^{2-}$. Катионы Cd1 и Cd2 координируют три атома O трех молекул метанола и три атома O карбоксилатных групп. Катион Cd3 окружен четырьмя атомами O четырех молекул метанола и

двумя атомами O карбоксилатных групп. Расстояния Cd–OCO составляют 2.223(2)–2.332(2) Å, Cd–O(H)CH₃ 2.279(3)–2.337(3) Å, валентные углы OCdO лежат в диапазоне 76.43(8)°–102.56(8)°. Катионы Cd1, Cd2 и Cd3 объединены двумя мостиковыми карбоксилатными группами, формируя трехъядерный фрагмент (рис. 1). Каждый анион $oFBPDC^{2-}$ выступает как мостиковый лиганд, связывая два или три катиона кадмия в соседних трехъядерных фрагментах. Один из трех дикарбоксилат-анионов связывает два катиона Cd1 за счет монодентатной координации карбоксилатных групп. Остальные два дикарбоксилат-аниона соединяют по три катиона кадмия за счет того, что одна карбоксилатная группа координирована монодентатно, а вторая – по мостиковому типу. Такое связывание формирует тройные цепи (“ленты”), причем все катионы Cd1 располагаются на одной стороне этой ленты (рис. 1). Ленты укладываются вдоль кристаллографической оси b ,

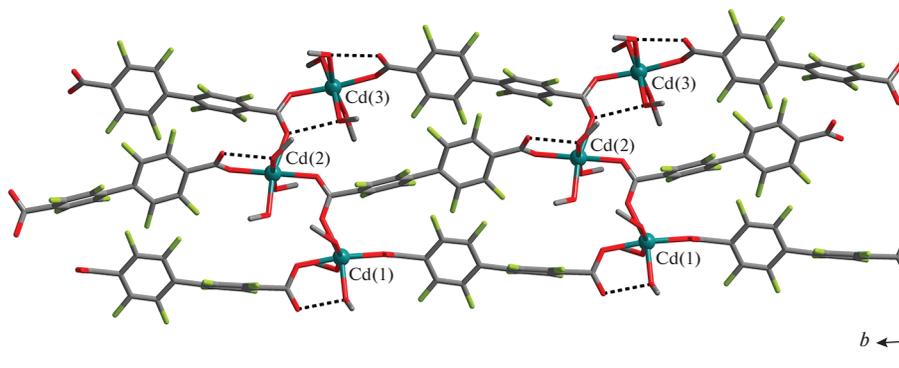


Рис. 1. Координационное окружение катионов Cd(II) в структуре I. Расстояния O...O, соответствующие водородным связям внутри “ленты”, показаны пунктирными линиями. Атомы водорода не показаны. Здесь и на следующих рисунках атомы кадмия изображены в виде шаров сине-зеленого цвета, атомы углерода показаны серым, кислорода – красным, фтора – зеленым цветом.

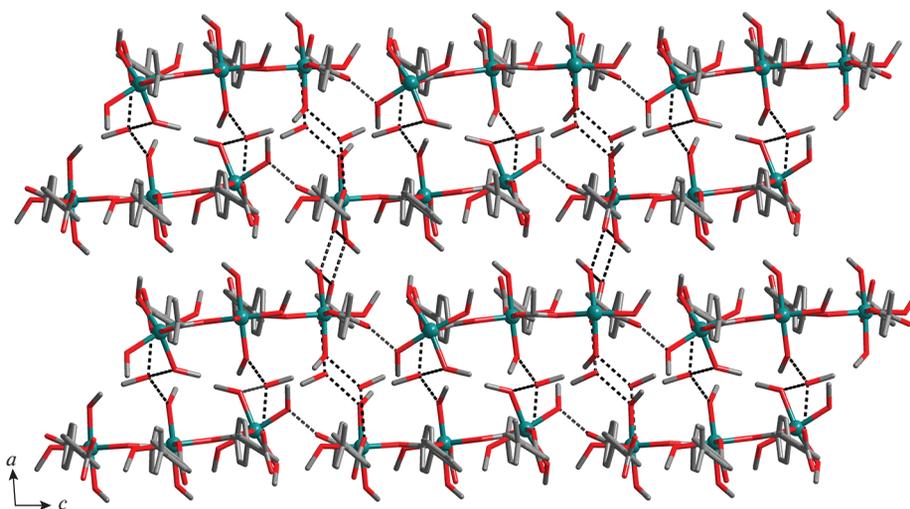


Рис. 2. Фрагмент упаковки полимерных цепей в структуре I (вид вдоль оси *b*). Водородные связи с участием молекул метанола, а также водородные связи, отвечающие за связывание полимерных цепей с образованием супрамолекулярного слоя, показаны пунктирной линией. Атомы фтора и водорода не показаны.

упаковываясь в слои, параллельные плоскости *bc*, между которыми располагаются сольватные молекулы метанола. Сольватные молекулы метанола удерживаются за счет водородных связей с атомами кислорода координированных молекул метанола и анионов oFBPDC^{2-} (рис. 2). Водородные связи наблюдаются также между атомами O координированного метанола и некоординированным атомом O аниона oFBPDC^{2-} как внутри одной ленты (рис. 1), так и между двумя соседними лентами, причем последние отвечают за формирование супрамолекулярного слоя (рис. 2). Расстояния O...O составляют 2.647–3.027 Å.

Монокристаллы металл-органического координационного полимера II были получены нагреванием эквимольной смеси $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и H_2oFBPDC в метаноле при 70°C в течение 2 сут.

В отличие от МОКП I, этот координационный полимер имеет слоистое строение (состав $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$) и не содержит сольватные молекулы растворителя. В его кристаллической структуре содержатся катионы кадмия только одного типа. Каждый катион Cd(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении из трех атомов кислорода карбоксилатных групп и трех атомов O координированных молекул метанола. Расстояния Cd–OCO составляют 2.2582(12)–2.3014(13) Å, Cd–O(H)CH₃ 2.2692(14)–2.3247(14) Å, валентные углы OCO лежат в диапазоне 84.63(5)°–108.43(5)°. Все лиганды oFBPDC^{2-} являются мостиковыми, в которых одна карбоксилатная группа связана монодентатно, а другая – по мостиковому типу, связывая два катиона Cd(II). Сочетание такого способа связывания

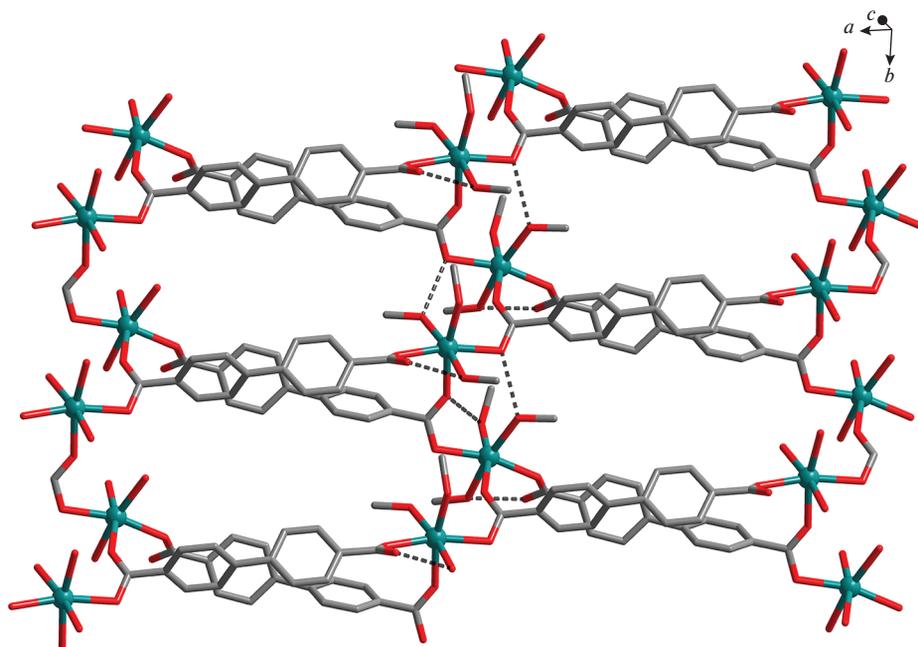


Рис. 3. Координационное окружение катионов Cd(II) в структуре II. Расстояния O...O, соответствующие водородным связям внутри полимерного слоя, показаны пунктирными линиями. Атомы водорода и фтора не показаны.

оFBPDC²⁻ и искаженного октаэдрического координационного окружения металла приводит к образованию полимерного слоя (рис. 3). Этот слой также можно представить как бесконечные кадмий-карбоксилатные цепи, которые соединены перфторированными бифенильными фрагментами. Внутри полимерного слоя наблюдаются водородные связи двух типов: между атомом O координированного метанола и координированным и свободным атомом O карбоксилатной группы лиганда оFBPDC²⁻ с расстояниями O...O 2.824 и 2.661 Å соответственно (рис. 3). Слои чередуются вдоль направления [10–1], образуя четырехслойную упаковку. Соседние слои связываются друг с другом посредством водородных связей между атомами O координированных молекул метанола и некоординированных атомов O лигандов оFBPDC²⁻, принадлежащих соседним слоям (рис. 4). Расстояние O...O составляет 2.680 Å. В кристаллической упаковке II отсутствуют сольватные молекулы метанола.

Интересно отметить, что соединение II является полным структурным аналогом ранее описанного цинкового комплекса [Zn(CH₃OH)₃(оFBPDC)] [13], который получали при взаимодействии свежеосажденного гидроксида цинка с H₂оFBPDC в метаноле в диапазоне температур 40–60°C, в то время как для I цинковый аналог не получен. Варьирование условий синтеза, а именно количества растворителя и/или температуры синтеза, приводит к получению смеси МОКП I и II, о чем можно судить по характерной форме образу-

ющихся кристаллов. Слоистый координационный полимер II в чистом виде образуется при более высокой температуре и меньшем количестве растворителя, чем цепочечный координационный полимер I. Подобное влияние температуры синтеза уже описано в литературе, в том числе на примере синтеза МОКП на основе кобальта(II) и анионов янтарной кислоты [22, 23], кадмия(II) и терефталат-анионов [24], магния(II) и 2,2'-бифенил-5,5'-дикарбоксилат-анионов [25]. Предполагается, что уменьшение координированных и сольватных молекул растворителя при повышении температуры реакции и, как следствие, увеличение размерности координационного полимера обусловлены увеличением энтропии при переходе молекул растворителя из связанного состояния в раствор.

МОКП I и II были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплексов содержатся характерные полосы. Широкая полоса в области 3600–3500 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям O–H-групп координированных и сольватных молекул метанола в составе МОКП. В спектрах обоих соединений присутствуют полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатной группы (~1620–1362 см⁻¹). Интенсивная полоса около ~1000 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей C–F в составе мостикового лиганда оFBPDC²⁻.

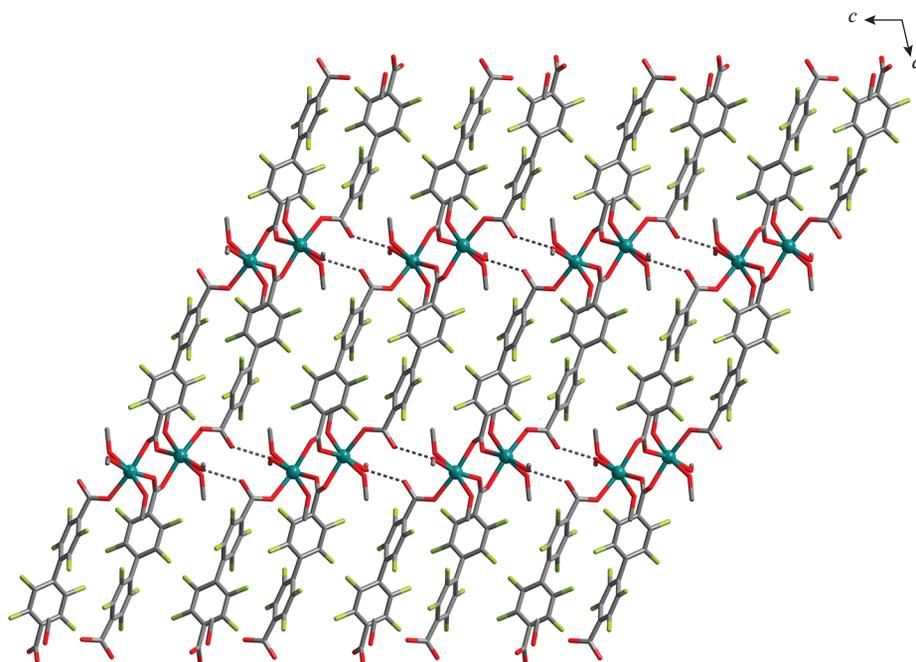


Рис. 4. Фрагмент упаковки полимерных слоев в структуре II (вид вдоль оси *b*). Водородные связи между атомами кислорода соседних полимерных слоев показаны пунктирной линией. Атомы водорода не показаны.

Важно отметить, что как и в случае описанного ранее МОКП $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$ [13], кристаллы I и II при извлечении из маточного раствора нестабильны и претерпевают быстрые изменения. Визуально кристаллы I (тонкие длинные прямоугольные пластинки) и II (крупные многоугольные призмы) на воздухе трескаются, становятся мутными и непрозрачными. Экспериментальные порошковые дифрактограммы доказывают быструю аморфизацию кристаллических образцов I и II в отсутствие маточного раствора. Причиной таких изменений может быть быстрая потеря координированных и сольватных молекул метанола.

Таким образом, в настоящей работе изучено взаимодействие эквимольных количеств $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и H_2oFBPDC в метаноле при 40 и 70°C. При выдерживании реакционной смеси при 40°C образуются монокристаллы цепочечного координационного полимера $[\text{Cd}_3(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{oFBPDC})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, а в случае выдерживания более концентрированной смеси при 70°C образуются монокристаллы слоистого координационного полимера $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$, не содержащего сольватных молекул метанола. Как правило, потенциально пористый МОКП является двух- или трехмерными и содержит большое количество гостевых молекул растворителя. На примере настоящего исследования показано, что повышение температуры синтеза влияет на размерность координационного полимера и количество госте-

вых молекул растворителя противоположным образом. Найденные условия синтеза МОКП I и II будут учтены при последующем поиске оптимальных условий синтеза проявляющих перманентную пористость МОКП на основе перфторированных ди(поли)карбоксилатных лигандов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-540004.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ponce-de-León J., Infante R., Pérez-Iglesias M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 22. P. 16599. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02513>
2. *Pilia L., Shuku Y., Dalgleish S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 918. P. 121277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121277>
3. *Zheng Y., Lin J., Liang Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 10. P. 2615. <https://doi.org/10.1039/B100558H>
4. *Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 17. P. 8437. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>

5. *Chen B., Yang Y., Zapata F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 22. P. 8882.
<https://doi.org/10.1021/ic060568u>
6. *Sobieray M., Gode J., Seidel C. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 13. P. 6249.
<https://doi.org/10.1039/C4DT03733B>
7. *Han Y., Yan P., Sun J. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 4642.
<https://doi.org/10.1039/c7dt00215g>
8. *Smith J.A., Singh-Wilmot M.A., Carter K.P. et al.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 28. P. 12317.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ02604B>
9. *Zhang D.-S., Chang Z., Li Y.-F. et al.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 3312.
<https://doi.org/10.1038/srep03312>
10. *Pachfule P., Banerjee R.* // *Metal-organic frameworks: fluorinated frameworks*, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., 2014. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2199>
11. *Noro S., Nakamura T.* // *Npg Asia Mater.* 2017. V. 9. P. E433.
<https://doi.org/10.1038/am.2017.165>
12. *Chen T.-H., Popov I., Zenasni O. et al.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 61. P. 6846.
<https://doi.org/10.1039/c3cc41564c>
13. *Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 3283.
<https://doi.org/10.1039/C7DT04566B>
14. *Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al.* // *CrystEngComm.* 2019. V. 21. № 15. P. 2524.
<https://doi.org/10.1039/C9CE00073A>
15. *Cheplakova A.M., Samsonenko D.G., Fedin V.P.* // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 12. P. 1965.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619120126> [*Чеплакова А.М., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.* // *Журн. структур. химии.* 2019. Т. 60. № 12. С. 2050.]
<https://doi.org/10.1134/S0022476619120126>
16. *Larionov S.V., Rakhmanova M.I., Glinskaya L.A. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. № 2. P. 261. [*Ларионов С.В., Рахманова М.И., Глинская Л.А. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 2. С. 265.]
<https://doi.org/10.1134/S0044460X1902015X>
<https://doi.org/10.1134/S1070363219020154>
17. *CrysAlisPro 1.171.40.84a.* Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław, Poland, 2020.
18. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Cheplakova A.M., Samsonenko D.G., Fedin V.P.* // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1081.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1515/pac-2019-1210>
21. *Larionov S.V., Myachina L.I., Sheludyakova L.A. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 7. P. 1617. [*Ларионов С.В., Мячина Л.И., Шелудякова Л.А. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2015. Т. 85. № 7. С. 1092.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363215070075>
22. *Forster P.M., Burbank A.R., Livage C. et al.* // *Chem. Commun.* 2004. № 4. P. 368.
<https://doi.org/10.1039/B311156C>
23. *Forster P.M., Stock N., Cheetham A.K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 46. P. 7608.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200501766>
24. *Burrows A.D., Cassar K., Düren T. et al.* // *Dalton Trans.* 2008. № 18. P. 2465.
<https://doi.org/10.1039/B718947H>
25. *Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. № 38. P. 6295.
<https://doi.org/10.1039/D0CE01045F>

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.7

ОСОБЕННОСТИ ФИКСАЦИИ АММИАКА ИОНАМИ МЕДИ(II),
НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ПИВАЛАТАХ

© 2021 г. С. Е. Нефедов^а, *, И. Л. Еременко^а

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

*e-mail: snef@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Установлено, что реакция аддукта $\text{Cu}_2(\text{OOCBu}^t)_4(\text{thf})_2$ и полиядерных пивалатов никеля(II) (получен из NiCl_2 , HOOCBu^t и KOH) и кобальта(II) (получен термоллизом ацетата Co(II) с избытком пивалиновой кислоты при 160°C) в ТГФ со значительным избытком раствора аммиака в воде при комнатной температуре приводит к образованию моноядерного молекулярного комплекса $\text{Cu}(\text{OOCBu}^t)_2(\text{NH}_3)_2$, ионного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OOCBu}^t)_2$ и необычного смешановалентного трехядерного комплекса $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OOCBu}^t)_2(\text{NH}_3)_2\}(\mu\text{-OH})\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\}_2(\text{OOCBu}^t)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Полученные соединения исследованы методами химического и рентгеноструктурного анализа, а также ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: аддукт пивалата меди, полиядерные пивалаты никеля и кобальта, смешановалентные комплексы, фиксация аммиака, синтез, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21090087

ВВЕДЕНИЕ

Основные положения координационной теории, которые легли в базовые принципы современной координационной химии, были сформулированы Альфредом Вернером при изучении химии комплексных соединений, в том числе комплексов кобальта с аммиаком [1]. Недавно, используя сохранившиеся в музее образцы комплексов, полученных А. Вернером, проф. Х. Берке (директор Института неорганической химии Цюрихского университета (UZH) с 1991 по 2012 гг., созданного на основе лаборатории А. Вернера) с соавторами установили их строение методом современного рентгеноструктурного анализа, подтвердив предположения, высказанные А. Вернером более века назад [2].

Известно, что аммиак, помимо его широкого использования в промышленности (при производстве азотных удобрений, энергоемких веществ и полимеров, азотной кислоты, соды, а также в качестве хладагента и др.), играет важнейшую роль в качестве источника азота для живых организмов, в том числе являясь конечным продуктом многих природных химических процессов, катализируемых активной частью металлоферментов, в частности, превращений атмосферного азота, мочевины и др. [3–7].

В отличие от триэтиламина, имеющего три донорных органических заместителя, двухэлектро-

нодонорный NH_3 является менее сильным и стерически нагруженным основанием Льюиса.

Ранее было показано, что в реакциях пивалатов $3d$ -металлов с Et_3N независимо от состава, строения и способа синтеза исходных соединений формируются биядерные тетрамолекулярные “комплексы-фонарики” $\text{M}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{NEt}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ [8], Cu [9], Ni [10], Co [11], Fe [12]), в которых триэтиламин располагается в аксиальной позиции, причем в молекулах отсутствуют такие лиганды, как вода, гидроксо- и оксомостики, а также координированная пивалиновая кислота, что делает их удобными объектами для изучения реакций депротонирования различных органических молекул в присутствии координированного амина как акцептора протонов. В таких димерах расстояние металл–металл существенным образом определяется природой $3d$ -металла.

В настоящей работе представлены результаты исследования реакций биядерного пивалата меди(II), а также полиядерных пивалатов никеля(II) и кобальта(II) с раствором аммиака в одинаковых условиях (ТГФ– H_2O , 22°C) и при близких концентрациях исходных соединений. В работе также рассмотрены данные рентгеноструктурного исследования монокристаллов конечных продуктов реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пивалаты меди(II), никеля(II) и кобальта(II) получали согласно методикам, приведенным в работах [13–15].

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 см⁻¹ методом НПВО на ИК-фурье-спектрометре Nexus фирмы NICOLET с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

Рентгеноструктурные исследования кристаллов 1–3 проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker SMART Apex II, оборудованном CCD-детектором (λMo, графитовый монохроматор, ω-сканирование).

Уточнение структур выполнено с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (PC-версия) [16–19].

В комплексе 2 неупорядоченные атомы O(4) и N(2) уточнены с кратностью 0.5.

Кристаллографические данные и детали уточнения приведены в табл. 1, основные геометрические параметры изученных комплексов – в табл. 2–4. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2074956–2074958).

Синтез комплексов

Синтез Cu(OOCBu^t)₂(NH₃)₂ (1). К раствору 2 г (2.9 ммоль) Cu₂(OOCBu^t)₄(thf)₂ в 15 мл ТГФ в течение 0.5 ч по каплям добавляли 5 мл 10%-ного раствора аммиака в воде (0.5 г, 29.4 ммоль) с 5 мл ТГФ. Полученный сине-фиолетовый раствор перемешивали 1 ч, концентрировали до объема ~10 мл, добавляли 3 мл гексана и выдерживали в холодильнике при температуре 5°C в течение суток. Образовавшиеся при этом синие монокристаллы использовали для РСА, выделяя непосредственно перед структурным экспериментом из маточного раствора. Комплекс 1 отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (2 × 5 мл) и сушили в токе аргона. Соединение медленно разлагается на воздухе. Выход 1.07 г (62%).

	C	H	N
Найдено, % (порошок):	40.14;	8.15;	9.48.
Для C ₁₀ H ₂₄ CuN ₂ O ₄			
вычислено, %:	40.06;	8.04;	9.34.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3385 ср., 3310 с., 3227 с., 3141 ср., 2955 ср., 2904 сл., 2293 сл., 1979 сл., 1652 сл.,

1614 ср., 1556 с., 1591 ср., 1538 с., 1480 ср., 1456 ср., 1370 ср., 1352 с., 1252 ср., 1219 с., 1094 сл., 1033 сл., 892 ср., 794 с., 724 сл., 674 ср., 615 с., 548 сл., 464 сл.

Синтез [Ni(NH₃)₆](OOCBu^t)₂ (2). К зеленому раствору полиядерного пивалата никеля(II) (получен из 2 г (8.4 ммоль) NiCl₂ · 6H₂O, 1.72 г (16.8 ммоль) HOOCBu^t, 0.94 г (1.68 ммоль) КОН в воде) в 15 мл ТГФ при перемешивании добавляли в течение 0.5 ч по каплям 5 мл 10%-ного раствора аммиака (0.5 г, 29.4 ммоль) в воде с 5 мл ТГФ. Полученный красно-фиолетовый раствор концентрировали до объема ~10 мл, добавляли 3 мл гексана и выдерживали в холодильнике при температуре 5°C в течение суток. Образовавшиеся при этом фиолетовые монокристаллы использовали для РСА, выделяя непосредственно перед структурным экспериментом из маточного раствора. Комплекс 2 отделяли от маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (2 × 5 мл) и сушили в токе аргона. Соединение медленно разлагается на воздухе. Выход 2 г (66%).

	C	H	N
Найдено, % (порошок):	33.02;	9.18;	23.45.
Для C ₁₀ H ₃₃ N ₆ NiO ₄			
вычислено, %:	33.35;	9.24;	23.34.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3130 с., 3109 с., 3037 ср., 2941 сл., 2873 с., 2728 сл., 2607 сл., 2006 сл., 1664 сл., 1588 ср., 1549 ср., 1480 ср., 1411 ср., 1368 сл., 1320 с., 1260 сл., 1090 с., 1033 с., 780 с., 742 с., 615 сл., 589 сл., 485 сл.

Синтез {Co^{II}(OOCBu^t)₂(NH₃)₂[(μ-OH)Co^{III}(NH₃)₅]₂}(OOCBu^t)₄(H₂O) (3). К фиолетовому раствору пивалата кобальта(II) (получен при сплавлении 2 г (9.4 ммоль) водного ацетата кобальта и избытка пивалиновой кислоты (4 г, 39.1 мм) при 160°C в течение 3 ч) в 15 мл ТГФ при перемешивании добавляли в течение 0.5 ч по каплям 5 мл 10%-ного раствора аммиака (0.5 г, 29.4 ммоль) в воде с 5 мл ТГФ. Полученный красно-фиолетовый раствор концентрировали до объема ~10 мл, добавляли 3 мл гексана и выдерживали в холодильнике при температуре 5°C в течение суток. Образовавшиеся при этом красно-фиолетовые монокристаллы использовали для РСА, выделяя непосредственно перед структурным экспериментом из маточного раствора декантацией, промывали последовательно холодным бензолом (5 мл), гексаном (2 × 5 мл) и сушили в токе аргона. Соединение медленно разлагается на воздухе. Выход 1.56 г (47%).

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур комплексов 1–3

Параметр	1	2	3
CCDC	2074956	2074958	2074957
Брутто-формула	$C_{10}H_{24}CuN_2O_4$	$C_{10}H_{33}N_6NiO_4$	$C_{30}H_{96}Co_3N_{12}O_{16}$
М. м.	299.85	360.13	1057.98
Цвет	Синий	Фиолетовый	Красно-фиолетовый
T , К	100(2)	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклиная	Орторомбическая	Моноклиная
Пр. гр.	$P2(1)/c$	$Pnma$	$P2(1)/c$
a , Å	12.2017(15)	23.1740(7)	13.6231(9)
b , Å	5.8149(7)	25.8022(8)	16.4040(11)
c , Å	10.2582(12)	6.1262(2)	11.8385(8)
α , град	90	90	90
β , град	105.361(5)	90	100.840(2)
γ , град	90	90	90
V , Å ³	701.83(15)	3663.1	2598.4(3)
Z	2	8	2
$d_{\text{расч}}$, мг/м ³	1.419	1.306	1.352
μ , мм ⁻¹	1.561	1.082	1.015
$F(000)$	318	1560	1138
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.22 × 0.20	0.24 × 0.22 × 0.20	0.22 × 0.20 × 0.18
θ -область сканирования, град	3.46–30.00	1.76–27.99	1.96–25.95
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17$, $-8 \leq k \leq 8$, $-14 \leq l \leq 13$	$-28 \leq h \leq 30$, $-34 \leq k \leq 34$, $-8 \leq l \leq 8$	$-16 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-14 \leq l \leq 13$
Число отражений	7561	38923	18938
Число независимых отражений	2038 [$R(\text{int}) = 0.0715$]	4493 [$R(\text{int}) = 0.0666$]	4586 [$R(\text{int}) = 0.0481$]
$GOOF$	1.035	1.076	1.074
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0429$, $wR2 = 0.0968$	$R1 = 0.0700$, $wR2 = 0.1795$	$R1 = 0.0687$, $wR2 = 0.1744$
R (по всем рефлексам)	$R1 = 0.0659$, $wR2 = 0.1041$	$R1 = 0.0812$, $wR2 = 0.1866$	$R1 = 0.0923$, $wR2 = 0.1860$
max/min пики электронной плотности, $e \text{ \AA}^{-3}$	1.346 и -0.558	1.451 и -0.844	1.152 и -2.026

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 1

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Cu(1)–O(1)	1.9693(17)	Cu(1)–O(1)#1	1.9693(17)
Cu(1)–N(1)#1	1.981(2)	Cu(1)–N(1)	1.981(2)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(1)Cu(1)O(1)#1	180.0	O(1)Cu(1)N(1)#1	90.55(9)
O(1)#1Cu(1)N(1)#1	89.45(9)	O(1)Cu(1)N(1)	89.45(9)
O(1)#1Cu(1)N(1)	90.55(9)	N(1)#1Cu(1)N(1)	180.00(12)
C(1)O(1)Cu(1)	107.42(14)		

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 2

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ni(1)–N(4)	2.057(4)	Ni(1)–N(2)#1	2.066(4)
Ni(1)–N(2)	2.066(4)	Ni(1)–N(1)	2.077(6)
Ni(1)–N(1)#1	2.077(6)	Ni(1)–N(3)	2.078(5)
Ni(1)–N(1A)#1	2.100(6)	Ni(1)–N(1A)	2.100(6)
Ni(2)–N(8)	2.083(4)	Ni(2)–N(7)	2.084(4)
Ni(2)–N(6)#1	2.089(4)	Ni(2)–N(6)	2.089(4)
Ni(2)–N(9)	2.096(5)	Ni(2)–N(5)	2.126(6)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(4)Ni(1)N(2)#1	87.55(15)	N(4)Ni(1)N(2)	87.55(15)
N(2)#1Ni(1)N(2)	92.4(4)	N(4)Ni(1)N(1)	90.26(18)
N(2)#1Ni(1)N(1)	78.9(3)	N(2)Ni(1)N(1)	171.1(3)
N(4)Ni(1)N(1)#1	90.26(18)	N(2)#1Ni(1)N(1)#1	171.1(3)
N(2)Ni(1)N(1)#1	78.9(3)	N(1)Ni(1)N(1)#1	109.7(4)
N(4)Ni(1)N(3)	179.49(17)	N(2)#1Ni(1)N(3)	92.09(16)
N(2)Ni(1)N(3)	92.09(16)	N(1)Ni(1)N(3)	90.03(18)
N(1)#1Ni(1)N(3)	90.03(18)	N(4)Ni(1)N(1A)#1	88.59(19)
N(2)#1Ni(1)N(1A)#1	168.1(3)	N(2)Ni(1)N(1A)#1	98.7(3)
N(1)Ni(1)N(1A)#1	89.8(3)	N(1)#1Ni(1)N(1A)#1	20.0(2)
N(3)Ni(1)N(1A)#1	91.8(2)	N(4)Ni(1)N(1A)	88.59(19)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 *x*, $-y + 1/2$, *z*.

	C	H	N
Найдено, % (порошок):	34.10;	9.48;	16.02.
Для C ₃₀ H ₉₆ Co ₃ N ₁₂ O ₁₆			
вычислено, %:	34.06;	9.15;	15.89.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3200 с., 3107 с., 3037 ср., 2989 сл., 2843 с., 2728 сл., 2606 сл., 2162 сл., 1999 сл., 1661 сл., 1594 ср., 1549 ср., 1483 ср., 1466 ср., 1369 сл., 1328 сл., 1306 с., 1267 сл., 1155 сл., 1028 с., 1009 с., 842 с., 777 с., 737 с., 661 сл., 538 сл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что медленное добавление (по каплям) раствора аммиака в воде к биядерному аддукту пивалата меди(II) Cu₂(OOCBu^t)₄(thf)₂ приводит к образованию синего мономерного комплекса Cu(OOCBu^t)₂(NH₃)₂ (**1**) с выходом 62%. По данным РСА соединения **1** (табл. 1, 2, рис. 1), в центросимметричной молекуле атом меди имеет типичное для Cu(II) плоскочватратное окружение из двух атомов азота, координированных молекул NH₃ (Cu(1)–N(1) 1.981(2) Å) и двух атомов кислорода пивалат-анионов (Cu(1)–O(1) 1.9693(17) Å). Оставшийся атом кислорода аниона

располагается на расстоянии 2.666(2) Å от атома металла и связан водородными связями (O(2)...N 2.910–3.245 Å) с аммиаком соседних молекул, формируя в итоге цепочку слоев линейных полимеров, в которых атомы металлов находятся на одной линии и расстояния между ними равны 5.815 Å, а расстояние между атомами металлов соседних слоев составляет 5.896 Å (рис. 2).

Необходимо отметить, что как длины связей в комплексе, так и особенности упаковки молекул в кристалле весьма типичны для известных плоскокватратных мономерных комплексов би- и полидентатных карбоксилатов меди с аммиаком Cu(NH₃)₂An₂ (An = OOCMe, Cu–N 1.977(1) Å, Cu–O 2.005(2) Å [20]; An = OOCMe, BF₄, полимер, Cu–N 1.977(4), 1.980(4) Å, Cu–O 1.987(3), 1.991(3) Å [21]; An = OOC(CH₂)₇Et, Cu–N 1.95(2), 2.06(2) Å, Cu–O 1.985(7), 1.980(7) Å [22]; An = бидентатный, *o*-фталат, полимер, Cu–N 1.992(6), 1.997(8) Å, Cu–O 1.988(5), 1.971(5) Å [23]; An = бидентатный, 2,3,5,6-тетраметилбензол-1,4-дикарбоксилат, полимер, Cu–N 1.971(2), 1.959(2) Å, Cu–O 1.998(1), 1.992(1) Å [24]; An = 1,2,4,5-тетракарбоксилатбензол, полимер, Cu–N 1.976(2), 1.999(2) Å, Cu–O 1.996(2), 1.992(1) Å [25]).

В итоге все комплексы независимо от дентатности и природы карбоксилат-анионов, содержащие, как и комплекс **1**, плоскокватратный коор-

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в комплексе 3

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Co(1)–O(1)#1	1.979(4)	Co(1)–O(1)	1.979(4)
Co(1)–O(2)	2.140(4)	Co(1)–O(2)#1	2.140(4)
Co(1)–N(6)	2.252(5)	Co(1)–N(6)#1	2.252(5)
Co(2)–O(1)	1.904(4)	Co(2)–N(4)	1.950(4)
Co(2)–N(2)	1.954(4)	Co(2)–N(1)	1.959(4)
Co(2)–N(5)	1.964(4)	Co(2)–N(3)	1.970(4)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
(1)#1Co(1)O(1)	179.998(1)	O(1)#1Co(1)O(2)	88.06(16)
O(1)Co(1)O(2)	91.94(16)	O(1)#1Co(1)O(2)#1	91.94(16)
O(1)Co(1)O(2)#1	88.07(16)	O(2)Co(1)O(2)#1	179.999(2)
O(1)#1Co(1)N(6)	91.07(15)	O(1)Co(1)N(6)	88.93(15)
O(2)Co(1)N(6)	90.24(16)	O(2)#1Co(1)N(6)	89.76(16)
O(1)#1Co(1)N(6)#1	88.93(15)	O(1)Co(1)N(6)#1	91.08(15)
O(2)Co(1)N(6)#1	89.76(16)	O(2)#1Co(1)N(6)#1	90.24(16)
N(6)Co(1)N(6)#1	179.998(1)	O(1)Co(2)N(4)	88.39(18)
O(1)Co(2)N(2)	90.18(18)	N(4)Co(2)N(2)	87.71(19)
O(1)Co(2)N(1)	89.15(18)	N(4)Co(2)N(1)	93.07(19)
N(2)Co(2)N(1)	178.95(19)	O(1)Co(2)N(5)	179.43(19)
N(4)Co(2)N(5)	91.77(19)	N(2)Co(2)N(5)	89.28(19)
N(1)Co(2)N(5)	91.38(19)	O(1)Co(2)N(3)	90.46(18)
N(4)Co(2)N(3)	178.63(19)	N(2)Co(2)N(3)	93.04(19)
N(1)Co(2)N(3)	86.16(19)	N(5)Co(2)N(3)	89.38(19)
Co(2)O(1)Co(1)	146.3(2)	C(1)O(2)Co(1)	128.8(3)

Симметрические преобразования, использованные для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

динационный узел $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{O}_2\}$, имеют близкую геометрию.

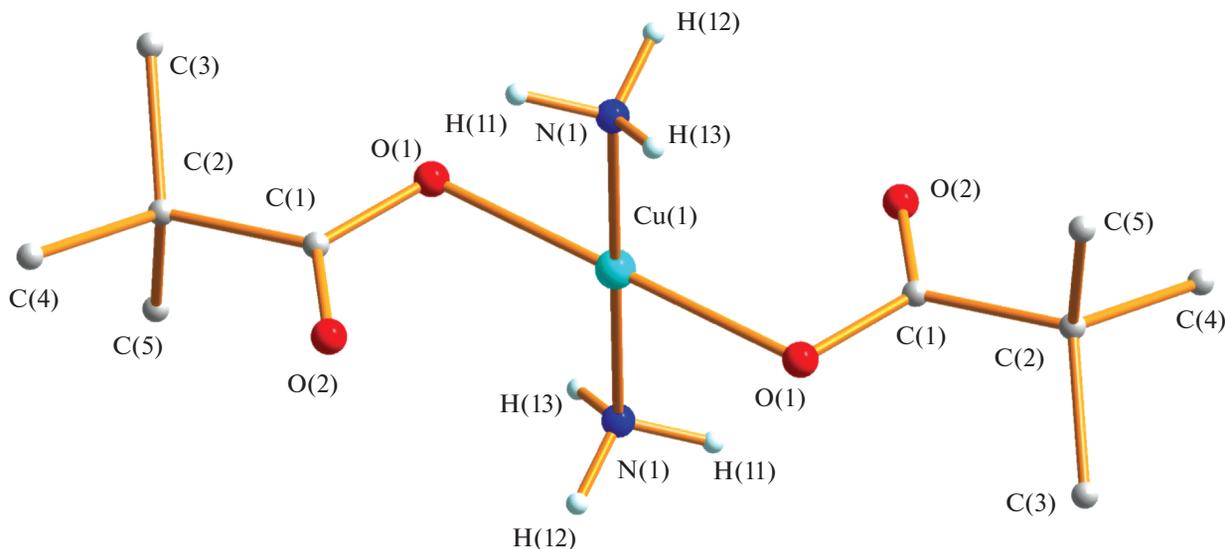
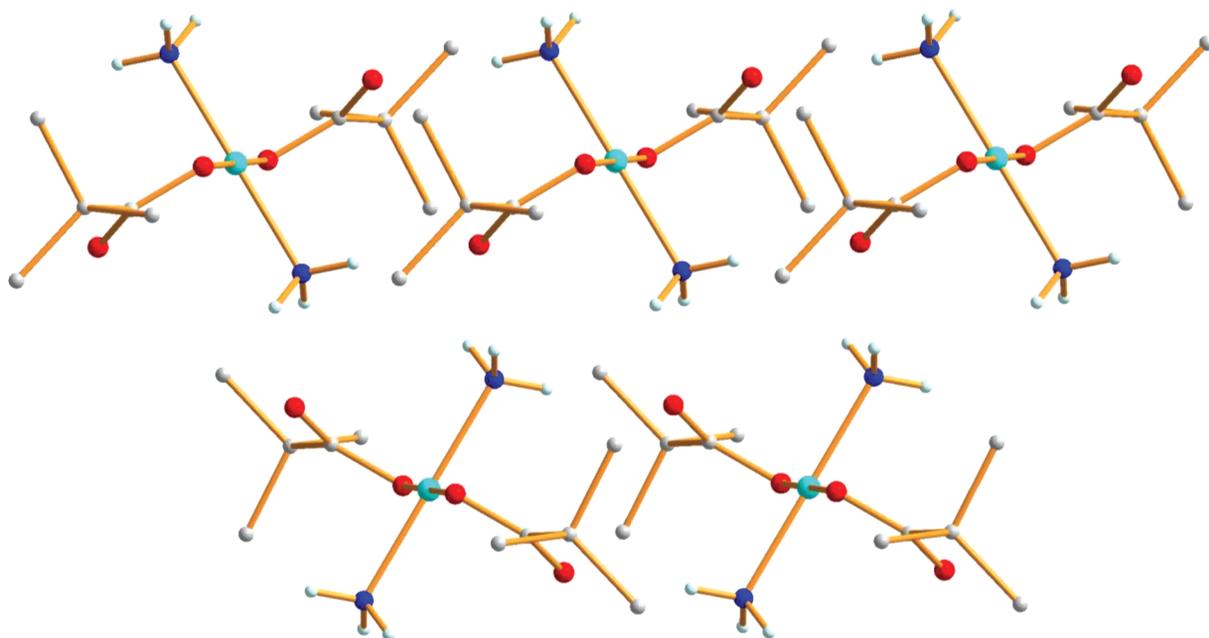
Кроме того, известны комплексы с плоским координационным узлом $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}\text{An}$ ($\text{An} =$ этоксиацетат, $\text{Cu}-\text{N}$ 2.048(4), 2.021(3) Å [25]; $\text{An} =$ 4-нитробензоат, $\text{Cu}-\text{N}$ 2.013(3), 2.032(3) Å [26]), а также получен необычный биядерный димер-фонарик с четырьмя индолкарбоксилатными мостиками, в котором аммиак находится в аксиальной позиции ($\text{Cu}-\text{N}$ 2.188(2) Å) [27].

Заметим, что большинство комплексов и полимеров было получено исходя из нитрата или водного ацетата меди в реакциях лигандного обмена с соответствующими карбоновыми кислотами и аммиачной водой в полярных растворителях [20–27].

Аналогичная реакция полиядерного пивалата никеля(II), растворенного в ТГФ, с раствором аммиака в воде приводит к образованию ионного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OOCBu}^t)_2$ (**2**) с выходом 66%. Хотя реакции карбоксилатов никеля с аммиаком не исследованы, реакция пивалата приводит к выходу анионов во внешнюю сферу, а атом ме-

талла оказывается связанным с шестью молекулами аммиака. В итоге, по данным PCA (табл. 1, 3, рис. 3), в двух независимых молекулах каждый атом металла находится в искаженном октаэдрическом окружении и длины связей $\text{Ni}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ составляют 2.057(4)–2.126(6) Å, что типично для октаэдрических комплексов $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}2\text{X}^-$ ($\text{X} =$ [2,2'-bipy-6,6'-CSO₃]²⁻, $\text{Ni}-\text{N}$ 2.1057(14)–2.1483(16) Å [28]; $\text{X} =$ [S(O)C=C(CN)]²⁻, $\text{Ni}-\text{N}$ 2.11(2)–2.17(2) Å [29]; $\text{X} =$ C₆₀²⁻, $\text{Ni}-\text{N}$ 2.115(3)–2.154 Å (**3**) [30]; $\text{X} =$ [1,1-динитроамино-5,5-битетразолат]²⁻, $\text{Ni}-\text{N}$ 2.098(4)–2.154(4) Å [31]). Необходимо отметить, что типичным способом получения таких соединений является взаимодействие нитрата или ацетата никеля с солями анионов с щелочными металлами и их последующая реакция с нашатырным спиртом или непосредственно с NH_3 .

В кристаллической ячейке комплекса **2** молекулы располагаются слоями с расстояниями $\text{Ni} \dots \text{Ni}$ 8.335 Å, а атомы кислорода карбоксилат-анионов образуют водородные связи с координиро-

Рис. 1. Структура комплекса **1**.Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул комплекса **1** в кристалле. Цвета атомов: медь – голубой, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

ванными молекулами NH_3 ($\text{O}\dots\text{N}$ 2.637–3.006 Å) (рис. 4).

Наконец, реакция фиолетового раствора полиядерного пивалата кобальта(II) в ТГФ с водным раствором аммиака приводит к образованию трехядерного красно-фиолетового смешановалентного комплекса $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OOCBu}^t)_2(\text{NH}_3)_2[\mu\text{-OH})\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]_2\}_4(\text{OOCBu}^t)_4(\text{H}_2\text{O})$ (**3**) с выходом 47%. Отметим, что ранее из раствора пивалата ко-

бальта в ТГФ были выделены монокристаллы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)(\text{thf})_4$, который, возможно, и вступает в реакцию с NH_3 [32]. В трехядерном комплексе **3**, по данным РСА (табл. 1, 3, рис. 5), центральный атом металла (позиция 0.5 1 0.5) со степенью окисления +2 связан с двумя анионами ($\text{Co}(1)\text{—O}(2)$ 2.140(4) Å) двумя координированными молекулами аммиака и имеет искаженное октаэдрическое окружение, дополненное атомами кислорода мостиковых гид-

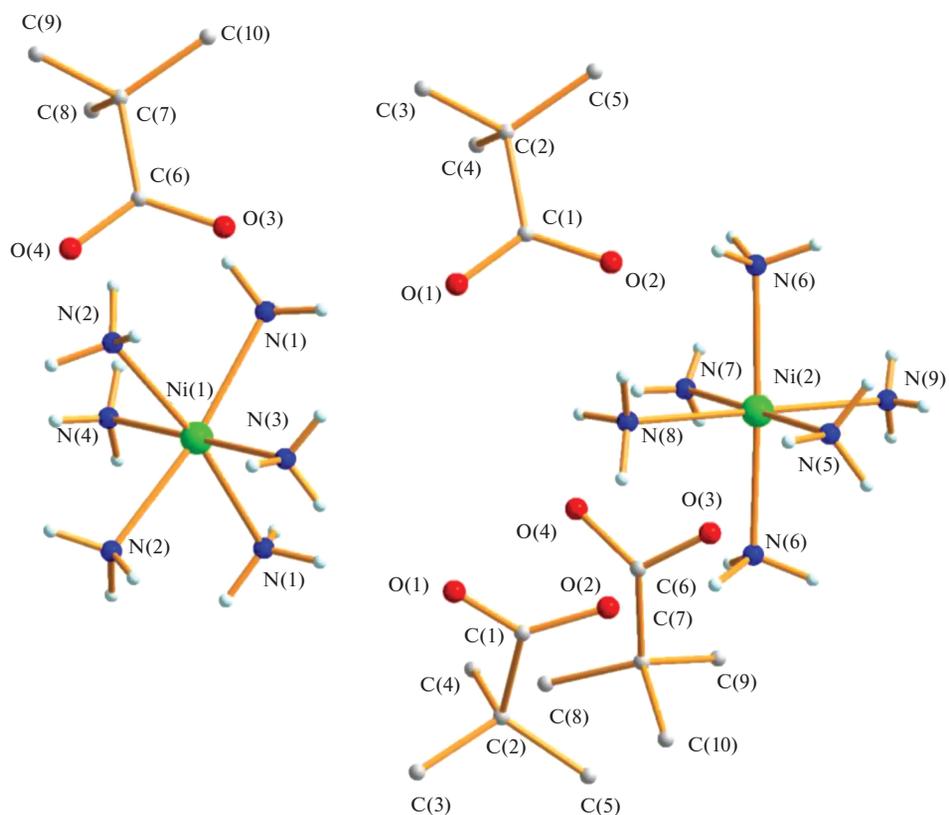


Рис. 3. Строение комплекса 2.

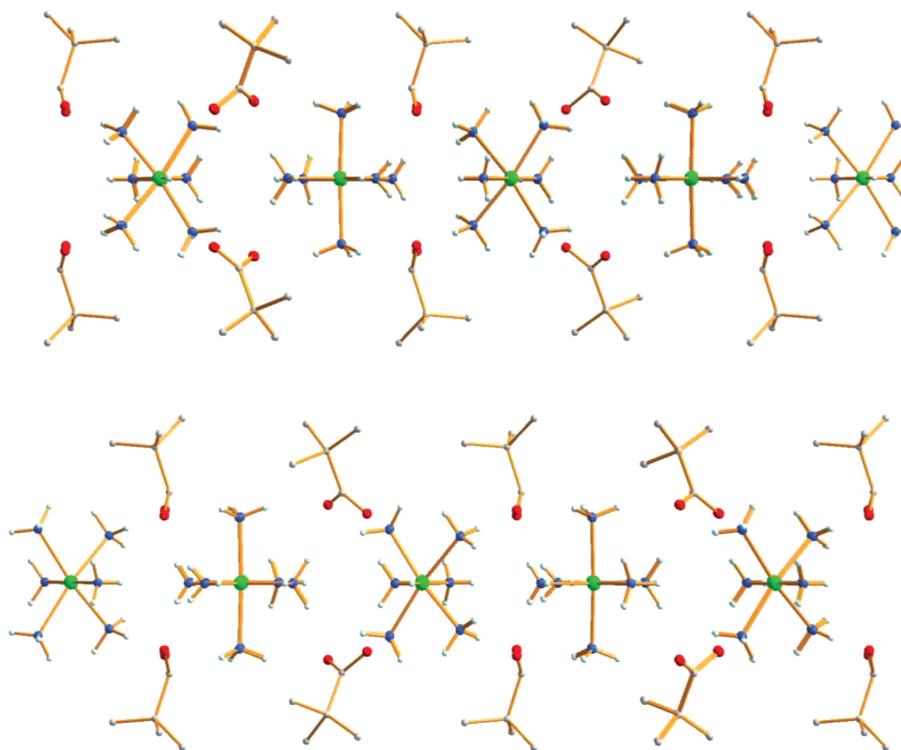


Рис. 4. Фрагмент упаковки молекул 2 в кристалле. Цвета атомов: никель – зеленый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

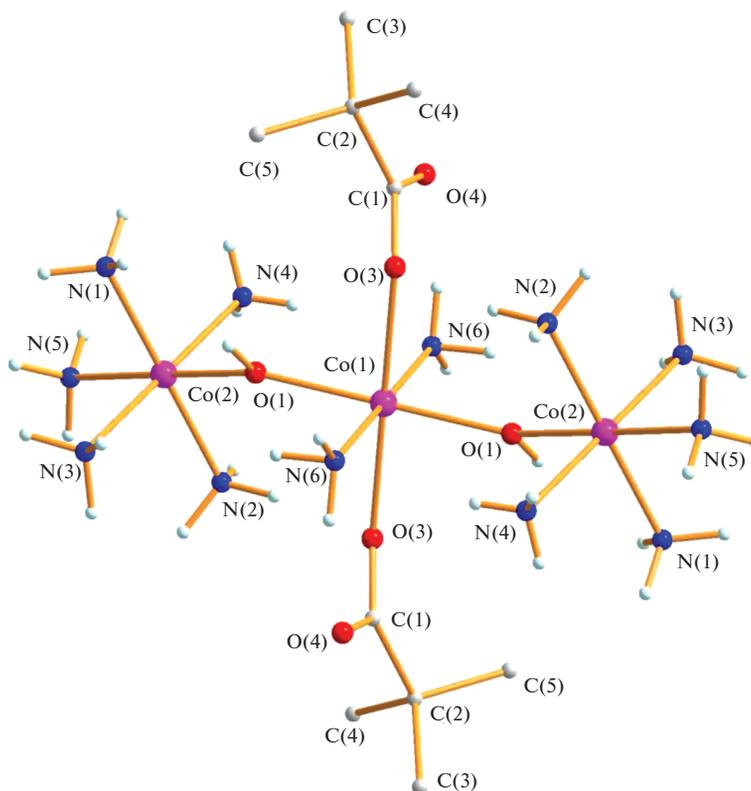


Рис. 5. Строение катиона $\{Co^{II}(OOCBu^t)_2(NH_3)_2[(\mu-OH)Co^{III}(NH_3)_5]_2\}^{4+}$.

роксильных групп, соединяющих его с двумя периферийными фрагментами $Co^{III}(NH_3)_5$ ($Co(1)\dots Co(2)$ 3.7162(8) Å). Заметим, что длины связей $Co^{II}-\mu-OH-Co^{III}$ ($Co(1)-O(1)$ 1.979(4) Å, $Co(2)-O(1)$ 1.904(4) Å) заметно различаются, что подтверждает увеличение кислотности Льюиса для периферийных атомов кобальта(III). Аналогичная тенденция сохраняется и для координированных молекул аммиака ($Co(2)-N$ 1.950(4)–1.970(4) Å), в отличие от длин связей $Co(1)-N(6)$ 2.252(5) Å. В кристаллической ячейке комплекса присутствуют четыре карбоксилат-аниона (рис. 6) и сольватная молекула воды, атомы кислорода которых образуют водородные связи с координированными молекулами NH_3 : $O(3)\dots O(8)$ 2.785 Å, $O(3)\dots N(5)$ 3.054 Å, $O(3)\dots N(6)$ 2.709 Å; $O(4)\dots N(1)$ 2.824 Å, $O(4)\dots N(4)$ 2.871 Å; $O(5)\dots O(8)$ 2.718 Å, $O(5)\dots N(2)$ 2.984 Å, $O(5)\dots N(4)$ 2.943 Å; $O(6)\dots O(1)$ 2.856 Å, $O(6)\dots N(3)$ 3.035 Å, $O(6)\dots N(6)$ 2.845 Å; $O(7)\dots N(1)$ 2.869 Å, $O(7)\dots N(3)$ 3.009 Å, $O(7)\dots N(5)$ 2.892 Å.

В настоящее время получены лишь биядерные гидроксокомплексы $[Co_2^{III}(\mu-OH)(\mu-X)(\mu-OOCR)(NH_3)_6]Q$ ($R = Me$, $X = OH$, $Q = 3Br^-$, $Co\dots Co$ 2.804(6) Å, $Co-N$ 1.941(6)–1.947(6) Å [33]; $R = Me$, $X = NH_2$, $Q = NH_4^+$, $4HSO_4^-$, $Co\dots Co$ 2.837(2) Å,

$Co-N$ 1.972(6)–1.985(6) Å [34]; $R = Me$, $X = OH$, $Q = 3NO_3^-$, $Co\dots Co$ 2.801(6) Å, $Co-N$ 1.933(7)–1.952(7) Å [2]; $R = Me$, $X = OOCMe$, $Q = 3NO_3^-$, $Co\dots Co$ 3.286(4) Å, $Co-N$ 1.935(5)–1.954(5) Å [2]; $R = C_4N_2H_4^+$, $X = OH$, $Q = 4ClO_4^-$, $Co\dots Co$ 2.794(8) Å, $Co-N$ 1.915(7)–1.936(6) Å [35].

Были предприняты попытки получения комплексов, содержащих аммиак и связанный с металлом карбоксилат-анион: синтезированы соединения $[Co^{III}(NH_3)_5(OOCMe)](Cl)(ClO_4)$ ($Co-N$ 1.975(7)–1.981(7) Å) [36] и $[Co^{III}(NH_3)_4(OOCMe)_2](ClO_4)$ ($Co-N$ 1.928(8)–1.964(8) Å) [37]. Отметим, что в представленных комплексах кобальта(III) длины связей металл–азот вполне соответствуют длинам связей в периферийных фрагментах комплекса 3.

Другим возможным способом введения карбоксилатов в координационную сферу аммиаков кобальта является реакция $Co(NH_3)_6Cl_3$ с $HOOC_6H_4COOK$ и $NaOOCPh$, однако она приводит лишь к частичной замене анионов хлора и карбоксилаты остаются внешнесферными при сохранении фрагмента $Co(NH_3)_6$ [38].

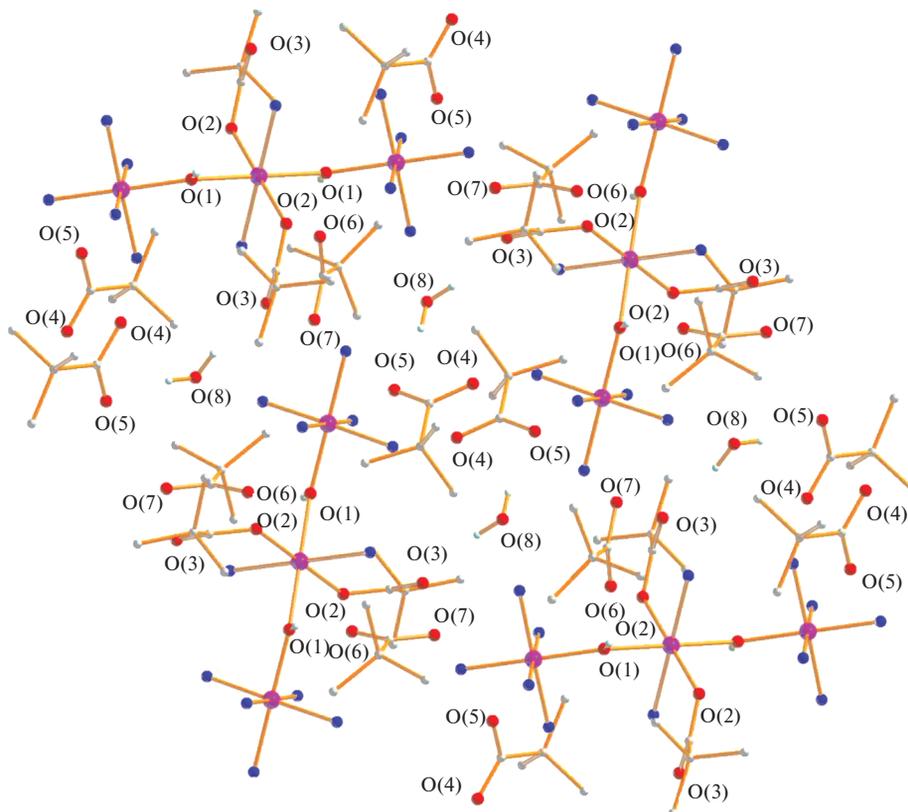


Рис. 6. Фрагмент упаковки комплекса 3 в кристалле. Цвета атомов: кобальт – фиолетовый, кислород – красный, азот – синий, углерод – серый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показано, что исходные соединения с анионами слабой пивалиновой кислоты (сильное основание) в прямой реакции с раствором аммиака в воде (одинаковые условия, близкая концентрация реагентов) дают в зависимости от природы металла комплексы с координированными молекулами NH_3 , причем если для никеля(II) анионы оказываются во внешней сфере, то для меди(II) и кобальта(II, III) они входят в состав полученных молекул. При этом для кобальта образуется необычный смешановалентный трехъядерный карбоксилат, ранее неизвестный в координационной химии аммиака. Следует отметить, что в этом комплексе, как и в исходном, для одного из металлов сохраняется степень окисления +2, что подтверждается заметным различием в длинах связей $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}(\text{N})$ и $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}(\text{N})$. В то же время, согласно данным CCDC, в большинстве комплексов кобальта, содержащих координированный аммиак, атомы металла находятся в степени окисления +3 [39].

БЛАГОДАРНОСТЬ

РСА комплексов и ИК-спектральные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Werner A.* // *Z. Anorg. Chem.* 1893. В. 3. S. 267.
2. *Blacque Ol., Berke H.* // *Chimi.* 2014. V. 68. P. 299. <https://doi.org/10.2533/chimia.2014.299>

3. *Appl. M.* // Ammonia. 1999. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. P. 304.
<https://doi.org/10.1002/9783527613885>
4. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика / Пер. с англ. Розенберга Е.Л., Коппель С.И. М.: Мир, 1976. 544 с.
5. *Умаров М.М., Кураков А.В., Степанов А.Л.* // Микробиологическая трансформация азота в почве. М.: ГЕОС, 2007. ISBN 5-89118-315-7
6. *Lippard S.J., Berg J.M.* // Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books, 1994. P. 199.
7. *Kanady J.S., Tsui E.Y., Day M.W., Agapie T.* // Science. 2011. V. 333. P. 733.
<https://doi.org/10.1126/science.1206036>
8. *Amel'chenkova E.V., Denisova T.O., Nefedov S.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1218.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606080110>
9. *Mikuriya M., Azuma H., Nukada R., Handa M.* // Chem. Lett. 1999. V. 28. P. 57.
<https://doi.org/10.1246/cl.1999.57>
10. *Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3764.
<https://doi.org/10.1021/ic981292w>
11. *Nefedov S.E., Denisova T.O., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1587.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606100135>
12. *Uvarova M.A., Nefedov S.E.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 330.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050085>
13. *Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1020.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606070084>
14. *Eremenko I.L., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 704.
<https://doi.org/10.1007/BF02495984>
15. *Golubichnaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 59. P. 1773.
16. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
17. SAINT. Area-Detector Integration Software. Madison (WI, USA). Bruker AXS Inc., 2012.
18. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Euler H., Kutzke H., Barbier B., Kirfel A.* // Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct. 2009. V. 224. P. 725.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2009.0320>
21. *Cronin L., Harper M., Walton P.H., Lindsay C.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1998. V. 54. P. 1255.
<https://doi.org/10.1107/S0108270198004594>
22. *Petric M., Leban I., Segedin P.* // Polyhedron. 1996. V. 15. P. 4277.
[https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00135-0](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00135-0)
23. *Cingi M.B., Guastini C., Musatti A., Nardelli M.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1970. V. 26. P. 1836.
<https://doi.org/10.1107/S056774087000497>
24. *Xu X.B., Lan F.-F., Yang Sh.-Y. et al.* // J. Chem. Crystallogr. 2010. V. 40. P. 551.
<https://doi.org/10.1007/s10870-010-9695-9>
25. *Karabach Y.Y., Kirillov A.M., Haukka M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. P. 4100.
<https://doi.org/10.1021/cg8005597>
26. *Qu Y., Peng J.-J.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. 2006. V. 62. P. m952.
<https://doi.org/10.1107/S1600536806011081>
27. *Morzyk-Ociepa B., Rozycka-Sokolowska E.* // J. Mol. Struct. 2006. V. 784. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.053>
28. *Oelkers B.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 5838.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402736>
29. *Hummel H.-U., Beiler F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. V. 565. P. 147.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19885650116>
30. *Himmel K., Jansen M.* // Chem. Commun. 1998. P. 1205.
<https://doi.org/10.1039/a801862f>
31. *Szimhardt N., Bolter M.F., Born M. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 5033.
<https://doi.org/10.1039/C7DT00536A>
32. *Nefedov S.E., Denisova T.O.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. 1404.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606090063>
33. *Mandel G.S., Marsh R.E., Schaefer W.P. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1977. V. 33. P. 3185.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877010504>
34. *Schaefer W.P.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1983. V. 39. P. 1610.
<https://doi.org/10.1107/S0108270183009452>
35. *Maas G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 432. P. 203.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19774320128>
36. *Fleischer E.B., Frost R.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3998.
<https://doi.org/10.1021/ja01095a049>
37. *Shields K.G., Kennard C.H.L.* // Cryst. Struct. Commun. 1974. V. 3. P. 357.
38. *Sharma R.P., Bala R., Sharma R. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 748. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.028>
39. CSD version 5.42 (November 2020).

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ N-БОРИЛИРОВАННЫХ
ДИПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНИТРИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО
КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2021 г. А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, И. Н. Клюкин^а, А. Ю. Быков^а,
А. П. Жданов^а*, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Предложен новый многостадийный синтез N-борилированного дипептида B₁₂-PheGlyOH. В основе подхода лежит реакция нуклеофильного присоединения производных аминокислот к аниону [B₁₂H₁₁NCCCH₃]⁻. Продукты каждой из стадий охарактеризованы методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения, ESI-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: нитрильные производные, нуклеофильное присоединение, дипептиды

DOI: 10.31857/S0044457X21090099

ВВЕДЕНИЕ

Нейтронозахватная терапия (НЗТ) – бинарный метод неинвазивного лечения злокачественных образований [1], однако развитие данного метода напрямую связано с поиском новых эффективных терапевтических агентов [2]. Важным требованием к подобным соединениям для ¹⁰B-НЗТ является высокая селективность накопления в опухолевых тканях и высокое содержание бора в молекулах для создания необходимой терапевтической концентрации [3]. Пристальное внимание исследователей при создании новых агентов для ¹⁰B-НЗТ привлекает клозо-додекаборатный анион [B₁₂H₁₂]²⁻ благодаря его низкой токсичности и высокому содержанию бора [4–6].

Эффективность препаратов для ¹⁰B-НЗТ зависит от селективности накопления соединения бора в опухолевых клетках, для чего требуется вводить в кластерный остов векторные группы. Аминокислоты и пептиды являются важными транспортными группами благодаря их способности селективно связываться с различными рецепторами, преимущественно с экспрессируемыми опухолевыми клетками [7–11].

Ранее показано, что присоединение нуклеофильных реагентов различной природы к нитрильным функциональным группам в кластерах бора анионного типа может рассматриваться как удобный способ направленного синтеза их замещенных производных [12–24], в том числе на ос-

нове биологически активных веществ [6, 25] и биомиметических систем [26, 27]. Установлено, что присоединение *трет*-бутиловых эфиров протеиногенных аминокислот к нитрильным производным клозо-додекаборатного аниона и их последующий селективный гидролиз являются удобным методом получения N-борилированных пептидов [28]. Использование *трет*-бутиловых эфиров аминокислот обусловлено стабильностью амидин-клозо-боратов в условиях их гидролиза [29].

Разработка методов получения нитрильных производных клозо-додекаборатного аниона [30, 31] позволит расширить возможности для создания на их основе новых перспективных препаратов для ¹⁰B-НЗТ.

Цель настоящей работы – получение конъюгатов нитрильного производного клозо-додекаборатного аниона как стартового соединения для синтеза борилированных пептидов фенилаланином для применения в ¹⁰B-НЗТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП

“ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

Спектры¹ ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Препаративную высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили на ионообменной ВЭЖХ-системе “СТАЙЕР” (НПКФ “Аквилон”) со спектрофотометрическим детектором (UVV 104 с переменной длиной волны 200–360 нм) на колонке Knauer Eurospher 110 Si.

Растворители марки “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки. Эфиры аминокислот в виде гидрохлоридов GlyO⁺Bu и PheOMe также использовали без дополнительной очистки.

(NBu₄)[B₁₂H₁₁(NCCH₃)] (1) получали по методике, описанной в [31]. К раствору 0.94 г (1.5 ммоль) (NBu₄)₂[B₁₂H₁₂] в 20 мл ацетонитрила добавляли 1 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную массу нагревали в автоклаве при температуре 100°C в течение 30 мин. Растворитель отгоняли на ротормном испарителе, растворяли в 30 мл CH₃CN и добавляли 1 мл CF₃COOH. Раствор нагревали до 80°C в атмосфере сухого аргона в автоклаве системы СВЧ-синтеза “Минотавр-2” (НПФ АП “Люмекс”) при мощности излучения 100 Вт в течение 1 ч. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на ротормном испарителе и прибавляли 20 мл уксусной кислоты. Полученный продукт отделяли декантацией и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.5 г (1.2 ммоль) (NBu₄)[B₁₂H₁₁(NCCH₃)] (80%).

(NBu₄)[B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH(CH₂C₆H₅)COOCH₃] (2). Готовили суспензию 0.322 г HCl · PheOMe (1.5 ммоль) в 15 мл ТГФ и добавляли 0.177 г (1.45 ммоль) 4-диметиламинопиридина. Суспензию перемешивали в течение 15 мин и фильтровали через фильтр Шотта. К полученному раствору добавляли 0.424 г (1 ммоль) соединения 1. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем концентрировали на ротормном испарителе, разбавляли дихлорметаном. Полученную реакционную смесь промывали 15 мл 0.1 н раствора соляной кислоты и дважды дистиллированной водой. Раствор целевого вещества упаривали

на ротормном испарителе, твердый остаток высушивали в эксикаторе над P₂O₅. Получено 0.573 г (NBu₄)[B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH(CH₂C₆H₅)COOCH₃] (95%).

ИК-спектр (CHCl₃), ν, см⁻¹: 3404, 3306, 3251 (ν(N–H)), 2489 (ν(B–H)), 1743 (ν(C=O)), 1645 (ν(C=N)), 1049 (δ(B–B–H)); ¹¹B ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: –7.8 (с, 1В, В(1)), –16.5 (д, 12В, В(2–12)), J^{B–H} = 128 Гц; ¹H ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: –1.01–1.55 (м, 12Н, В₁₂Н₁₁), 8.25 (д, 1Н, NH–C=NH, J = 9.7 Гц), 7.38–7.25 (м, 5Н, CHCH₂C₆H₅), 6.56 (с, 1Н, NH–C=NH), 4.36 (тд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 9.7, 4.1 Гц), 3.78 (с, 3Н, OCH₃), 3.27 (дд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 13.7, 4.2 Гц), 3.10 (м, 8Н, NBu₄), 2.93 (дд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 13.7, 9.7 Гц), 1.59 (м, 8Н, NBu₄), 1.57 (с, 3Н, NH=C–CH₃), 1.35 (м, 8Н, NBu₄), 0.96 (м, 12Н, NBu₄); ¹³C ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: 171.9 (COOCH₃), 165.2 (C=NH), 137.3, 130.9, 129.6, 128.0 (CH₂C₆H₅), 59.4 (NBu₄), 55.1 (CHCH₂C₆H₅), 52.4 (COOCH₃), 40.3 (CHCH₂C₆H₅), 24.30 (NBu₄), 20.30 (NBu₄), 18.9 (CH₃–C=NH), 13.8 (NBu₄).

	C	H	B	N
Найдено, %:	55.21;	11.56;	21.2;	6.88.
Вычислено, %:	55.72;	10.52;	21.5;	6.96.

(NBu₄)[B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH(CH₂C₆H₅)COOH] (3). Навеску 0.573 г соединения 2 растворяли в 30 мл метанола. При интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 0.9 мл 0.1 н раствора NaOH. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Далее полученный реакционный раствор разбавляли дистиллированной водой и подкисляли до pH 2. Целевой продукт экстрагировали дихлорметаном и перекристаллизовывали из этилового спирта. Получено 0.398 г (NBu₄)[B₁₂H₁₁NHC(CH₃)HNCH(CH₂C₆H₅)COOH] (75%).

ИК-спектр (CHCl₃), ν, см⁻¹: 3506 (ν(O–H)), 3405, 3310, 3254 (ν(N–H)), 2490 (ν(B–H)), 1739 (ν(C=O)), 1644 (ν(C=N)), 1049 (δ(B–B–H)); ¹¹B ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: –7.8 (с, 1В, В(1)), –16.5 (д, 12В, В(2–12)), J^{B–H} = 128 Гц; ¹H ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: –1.01–1.55 (м, 12Н, В₁₂Н₁₁), 8.25 (д, 1Н, NH–C=NH, J = 9.7 Гц), 7.38–7.25 (м, 5Н, CHCH₂C₆H₅), 6.56 (с, 1Н, NH–C=NH), 4.36 (тд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 9.7, 4.1 Гц), 3.27 (дд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 13.7, 4.2 Гц), 3.10 (м, 8Н, NBu₄), 2.93 (дд, 1Н, CHCH₂C₆H₅, J = 13.7, 9.7 Гц), 1.59 (м, 8Н, NBu₄), 1.57 (с, 3Н, NH=C–CH₃), 1.35 (м, 8Н, NBu₄), 0.96 (м, 12Н, NBu₄); ¹³C ЯМР (CD₃CN), δ, м.д.: 171.9 (COOCH₃), 165.2 (C=NH), 137.3, 130.9, 129.6, 128.0 (CH₂C₆H₅), 59.4 (NBu₄), 55.1

¹ Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 40.3 ($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 24.30 (NBu_4), 20.30 (NBu_4), 18.91 ($\text{CH}_3\text{-C=NH}$), 13.8 (NBu_4).

	C	H	B	N
Найдено, %:	54.69;	10.23;	22.7;	7.17.
Вычислено, %:	55.00;	10.42;	22.0;	7.12.

(NBu_4)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COHNCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$] (**4**). К 0.295 г (0.5 ммоль) производного **3** в 10 мл CH_2Cl_2 при активном перемешивании добавляли 0.110 г (0.53 ммоль) $\text{N,N}'$ -дициклогексилкарбодиимида (DCC) и 0.122 г (1 ммоль) 4-диметиламинопиридина. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч и прибавляли 1.5 ммоль GlyO^tBu в 10 мл ТГФ. Раствор перемешивали в течение ночи, затем упаривали на роторном испарителе. Продукт выделяли препаративной ВЭЖХ в системе хлороформ-ТГФ в соотношении 4 : 1. Получено 0.150 г (NBu_4)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COHNCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$] (42%).

ИК-спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 3406, 3360, 3306, 3256 ($\nu(\text{N-H})$), 2490 ($\nu(\text{B-H})$), 1740 ($\nu(\text{C=O})$), 1688 ($\nu(\text{C=O})$), 1641 ($\nu(\text{C=N})$), 1055 ($\delta(\text{B-B-H})$). ^{11}B ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: -7.7 (с, 1В, В(1)), -16.4 (д, 12В, В(2-12), $J^{\text{B-H}} = 128$ Гц); ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: -1.01-1.55 (м, 12Н, В $_{12}\text{H}_{11}$), 8.32 (д, 1Н NH-C=NH , $J = 9.4$ Гц), 7.39-7.22 (м, 5Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.90 (с, 1Н, CONH), 6.60 (с, 1Н, NH-C=NH), 4.27 (тд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 9.6$, 4.4 Гц), 3.83 (дд, 2Н, NHCH_2 , $J = 5.8$, 2.2 Гц), 3.17 (дд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 13.6$, 4.4 Гц), 3.10 (м, 8Н, NBu_4), 2.93 (дд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 13.7$, 9.7 Гц), 1.59 (м, 8Н, NBu_4), 1.57 (с, 3Н, NH=C-CH_3), 1.45 (с, 9Н, $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (м, 8Н, NBu_4), 0.96 (м, 12Н, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 170.5 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 169.4 (CONH), 165.1 (C=NH), 137.3, 130.9, 129.6, 128.0, 126.4 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 82.4, ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 60.0 ($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 59.3 (NBu_4), 42.7 (NH-CH_2), 40.8. ($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 28.2 ($\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 24.30 (NBu_4), 20.30 (NBu_4), 19.9 ($\text{CH}_3\text{-C=NH}$), 13.8 (NBu_4).

	C	H	B	N
Найдено, %:	57.01;	10.22;	18.0;	7.99.
Вычислено, %:	56.40;	10.32;	18.5;	7.97.

(NBu_4)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COHNCH}_2\text{COOH}$] (**5**). Производное **4** массой 0.100 г (0.2 ммоль) растворяли в 5 мл ацетонитрила, прибавляли по каплям 2 мл концентрированной соляной кислоты и кипятили в течение 2 ч. После охлаждения реакционную массу трижды экстрагировали дихлорметаном порциями по 10 мл. Полученные экстракты объединяли и упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт перекристаллизовывали из этилового спирта и

сушили в эксикаторе над P_2O_5 . Получено 0.110 г (NBu_4)[$\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COHNCH}_2\text{COOH}$] (85%).

ИК-спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 3503 ($\nu(\text{O-H})$), 3404, 3356, 3308, 3243 ($\nu(\text{N-H})$), 2493 ($\nu(\text{B-H})$), 1717 ($\nu(\text{C=O})$), 1682 ($\nu(\text{C=O})$), 1643 ($\nu(\text{C=N})$), 1050 ($\delta(\text{B-B-H})$); ^{11}B ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: -7.7 (с, 1В, В(1)), -16.4 (д, 12В, В(2-12), $J^{\text{B-H}} = 129$ Гц); ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: -1.01-1.55 (м, 12Н, В $_{12}\text{H}_{11}$), 8.29 (д, 1Н, NH-C=NH , $J = 9.4$ Гц), 7.40-7.19 (м, 6Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CONH), 6.62 (с, 1Н, NH-C=NH), 4.33 (тд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 9.6$, 4.5 Гц), 3.83 (д, 2Н, NHCH_2 , $J = 5.7$), 3.17 (дд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 13.6$, 4.4 Гц), 3.10 (м, 8Н, NBu_4), 2.93 (дд, 1Н, $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $J = 13.7$, 9.7 Гц), 1.59 (м, 8Н, NBu_4), 1.57 (с, 3Н, NH=C-CH_3), 1.35 (м, 8Н, NBu_4), 0.96 (м, 12Н, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 171.6 (COOH), 170.8 (CONH), 165.2 (C=NH), 137.2, 130.9, 129.5, 128.0 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 59.8 ($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 59.2 (NBu_4), 41.7 (NH-CH_2), 40.8 ($\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 24.30 (NBu_4), 20.30 (NBu_4), 19.9 ($\text{CH}_3\text{-C=NH}$), 13.8 (NBu_4).

	C	H	B	N
Найдено, %:	53.99;	10.04;	19.5;	8.66.
Вычислено, %:	53.87;	9.97;	20.1;	8.67.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была исследована реакция нуклеофильного присоединения *трет*-бутиловых эфиров аминокислот к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона. В отличие от нитрилевых производных *клозо*-докаборатного аниона, данная реакция не протекает. В результате образуется ряд продуктов неизвестной структуры.

В качестве альтернативного подхода была исследована реакция нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона с метиловыми эфирами аминокислот. Данный процесс представлен на схеме 1а.

Контроль за ходом реакции и установление структуры осуществляли с помощью мультаядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C . В спектрах ^{11}B ЯМР полученного производного наблюдается сигнал от атома бора, связанного с атомом азота нитрилевого заместителя, в области -7.8 м.д. (В(1), $I = 1$) и сложный сигнал от незамещенных атомов бора при -16.5 м.д. (В(2-12), $I = 11$, $J^{\text{B-H}} = 128$ Гц). В спектре ^1H ЯМР соединения **2** фрагмент нитрилевого заместителя представлен сигналами при 6.56 м.д. от атома водорода, связанного с атомом азота, и при 1.57 м.д. от метильной группы, расположенных в более сильном поле по сравнению с аналогичными конъюгатами *клозо*-докаборатного аниона [31]. Аминокис-

лотный фрагмент представлен сигналами протонов, связанных с атомами азота, при 8.25 м.д., с атомами водорода бензольного кольца, в диапазоне 7.38–7.25 м.д., сигналами протонов, связанных с α -атомом углерода, при 4.36 м.д., протонов метильной группы при 3.78 м.д. и двумя сложными сигналами неэквивалентных протонов метиленовой группы при 3.27 и 2.93 м.д. Тетрабутиламмониевый катион представлен четырьмя сигналами при 3.10, 1.59, 1.35 и 0.96 м.д. В спектре ^{13}C ЯМР полученного продукта нитрильный фрагмент представлен сигналами атома углерода, связанного с азотом иминогруппы, при 165.2 м.д., и сигналом атома углерода метильной группы при 18.9 м.д. Аминокислотный остаток представлен сигналами сложноэфирной группы при 171.9, 52.4 м.д., сигналами α -атома углерода при

55.1 м.д., β -атома углерода при 40.3 м.д. и четырьмя сигналами неэквивалентных атомов углерода бензольного кольца при 137.3, 130.9, 129.6 и 128.0 м.д.

Сложные эфиры не вступают в реакцию образования пептидных связей. Таким образом, следующим этапом работы стал гидролиз метилового эфира полученного конъюгата. Для этого был использован подход, описанный ранее [32] (схема 16). Контроль протекания реакции и установление структуры полученного продукта осуществляли с помощью мультаядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C . В спектрах ^1H , ^{13}C ЯМР отсутствуют сигналы от протонов и углерода метильной группы сложного эфира, что подтверждает полноту удаления защитной группы.

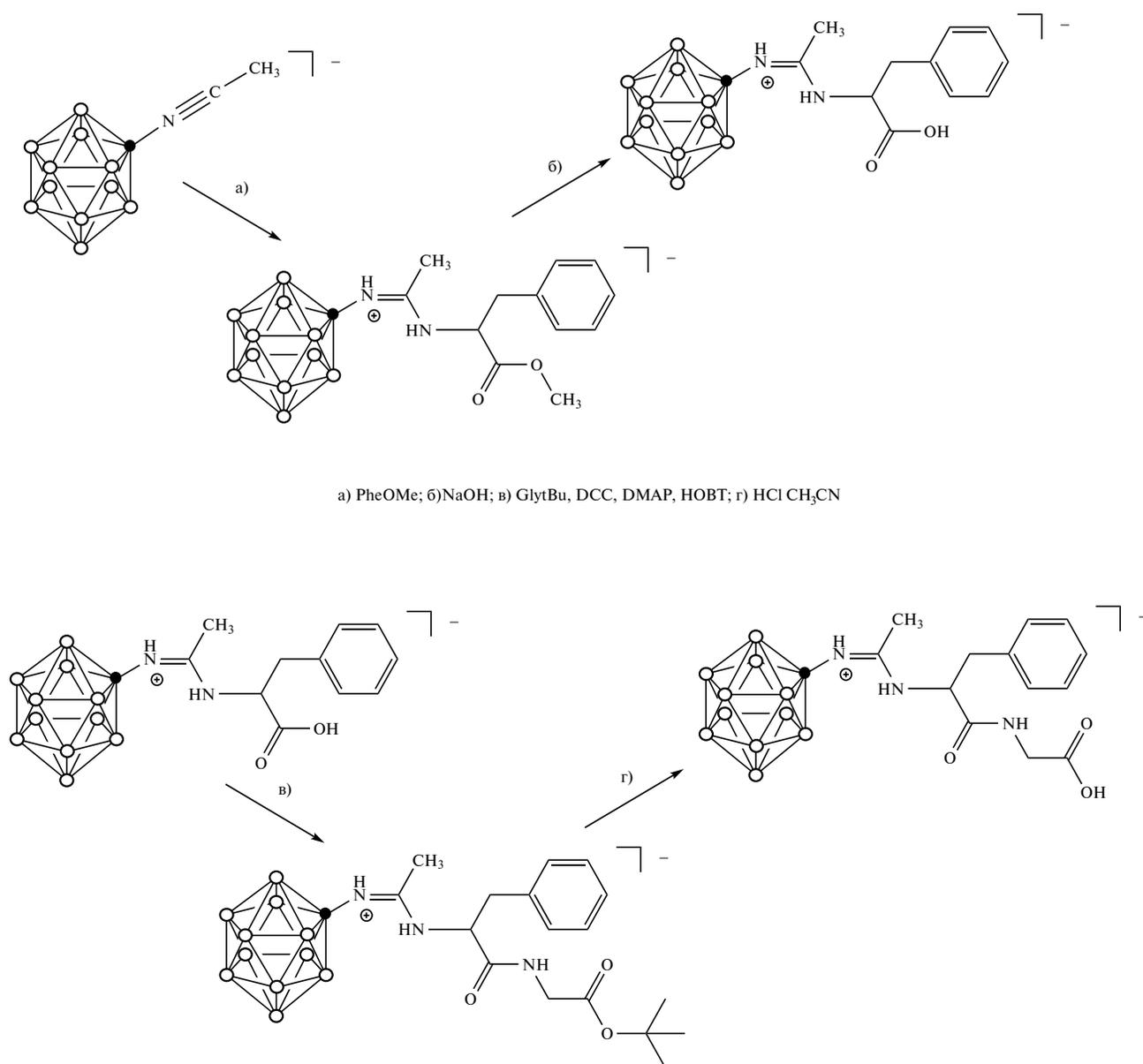


Схема 1. Общая схема синтеза N-борилированных дипептидов.

Полученный конъюгат, содержащий свободную карбоксильную группу, может быть использован в качестве С-компоненты для получения борилированного дипептида (схема 1в). Оба компонента хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать стандартные методики пептидного синтеза с применением дициклогексилкарбодиимида в качестве сшивающего реагента. Кислотолабильные защитные группы предпочтительны для получения пептидных конъюгатов с нитрилевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона для предотвращения разрушения амидинового фрагмента при деблокировании карбоксильной группы пептида.

Строение полученного дипептида было установлено с помощью мультijядерной ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР глициновый фрагмент представлен сигналами амидных протонов при 6.90 м.д., α -атома – при 3.83 м.д., сигналы метильных протонов *трет*-бутилового эфира – 1.45 м.д. В спектре ^{13}C ЯМР глициновый фрагмент представлен сигналами от карбоксильного атома углерода при 170.5 м.д., α -атома углерода при 42.7 м.д. *Трет*-бутоксикарбонильный фрагмент представлен сигналами при 82.4 и 28.2 м.д.

Следующим этапом было удаление *трет*-бутильной группы (схема 1г) по методике [28]. Процесс не протекает в двухфазной системе дихлорметан–соляная кислота независимо от температуры реакции. Проведение данной реакции в гомогенной системе ацетонитрил–соляная кислота позволяет полностью деблокировать карбоксильную группу без образования побочных продуктов. Контроль протекания реакции и установление структуры полученного продукта осуществляли с помощью мультijядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C . В спектрах ^1H , ^{13}C ЯМР отсутствуют сигналы протонов и углерода *трет*-бутильной группы сложного эфира, что подтверждает полноту удаления защитной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход к получению дипептидов, конъюгированных с нитрилевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона. Показано, что для получения конъюгатов нитрилевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона и свободных аминокислот в качестве исходных соединений необходимо использовать метиловые эфиры аминокислот, так как присоединение *трет*-бутиловых эфиров аминокислот к ацетонитрильному производному $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCCCH}_3]^-$ не приводит к образованию амидин-*клозо*-додекаборатов.

В дальнейшем данные конъюгаты могут быть использованы для получения борилированных пептидов методами пептидного синтеза по Fmoc-протоколу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-33-90119 и 20-03-00763.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hosmane N.S.* (ed.) *Boron Science: New Technologies and Applications*. CRC Press, 2011.
2. *Evamarie Hey-Hawkins C.V.T.* // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine*. John Wiley & Sons Ltd, 2018.
3. *Tsurubuchi T., Shirakawa M., Kurosawa W. et al.* // *Cells*. 2020. V. 9. № 5. <https://doi.org/10.3390/cells9051277>
4. *Hattori Y., Kusaka S., Mukumoto M. et al.* // *J. Med. Chem.* 2012. V. 55. № 15. P. 6980. <https://doi.org/10.1021/jm300749q>
5. *Hattori Y., Kusaka S., Mukumoto M. et al.* // *Amino Acids*. 2014. V. 46. № 12. P. 2715. <https://doi.org/10.1007/s00726-014-1829-5>
6. *Hu K., Yang Z., Zhang L. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
7. *Capala J., Barth R.F., Bendayan M. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 1996. V. 7. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1021/bc950077q>
8. *Issa F., Kassiou M., Rendina L.M.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 9. P. 5701. <https://doi.org/10.1021/cr2000866>
9. *Hofmann S., Lindner J., Beck-Sickinger A.G. et al.* // *Chem. Bio. Chem.* 2018. V. 19. № 21. P. 2300. <https://doi.org/10.1002/cbic.201800343>
10. *He T., Misuraca J.C., Musah R.A.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16926-w>
11. *Genady A.R., Ioppolo J.A., Azaam M.M. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 93. P. 574. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.02.033>
12. *Zhdanov A.P., Lisovsky M.V., Goeva L.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2009. V. 58. № 8. P. 1694. <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9>
13. *Sícha V., Plešek J., Kvícalová M. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. № 5. P. 851. <https://doi.org/10.1039/b814941k>
14. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 10. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
15. *Anufriev S.A., Shmal'ko A.V., Stogniy M.Y. et al.* // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2020. V. 195. № 11. P. 901. <https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1804148>

16. Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Chekulaeva L.A. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 37. P. 15836. <https://doi.org/10.1039/d0nj03017a>
17. Zhdanova P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 6. P. 847. <https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
18. Mindich A.L., Bokach N.A., Dolgushin F.M. et al. // *Organometallics.* 2012. V. 31. № 5. P. 6576. <https://doi.org/10.1021/om200993f>
19. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *Organometallics.* 2013. V. 32. № 21. P. 6576. <https://doi.org/10.1021/om400892x>
20. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 123. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
21. Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 838. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038>
22. Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 11. P. 8693. <https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
23. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Saponitsky K.Y. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 22. P. 17958. <https://doi.org/10.1039/c8nj04192j>
24. Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 841. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070180>
25. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
26. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. № 4. P. 394. <https://doi.org/10.6060/mhc140494z>
27. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al. // *Macroheterocycles.* 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
28. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1499. <https://doi.org/10.1134/S003602361912012X>
29. McOmie J.F.W. (ed.) *Protective Groups in Organic Chemistry.* Springer US, Boston, MA, 1995. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7218-9>
30. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 6. P. 795. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060133>
31. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 139. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020133>
32. Chakraborti A.K., Basak, Grover V. // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. № 21. P. 8014. <https://doi.org/10.1021/jo9900351>

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВИЛЬСОНА ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. В. Л. Столярова^a, В. А. Ворожцов^{a, b, *}

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: st011089@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Проиллюстрированы потенциальные возможности полуэмпирического метода Вильсона для расчета термодинамических свойств как бинарных, так и трехкомпонентных систем, содержащих оксиды редкоземельных элементов, по данным для соответствующих бинарных систем при высоких температурах. Проанализирована возможность расчета энергетических параметров взаимодействия компонентов с привлечением впервые найденных коэффициентов уравнения Вильсона в бинарных оксидных системах при высоких температурах. На примере систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при температурах выше 2000 К с привлечением данных для соответствующих бинарных систем, полученных ранее методом высокотемпературной масс-спектрометрии, рассчитаны значения избыточной энергии Гиббса с использованием подхода Вильсона при сопоставлении с результатами методов Редлиха–Кистера и Колера. Установлено, что наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений избыточной энергии Гиббса в указанных выше системах наблюдается в случае привлечения метода Вильсона по сравнению с методами Редлиха–Кистера и Колера, причем в концентрационных областях, в значительной степени удаленных от бинарных систем.

Ключевые слова: оксидные системы, оксиды редкоземельных элементов, термодинамика, расчет методом Вильсона

DOI: 10.31857/S0044457X21090166

ВВЕДЕНИЕ

Разработка керамических материалов высшей огнеупорности, а также оптимизация перспективных высокотемпературных технологий, используемых в различных областях современной техники, невозможны без достоверных данных о термодинамических свойствах оксидных систем при высоких температурах [1–3]. В современных высокотемпературных исследованиях оксидных систем и материалов, несмотря на существование широкого спектра экспериментальных методов термодинамических исследований, таких как методы термического анализа [4], метод электродвижущих сил [5], масс-спектрометрический диффузионный метод Кнудсена [6, 7], повышение температурных интервалов исследований при сохранении достоверности получаемых значений термодинамических свойств по-прежнему является актуальной задачей [8, 9]. Привлечение и

расширение набора различных корректных полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах позволяет найти оптимальные пути синтеза и эксплуатации материалов при воздействии высоких температур без проведения трудоемких экспериментальных исследований.

Среди многообразия полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о равновесиях в бинарных системах [5] в настоящее время лишь немногие из них нашли применение для расчета термодинамических свойств оксидных систем. Среди них следует отметить методы Редлиха–Кистера [10] и Колера [11], возможность использования которых для оценки избыточных энергий Гиббса в многокомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния, была продемонстрирована в работах [12–14] при высоких температурах (до 3000 К). Од-

нако, как показано в работах [15, 16], необходимость расширения возможностей расчетных методов требует привлечения более широкого спектра различных полуэмпирических подходов для оценки термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Следует отметить, что в ряде случаев соответствие друг другу результатов расчетов термодинамических величин с привлечением различных полуэмпирических методов может быть использовано как критерий достоверности полученного термодинамического описания исследуемой системы [15, 16].

В настоящей работе рассмотрены потенциальные возможности метода Вильсона [17] с учетом последующей модификации [18]. Ранее метод Вильсона успешно применялся для описания термодинамических свойств и равновесий конденсированная фаза–пар на примере жидкофазных растворов низкомолекулярных органических веществ [17–20], многокомпонентных растворов полимеров [21, 22], водных растворов электролитов [23], твердых алканов [24], металлических сплавов [16, 25, 26], а также оксидных стеклообразующих систем: $\text{CaO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ [27], $\text{Na}_2\text{O–B}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O–K}_2\text{O–SiO}_2$ [28]. Однако в настоящее время в литературе не найдено упоминаний о возможности применения метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем, основы керамики высшей огнеупорности, содержащей оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния. Восполнение этого пробела является предметом данного исследования.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Суть классического метода Вильсона [17] состоит в аппроксимации концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в бинарной системе полиномом Вильсона, вид которого впоследствии был модифицирован [18] следующим образом:

$$\Delta G_{12}^E = RT(-x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1\Lambda_{21} + x_2)), \quad (1)$$

где ΔG_{12}^E – избыточная энергия Гиббса в бинарной системе, x_1, x_2 – мольные доли компонентов 1 и 2, Λ_{12} и Λ_{21} – безразмерные аппроксимационные коэффициенты, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

К основным достоинствам метода Вильсона необходимо отнести следующие: 1) коэффициенты уравнения (1) являются “полутеоретическими” [17] и могут характеризовать взаимодействия компонентов друг с другом в рамках модели локального состава; 2) указанный метод позволяет рассчитать избыточные энергии Гиббса в многокомпонентных системах с использованием данных только для соответствующих бинарных си-

стем. Рассмотрим отмеченные особенности данного метода более подробно [18].

Коэффициент Λ_{12} в уравнении (1) одновременно учитывает геометрические различия компонентов в растворе и энергетические параметры их взаимодействия согласно уравнению (2):

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right), \quad (2)$$

где v_1 и v_2 – молярные объемы индивидуальных компонентов 1 и 2, λ_{12} и λ_{11} – параметры, пропорциональные энергиям взаимодействия компонентов 1 и 2, а также 1 и 1 соответственно. Таким образом, коэффициент Λ_{12} учитывает как стерические различия компонентов за счет соотношения их молярных объемов, так и энергетический фактор взаимодействия компонентов в изучаемом растворе. Следует отметить, что коэффициент Λ_{12} показывает, насколько энергия взаимодействия первого компонента со вторым (λ_{12}) в исследуемом растворе отличается от энергии взаимодействия первого компонента с самим собой (λ_{11}). При этом коэффициент Λ_{21} пропорционален разности энергии взаимодействия второго компонента с первым (λ_{12}) и энергии взаимодействия второго компонента с самим собой (λ_{22}). Очевидно, что коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} не равны друг другу, за исключением случая идеального раствора, для которого $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$.

Как уже отмечалось ранее [16], метод Вильсона относится к классу полиномиальных моделей, в которых проводится аппроксимация значений избыточной энергии Гиббса в бинарных системах и дальнейшее использование результатов аппроксимации для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем. Величина избыточной энергии Гиббса (ΔG_{123}^E) в трехкомпонентной системе при расчете по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах по методу Вильсона равна:

$$\begin{aligned} \Delta G_{123}^E = & RT(-x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}) - \\ & - x_2 \ln(x_1\Lambda_{21} + x_2 + x_3\Lambda_{23}) - \\ & - x_3 \ln(x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3)), \end{aligned} \quad (3)$$

где коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} получены в результате аппроксимации значений избыточной энергии Гиббса в бинарной системе 12, Λ_{13} и Λ_{31} – в бинарной системе 13, а Λ_{23} и Λ_{32} – в бинарной системе 23.

Ранее нами была рассмотрена возможность расчета величин избыточных энергий Гиббса в следующих трехкомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния: $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ [12, 29], $\text{La}_2\text{O}_3\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ [30], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2\text{–HfO}_2$ [13], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2\text{–HfO}_2$ [14, 31, 32], на основе как полиномиального подхода Редлиха–Кистера [10], так и геометрического метода

Колера [11, 33]. Показано, что указанные методы наиболее успешно позволяют рассчитать термодинамические свойства трехкомпонентных систем в концентрационных диапазонах вблизи соответствующих бинарных систем (молярная доля третьего компонента меньше 0.3), однако повышение содержания третьего компонента приводит к значительным расхождениям с экспериментальными данными. По этой причине рассмотрение потенциальных возможностей еще одного полуэмпирического метода (метода Вильсона) для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем является весьма актуальным.

Таким образом, в настоящей работе были решены следующие задачи:

1. Найдены коэффициенты в уравнении Вильсона при аппроксимации концентрационных зависимостей термодинамических свойств, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии в бинарных системах на основе оксидов самария, иттрия, циркония и гафния: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$.

2. Рассчитаны значения энергетических параметров λ_{ij} взаимодействия компонентов i и j , являющихся неотъемлемой частью уравнения Вильсона, на основе экспериментальных данных о термодинамических свойствах в рассмотренных бинарных системах.

3. Выполнен расчет величин избыточной энергии Гиббса в трехкомпонентных системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ на основе метода Вильсона при сопоставлении как с экспериментальными данными, так и с рассчитанными значениями, полученными на основе полуэмпирических методов Колера и Редлиха–Кистера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Определение коэффициентов в уравнении Вильсона при аппроксимации концентрационных зависимостей термодинамических свойств в бинарных системах на основе оксидов самария, иттрия, циркония и гафния

Следует отметить, что для расчета энергетических параметров взаимодействия (λ_{ij}) в уравнении (2) необходимо аппроксимировать концентрационные зависимости ΔG^E в таком количестве систем, чтобы число неизвестных энергетических параметров было равно числу уравнений типа (2), которое после логарифмирования должно принять следующий вид, удобный для последующего рассмотрения в разделе 2:

$$\begin{cases} \lambda_{12} - \lambda_{11} = RT \left(\ln \frac{V_2}{V_1} - \ln \Lambda_{12} \right), \\ \lambda_{12} - \lambda_{22} = RT \left(\ln \frac{V_1}{V_2} - \ln \Lambda_{21} \right). \end{cases} \quad (4)$$

Необходимо подчеркнуть, что для бинарной системы, для которой известна концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса, могут быть получены два уравнения, аналогичные соотношениям, приведенным в системе (4), с тремя неизвестными энергетическими параметрами. Следовательно, чтобы иметь возможность определения неизвестных энергетических параметров, целесообразно рассматривать бинарные системы с повторяющимися компонентами. Это позволит увеличить количество рассматриваемых уравнений без повышения числа неизвестных. Очевидно, что количество уравнений будет больше числа неизвестных энергетических параметров при изучении следующих пяти систем: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$. Количество энергетических параметров в указанных системах равно девяти (λ_{SY} , λ_{SZ} , λ_{SH} , λ_{SS} , λ_{ZZ} , λ_{HH} , λ_{YZ} , λ_{YY} , λ_{ZH} , здесь и далее S – Sm_2O_3 , Y – Y_2O_3 , Z – ZrO_2 , H – HfO_2) при десяти уравнениях, аналогичных (4). Таким образом, необходимо провести аппроксимацию концентрационных зависимостей избыточных энергий Гиббса в пяти указанных выше бинарных системах.

Экспериментальные значения термодинамических свойств в рассматриваемых системах, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, были получены ранее в следующих работах: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ при температуре 2373 К [34], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ при температуре 2660 К [35] и $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при температуре 2773 К [36]. Отметим, что в первых трех из перечисленных выше систем аппроксимация величин избыточной энергии Гиббса проведена методом наименьших квадратов, позволившим получить коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} в уравнении (1). В системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ для определения коэффициентов Λ_{YZ} и Λ_{ZY} проводилась аппроксимация концентрационных зависимостей коэффициентов активности Y_2O_3 и ZrO_2 уравнениями Вильсона для коэффициентов активности компонентов. Таким образом, в табл. 1 приведены найденные в настоящей работе аппроксимационные коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} концентрационных зависимостей избыточных энергий Гиббса в следующих пяти бинарных системах: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$.

Как отмечалось ранее [18], в уравнении Вильсона в “умеренном” температурном интервале справедливо допущение о независимости разности

Таблица 1. Коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} в уравнении Вильсона (1) концентрационной зависимости избыточных энергий Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, определенные в настоящей работе при температуре эксперимента ($T_{\text{эксп}}$) и при 2373 К, где R^2 – коэффициент детерминации, SD – квадратный корень из оценки дисперсии ошибок, характеризующие качество аппроксимации данных

Система	$T_{\text{эксп}}$, К	Λ_{12}^*	Λ_{21}	R^2	SD, кДж/моль	$T = 2373$ К	
						Λ_{12}	Λ_{21}
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$	2373	7.167	13.909	0.994	1.54	7.167	13.909
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$	2373	17.203	4.720	0.999	0.75	17.203	4.720
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$	2458	10.396	5.045	0.997	0.62	11.509	5.199
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$	2660	3.036	8.679	0.948	–	3.791	10.325
$\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2^{**}$	2773	1.000	1.000	–	–	1.000	1.000
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$	2843	2.679	9.411	0.998	0.79	3.758	12.714

* Индексы 1 и 2 в значениях Λ_{12} и Λ_{21} соответствуют первому и второму оксидам в обозначении системы в первом столбце таблицы.

**Для системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ характерно идеальное поведение при указанной температуре согласно результатам [36]: значения коэффициентов Λ_{12} и Λ_{21} приняты равными единице.

энергетических параметров взаимодействия компонентов в бинарных системах ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$ и $\lambda_{12} - \lambda_{22}$) от температуры. Это позволяет в рамках метода Вильсона оценить значения интегральной энтальпии смешения (ΔH_{12}^M) и избыточной энтропии (ΔS_{12}^E) в исследуемой бинарной системе по изотермическим данным о величинах избыточной энергии Гиббса согласно уравнениям:

$$\Delta H_{12}^M = \frac{x_1 x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + \frac{x_1 x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} (\lambda_{12} - \lambda_{22}), \quad (5)$$

$$\Delta S_{12}^E = R(x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)) + \frac{x_1 x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{T} + \frac{x_1 x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{T}, \quad (6)$$

где разности энергетических параметров ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$) и ($\lambda_{12} - \lambda_{22}$), соответствующие коэффициентам Λ_{12} и Λ_{21} , могут быть найдены с использованием уравнений (4) по данным, приведенным в табл. 1.

Следовательно, сочетание результатов определения величин избыточной энергии Гиббса методом высокотемпературной масс-спектрометрии и аппроксимации полученных данных уравнением Вильсона по аналогии с табл. 1 однозначно позволяет в рамках рассматриваемого подхода оценить полный набор термодинамических функций смешения и соответствующих избыточных свойств в исследуемой системе.

2. Расчет значений энергетических параметров λ_{ij} взаимодействия компонентов i и j в уравнении Вильсона для рассматриваемых бинарных систем

Следует отметить, что для расчета энергетических параметров λ_{ij} взаимодействия компонентов на основе данных, приведенных в табл. 1, необходимо использовать девять уравнений типа (4) для следующих коэффициентов Λ_{ij} , оцененных методом наименьших квадратов: Λ_{SY} , Λ_{YS} , Λ_{SZ} , Λ_{ZS} , Λ_{YZ} , Λ_{ZY} , Λ_{SH} , Λ_{ZH} и Λ_{HZ} . В связи с тем, что количество неизвестных λ_{ij} меньше, чем число оцененных в настоящей работе коэффициентов Λ_{ij} , один из найденных коэффициентов Λ_{HS} не будет использован при определении λ_{ij} . Однако этот коэффициент может быть учтен позднее для проверки согласованности рассчитанных значений. Отметим, что $\Lambda_{ZH} = \Lambda_{HZ} = 1$, поскольку, согласно [36], система $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ может быть описана в рамках модели идеального раствора.

Для определения энергетических параметров λ_{ij} необходимы также данные о молярных объемах индивидуальных компонентов. В настоящем исследовании значения молярных объемов оксидов редкоземельных элементов приняты на основании данных, приведенных в [37]: 44.804 см³/моль (Y_2O_3), 44.263 см³/моль (Sm_2O_3), 21.693 см³/моль (ZrO_2) и 21.745 см³/моль (HfO_2). Следует добавить, что в настоящей работе сделано допущение о независимости величин молярных объемов компонентов от температуры.

Для проведения дальнейших расчетов целесообразно представить рассматриваемую систему линейных уравнений типа (4) в матричном виде.

Для указанных выше девяти неизвестных энергетических параметров (λ_{SY} , λ_{SS} , λ_{YY} , λ_{SZ} , λ_{ZZ} , λ_{YZ} ,

λ_{SH} , λ_{HH} и λ_{ZH}) система линейных уравнений имеет следующую матрицу коэффициентов:

	λ_{SY}	λ_{SS}	λ_{YY}	λ_{SZ}	λ_{ZZ}	λ_{YZ}	λ_{SH}	λ_{HH}	λ_{ZH}	b , кДж/моль
Λ_{SY}	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	-38.62
Λ_{YS}	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	-52.18
Λ_{SZ}	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	-62.27
Λ_{ZS}	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-18.45
Λ_{YZ}	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	-40.60
Λ_{ZY}	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	-31.75
Λ_{SH}	0	-1	0	0	0	0	1	0	0	-70.15
Λ_{ZH}	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	0.05
Λ_{HZ}	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-0.05

где в первом столбце отмечены коэффициенты, уравнения для которых записаны в соответствующей строке; в первой строке указаны энергетические параметры, коэффициенты при которых приведены в основной части матрицы; b – свободный член в уравнении типа (4), имеющий размерность энергии кДж/моль.

Определитель матрицы коэффициентов (7) равен нулю, ранг этой матрицы равен восьми. Следовательно, можно предположить, что система (7) имеет решение, зависящее от одного свободного параметра. По этой причине в настоящей работе сделано допущение, что λ_{HH} есть свободный параметр и он равен -100 кДж/моль. Следует отметить,

что, хотя коэффициент λ_{HH} имеет размерность энергии, в данном случае он не имеет четкого физического смысла, поскольку значение -100 выбрано произвольно, а сам коэффициент λ_{ij} лишь пропорционален энергии взаимодействия компонентов, но не равен ей [12]. Корректнее было бы представить размерность величины λ_{HH} в условных единицах, однако, чтобы обеспечить безразмерную величину показателя степени в уравнении (2), требуется введение размерности кДж/моль. Таким образом, с учетом равенства $\lambda_{HH} = -100$ кДж/моль матрица коэффициентов (7) имеет следующий вид:

	λ_{SY}	λ_{SS}	λ_{YY}	λ_{SZ}	λ_{ZZ}	λ_{YZ}	λ_{SH}	λ_{HH}	λ_{ZH}	b , кДж/моль
Λ_{SY}	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	-38.62
Λ_{YS}	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	-52.18
Λ_{SZ}	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	-62.27
Λ_{ZS}	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-18.45
Λ_{YZ}	0	0	-1	0	0	1	0	0	0	-40.60
–	0	0	0	0	0	0	0	1	0	-100.00
Λ_{SH}	0	-1	0	0	0	0	1	0	0	-70.15
Λ_{ZH}	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	0.05
Λ_{HZ}	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	-0.05

Ввиду того, что ранг матрицы коэффициентов равен девяти и соответствует рангу расширенной матрицы, по теореме Кронекера–Капелли, система ли-

нейных алгебраических уравнений (8) имеет только одно решение. Найденные таким образом значения энергетических параметров λ_{ij} приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения энергетических параметров λ_{ij} взаимодействия компонентов i и j в системах на основе оксидов самария, иттрия, циркония и гафния, полученные в результате решения системы уравнений (8)

Параметр*	λ_{SY}	λ_{SS}	λ_{YY}	λ_{SZ}	λ_{ZZ}	λ_{YZ}	λ_{SH}	λ_{HH}	λ_{ZH}
Значение, кДж/моль	-94.91	-56.29	-42.73	-118.56	-100.11	-80.33	-126.45	-100.00	-100.05

*В подстрочных индексах энергетических параметров введены следующие обозначения: S – Sm_2O_3 , Y – Y_2O_3 , Z – ZrO_2 , H – HfO_2 .

Как следует из табл. 2, параметры взаимодействия λ_{HH} , λ_{ZH} и λ_{ZZ} соответствуют друг к другу в пределах 0.11%, что вполне объяснимо при идеальном поведении системы $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$. Небольшие различия величин указанных параметров связаны с необходимостью равенства единице аппроксимационных коэффициентов Λ_{ij} полинома Вильсона для идеального раствора. Для выполнения этого условия разности рассматриваемых энергетических параметров взаимодействия компонентов должны компенсировать различия в молярных объемах индивидуальных оксидов циркония и гафния. При рассмотрении других энергетических параметров, приведенных в табл. 2, наблюдается следующая закономерность. Параметры взаимодействия компонента самого с собой (λ_{ii} и λ_{jj}) всегда больше (или по модулю меньше), чем смешанный параметр взаимодействия рассматриваемых компонентов λ_{ij} . Как отмечалось ранее в работе [18], более отрицательное значение параметра λ_{ij} соответствует, как правило, большей энергии взаимодействия компонентов. Следовательно, указанная закономерность изменения рассчитанных величин параметров взаимодействия λ_{ij} вполне объяснима, поскольку во всех рассмотренных системах, кроме $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$, наблюдались отрицательные отклонения от идеальности.

Некоторое исключение из отмеченной выше тенденции представляет собой энергетический параметр взаимодействия λ_{YZ} , имеющий большее значение, чем λ_{ZZ} . Это вступает в некоторые противоречия с найденными ранее при высоких температурах отрицательными отклонениями от идеальности в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ [35, 36]. Указанное несоответствие, по-видимому, связано с тем, что при расчете значений энергетических параметров взаимодействия компонентов в бинарных системах не был принят во внимание второй коэффициент в уравнении Вильсона для данной системы Λ_{ZY} .

Необходимо отметить, что если включить в расчет энергетических параметров (т.е. в матрицу (8)) другой набор коэффициентов Λ_{ij} , то будут получены новые значения λ_{ij} , отличающиеся от приведенных в табл. 2. Таким образом, результаты расчетов λ_{ij} , полученные по методу Вильсона, могут, в частности, зависеть от методики расчета

и произвольного выбора уравнений для коэффициентов Λ_{ij} , включенных в матрицу (8). Следовательно, нецелесообразно проведение дальнейшего расчета значений энергетических параметров взаимодействия компонентов с использованием метода Вильсона. Этим ограничением обусловлено также отсутствие в настоящее время реальных перспектив создания базы данных энергетических параметров взаимодействия компонентов с помощью метода Вильсона, которая обеспечивала бы согласование концентрационных зависимостей термодинамических свойств во всех рассмотренных бинарных системах и энергетических характеристик взаимодействия изученных компонентов.

Среди ряда причин, затрудняющих в настоящее время создание единой базы энергетических параметров взаимодействия компонентов, можно отметить следующие. Во-первых, следует иметь в виду, что метод Вильсона был предложен для описания термодинамических свойств органических растворов при температурах, близких к комнатной температуре, когда данные о равновесиях могут быть получены с минимальными погрешностями. В настоящей работе использованы величины термодинамических свойств в оксидных системах, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температурах выше 2000 К, что неизбежно ведет к увеличению погрешности получаемых значений как минимум до 20%. Следовательно, недостаточная согласованность термодинамических свойств, найденных в различных бинарных системах на основе оксидов редкоземельных элементов, могла привести к возрастанию погрешностей и несогласованности аппроксимационных коэффициентов в уравнениях Вильсона в рассмотренных системах. Во-вторых, недостатком проведенного рассмотрения может быть предположение о независимости от температуры разности энергетических параметров ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$) и ($\lambda_{12} - \lambda_{22}$), что могло повлиять на корректность пересчета значений аппроксимационных коэффициентов Λ_{12} и Λ_{21} от температуры экспериментов к температуре 2373 К для систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и последующего определения значений всех энергетических параметров (λ_{SY} , λ_{SS} , λ_{YY} , λ_{SZ} , λ_{ZZ} , λ_{YZ} , λ_{SH} , λ_{HH} и λ_{ZH}). В-третьих, следует признать, что предположение о независимости молярных

Таблица 3. Величины разности параметров взаимодействия $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ компонентов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, найденные согласно аппроксимационным коэффициентам Λ_{21} в уравнении Вильсона, приведенным в табл. 1

$\lambda_{12} - \lambda_{22}^*$	$\lambda_{\text{YH}} - \lambda_{\text{HH}}$	$\lambda_{\text{YZ}} - \lambda_{\text{ZZ}}$	$\lambda_{\text{SZ}} - \lambda_{\text{ZZ}}$	$\lambda_{\text{SH}} - \lambda_{\text{HH}}$	$\lambda_{\text{ZH}} - \lambda_{\text{HH}}$	$\lambda_{\text{ZH}} - \lambda_{\text{ZZ}}$
Значение, кДж/моль	-35.90	-31.75	-18.45	-16.59	-0.05	0.05

* В индексах энергетических параметров введены следующие обозначения: S – Sm_2O_3 , Y – Y_2O_3 , Z – ZrO_2 , H – HfO_2 .

объемов индивидуальных компонентов является весьма грубым, а его необходимость вызвана лишь отсутствием необходимых данных. Однако, по-видимому, для дальнейшего рассмотрения вопроса о возможности создания базы данных энергетических параметров взаимодействия компонентов в бинарных системах, рассчитанных по методу Вильсона, в первую очередь целесообразно проведение аналогичных расчетов концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса при низких температурах в системах, образующих жидкофазные растворы, с привлечением экспериментальных данных, полученных более прецизионными методами.

Следует отметить, что большая часть выводов двух предыдущих абзацев относится к значениям отдельных энергетических параметров λ_{12} , но не к их разности $\lambda_{12} - \lambda_{22}$. Это связано с тем, что каждая разность энергетических параметров $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ соответствует одному и только одному аппроксимационному коэффициенту Λ_{21} уравнения Вильсона. Следовательно, величины разности $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ могут быть определены только на основе экспериментальных результатов именно для системы 12, а не с использованием данных, найденных для других бинарных систем.

Рассмотрим изменения разности энергетических параметров ($\lambda_{12} - \lambda_{22}$) на примере изученных систем по аналогии с рассмотрением, проведенным ранее в работе [18]. В табл. 3 представлены величины разностей параметров взаимодействия компонентов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, полученные с привлечением данных, приведенных в табл. 1.

В табл. 3 величины разностей энергетических параметров взаимодействия компонентов упорядочены по возрастанию, т.е. по уменьшению энергии взаимодействия компонентов в исследуемых системах. Можно отметить, что изменение энергии взаимодействия компонентов соответствует тенденциям в изменении кислотно-основных свойств индивидуальных оксидов согласно кислотно-основной концепции взаимодействия оксидных расплавов, изложенной, в частности, в монографии [38]. Для рассматриваемых оксидов кислотные свойства возрастают в следующем ряду: Y_2O_3 , Sm_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , причем Y_2O_3 является

наиболее основным, а ZrO_2 – наиболее кислотным из обсуждаемых оксидов. На основе предположения, что λ_{ZZ} и λ_{HH} близки друг к другу в силу соответствия кислотно-основных свойств и энергий взаимодействия HfO_2 и ZrO_2 , можно сделать следующие заключения. Наиболее основной оксид Y_2O_3 демонстрирует более сильные взаимодействия с HfO_2 и ZrO_2 , чем менее основной Sm_2O_3 . При этом энергия взаимодействия Sm_2O_3 с ZrO_2 выше, чем с HfO_2 , в силу менее выраженных кислотных свойств последнего. Однако эта тенденция не наблюдается для Y_2O_3 , который, согласно данным табл. 3, характеризуется более интенсивным взаимодействием с HfO_2 , чем с ZrO_2 , что не вполне соответствует кислотно-основной концепции. Возможной причиной этого несоответствия может быть недостаточная корректность предположения о независимости разности энергетических параметров взаимодействия компонентов от температуры, что нашло отражение в погрешностях, возникающих при пересчете экспериментальных данных, полученных в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ при температуре опыта, к одной и той же (единой) температуре. Аналогичные рассуждения могут быть проведены и на других наборах разностей энергетических параметров взаимодействия компонентов ($\lambda_{12} - \lambda_{22}$), где в качестве λ_{22} могут быть выбраны λ_{SS} или λ_{YY} .

3. Расчет значений избыточной энергии Гиббса в трехкомпонентных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах

Полученный в настоящей работе набор параметров, найденных по уравнению Вильсона (табл. 1), позволяет рассчитать величины избыточных энергий Гиббса в следующих четырех трехкомпонентных системах и в одной четырехкомпонентной системе: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$. Следует подчеркнуть, что такой расчет методом Вильсона возможен только по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Однако необходимо отметить, что в данном случае расчет может быть выполнен лишь в предположении о существовании гипотетического непрерывного

Таблица 4. Значения избыточной энергии Гиббса (ΔG^E , кДж/моль) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ при температуре 2373 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [14] (I) и рассчитанные по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Вильсона (II), Редлиха–Кистера (III) и Колера (IV)

Мольная доля			ΔG^E , кДж/моль				(I–II)/I	(I–IV)/I
Sm_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	I	II	III	IV		
0.484	0.258	0.258	–19.4	–37.8	–42.4	–42.5	0.94	1.19
0.375	0.313	0.313	–22.2	–38.2	–42.8	–42.9	0.72	0.93
0.250	0.375	0.375	–25.5	–37.0	–39.9	–39.8	0.45	0.56
0.125	0.438	0.438	–26.9	–33.7	–33.4	–33.2	0.25	0.24
0.500	0.375	0.125	–16.5	–36.6	–40.5	–40.6	1.22	1.46
0.375	0.469	0.156	–18.7	–37.1	–41.1	–41.2	0.98	1.20
0.250	0.563	0.188	–19.6	–35.1	–37.2	–37.2	0.79	0.90
0.126	0.656	0.218	–18.3	–30.0	–28.4	–28.2	0.64	0.54
0.500	0.125	0.375	–23.4	–36.4	–40.5	–40.6	0.55	0.73
0.375	0.156	0.469	–26.5	–36.1	–39.7	–39.7	0.36	0.50
0.250	0.188	0.563	–29.2	–34.2	–35.8	–35.7	0.17	0.22
0.126	0.218	0.656	–28.7	–30.8	–29.4	–29.3	0.07	0.02
Среднее значение:							0.60	0.71

твердого раствора и отсутствии фазового разделения в рассматриваемых концентрационных областях трехкомпонентной системы [17–19, 25]. Ниже даны значения рассчитанных избыточных энергий Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при сопоставлении с экспериментальными данными, по-

лученными методом высокотемпературной масс-спектрометрии ранее [13, 14, 39].

Для систем, содержащих оксид самария, расчет избыточных энергий Гиббса выполнен по уравнению (3) с использованием значений аппроксимационных коэффициентов Λ_{12} , Λ_{21} , Λ_{13} , Λ_{31} , Λ_{23} и Λ_{32} при температуре 2373 К, приведенных в табл. 1. В табл. 4 и на рис. 1 сопоставлены величины избыточных энергий Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [14, 39], а также рассчитанные с использованием полуэмпирических методов Вильсона [17, 18], Редлиха–Кистера [10] и Колера [11].

Как следует из данных, приведенных в табл. 4 и на рис. 1, результаты, полученные полиномиальным методом Редлиха–Кистера и геометрическим методом Колера, близки друг к другу в пределах нескольких десятых кДж/моль, а также характеризуются заниженными значениями ΔG^E по сравнению с экспериментальными данными. Величины ΔG^E , полученные методом Вильсона, также меньше соответствующих экспериментальных данных. При этом метод Вильсона демонстрирует большее соответствие экспериментальным результатам в концентрационных диапазонах, далеких от бинарных систем, на несколько кДж/моль превышая соответствующие результаты, рассчитанные методами Редлиха–Кистера и Колера. При содержании $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 0.25$ мол. дол. ситуация меняется, и результаты расчета методами Колера и Редлиха–Кистера приводят к значениям ΔG^E ,

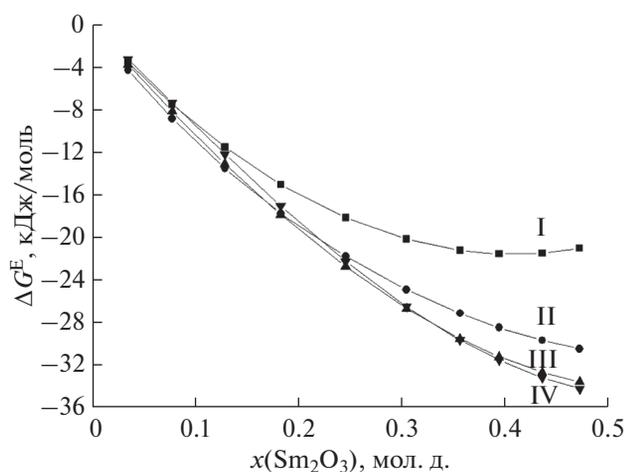


Рис. 1. Значения избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при температуре 2373 К и соотношении содержаний (мол. д.) ZrO_2 и HfO_2 , равном 1. I – значения ΔG^E , полученные по экспериментальным данным работы [39]. II, III и IV – значения ΔG^E , рассчитанные по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Вильсона, Редлиха–Кистера и Колера соответственно.

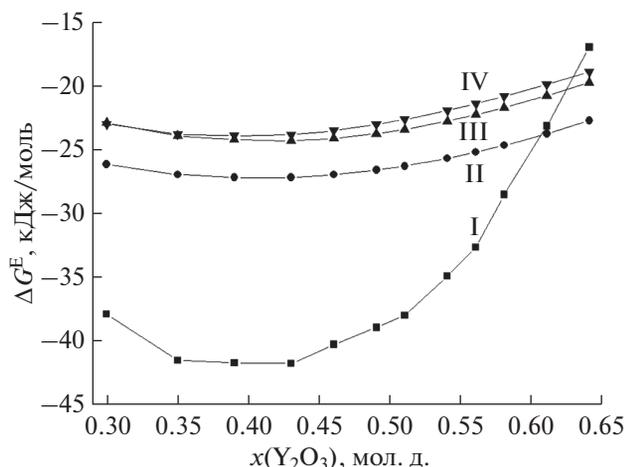


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ при температуре 2660 К и постоянном содержании ZrO_2 , равном 0.21 мол. д. I — значения ΔG^E , полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии в работе [13]. II, III и IV — значения ΔG^E , рассчитанные по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Вильсона, Редлиха—Кистера и Колера соответственно.

более близким к экспериментальным данным по сравнению с величинами, рассчитанными методом Вильсона. Как следует из рис. 1, не наблюдается сближения величин ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$, рассчитанных методом Вильсона, и экспериментальных данных даже при содержании $\text{Sm}_2\text{O}_3 < 0.04$ мол. дол. (относительное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных величин сохраняет постоянное значение $\sim 20\%$). При расчетах по методам Колера и Редлиха—Кистера в данном случае наблюдается тенденция уменьшения относительного и абсолютного отклонений рассчитанных величин от экспериментальных значений по мере уменьшения мольной доли Sm_2O_3 .

Для расчета термодинамических свойств в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ аппроксимационные коэффициенты $\Lambda_{\text{YZ}}, \Lambda_{\text{ZY}}, \Lambda_{\text{YH}}, \Lambda_{\text{HY}}, \Lambda_{\text{ZH}}$ и Λ_{HZ} в уравнении Вильсона, описывающем концентрационные зависимости ΔG^E в соответствующих бинарных системах, были пересчитаны (с учетом независимости разности энергетических параметров взаимодействия компонентов $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ и $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ от температуры) к температуре 2660 К, при которой ранее были получены экспериментальные данные в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ [13]. Результаты расчета значений ΔG^E методом Вильсона приведены на рис. 2 при сопоставлении с экспериментальными данными [13] и величинами, полученными методами Редлиха—Кистера и Колера.

На рис. 2 наблюдается противоположная тенденция в изменении значений ΔG^E по срав-

нению с приведенными ранее примерами систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$. За исключением первого состава на рис. 2 величины, рассчитанные полуэмпирическими методами, завышены по сравнению с экспериментальными данными. Однако, как и в табл. 4 и на рис. 1, результаты, рассчитанные методом Вильсона, отличаются наименьшие относительные отклонения от экспериментальных данных по сравнению с полуэмпирическими методами Колера и Редлиха—Кистера в концентрационных областях, далеких от соответствующих бинарных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены возможности применения метода Вильсона для расчета значений избыточных энергий Гиббса в многокомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельных элементов, по соответствующим данным для бинарных систем при высоких температурах. Отмечены достоинства и ограничения использования энергетических параметров взаимодействия компонентов бинарных систем, рассчитанных методом Вильсона, для выявления тенденции изменения энергии взаимодействия оксидов редкоземельных элементов, циркония и гафния в рассмотренных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$. Показано, что результаты расчета избыточных энергий Гиббса в изученных трехкомпонентных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$, найденные методом Вильсона, в наибольшей степени по сравнению с другими рассмотренными полуэмпирическими методами соответствуют экспериментальным данным в концентрационных диапазонах, удаленных от бинарных систем.

Рассмотренные в настоящей работе потенциальные возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем могут найти применение для прогнозирования термодинамических свойств оксидных систем, перспективных для получения материалов высшей огнеупорности. Не менее важна фундаментальная значимость полученных результатов. С одной стороны, рассчитанные значения термодинамических свойств могут быть использованы при рассмотрении фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе оксидов редкоземельных элементов, экспериментальное изучение которых затруднено в силу значительной трудоемкости высокотемпературных исследований. С другой стороны, тестирование адекватности полуэмпирических подходов и выявление области их применимости является важнейшим шагом в процессе создания национальной базы термодинамических данных и моделей, необхо-

димой для дальнейшего прогнозирования физико-химических свойств как в оксидных системах, так и в материалах на их основе с целью поиска оптимальных технологических решений при экстремальных температурных воздействиях при синтезе и эксплуатации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90175.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 643. [*Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 832. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070162> <https://doi.org/10.1134/S0036023614070122>
2. *Данилов В.П., Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М.* // Журн. неорган. химии. 2014. V. 59. № 7. С. 836. <https://doi.org/10.7868/s0044457x14070058>
3. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Sokolova T.V.* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1259. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
4. *Ushakov S.V., Navrotsky A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 5. P. 1463. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05102.x>
5. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. 334 с.
6. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
7. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
8. *Stolyarova V.L.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 1. P. 60. [*Столярова В.Л.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 1. С. 60.] <https://doi.org/10.1070/RCR4549>
9. *Stolyarova V.L.* // Calphad. 2019. V. 64. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
10. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
11. *Kohler F.* // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 738. <https://doi.org/10.1007/BF00899814>
12. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. № 13. P. 1137. <https://doi.org/10.1002/rcm.7892>
13. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. V. 33. № 19. P. 1537. <https://doi.org/10.1002/rcm.8501>
14. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2020. V. 34. № 8. P. e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
15. *Morachevskii A.G., Tsybulov L.B., Kolosova E.Y., Tsemekhman L.S.* // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 1. P. 57. [*Морачевский А.Г., Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Цемехман Л.Ш.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 59.] <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0231-1>
16. *Morachevskii A.G., Kolosova E.Y., Tsemekhman L.S., Tsybulov L.B.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 7. P. 1040. [*Морачевский А.Г., Колосова Е.Ю., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1071.] <https://doi.org/10.1134/S107042720707004X>
17. *Wilson G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
18. *Orye R.V., Prausnitz J.M.* // Ind. Eng. Chem. 1965. V. 57. № 5. P. 18. <https://doi.org/10.1021/ie50665a005>
19. *McDonald C.M., Floudas C.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. № 5. P. 1674. <https://doi.org/10.1021/ie00044a020>
20. *Reddy K.R., Kumar D.B.K., Rao G.S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 5. P. 1412. <https://doi.org/10.1021/je3002078>
21. *Xu X., Madeira P.P., Teixeira J.A., Macedo E.A.* // Fluid Phase Equilib. 2003. V. 213. № 1–2. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00185-7)
22. *Sadeghi R.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 1. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.08.007>
23. *Zhao E., Yu M., Sauv e R.E., Khoshkbarchi M.K.* // Fluid Phase Equilib. 2000. V. 173. № 2. P. 161. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00393-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00393-9)
24. *Derevich I.V., Ermolaev V.S., Zol'nikova N.V., Mordkovich V.Z.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 191. [*Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З.* // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 243. <https://doi.org/10.7868/S0040357113020024> <https://doi.org/10.1134/S0040579513020024>
25. *Dong Ping Tao.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 363. № 1–2. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00603-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00603-1)
26. *Korolev A.A., Krayukhin S.A., Mal'tsev G.I.* // Russ. Metall. 2018. V. 2018. № 5. P. 473. [*Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И.* // Расплавы. 2017. № 5. С. 435.] <https://doi.org/10.1134/S0036029518050075>
27. *Stolyarova V.L.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1993. V. 7. № 11. P. 1022. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
28. *Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M.* In: Proc. 4th Intern. Conf. on Molten Slags and Fluxes. Sendai: The Iron and Steel Institute of Japan, 1992. P. 185.
29. *Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 3. P. 475. [*Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л.* // Журн. общ. химии.

2019. Т. 89. № 3. С. 452.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19030181>
<https://doi.org/10.1134/S1070363219030186>
30. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2018. V. 32. № 9. P. 686.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8081>
31. *Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 6. P. 914. [*Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 6. С. 846.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070>
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060078>
32. *Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtsov V.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 5. P. 773. [*Шилов А.Л., Столярова В.Л., Ворожцов В.А. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 5. С. 703.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20050219>
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050216>
33. *Chartrand P., Pelton A.D.* // *J. Phase Equilibria.* 2000. V. 21. № 2. P. 141.
<https://doi.org/10.1361/105497100770340192>
34. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 252. P. 123240.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123240>
35. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 794. P. 606.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.208>
36. *Белов А.Н., Семенов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. № 3. С. 589.
37. *Zinkevich M.* // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
38. *Stolyarova V.L., Semenov G.A.* *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems.* Chichester: John Wiley, 1994. 434 p.
39. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 13. P. 2640.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420130257>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:28+546.832:27

МОДИФИКАЦИЯ УНТС СОСТАВА HfB_2 –30% SiC ГРАФЕНОМ (1 ОБ. %) И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПОВЕДЕНИЕ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ВОЗДУХА

© 2021 г. Е. П. Симоненко^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, А. Ф. Колесников^б, А. В. Чаплыгин^б, А. С. Лысенков^с, И. А. Нагорнов^{а, д}, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

^бИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр-т Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^дРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 06.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Для ультравысокотемпературного керамического материала HfB_2 –30 об. % SiC , модифицированного сниженным количеством восстановленного оксида графена (1 об. %), изучены особенности окисления под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (тепловой поток изменялся в интервале 363–779 Вт см^{-2} , суммарное время воздействия 2000 с). Установлено, что модифицирование керамического материала HfB_2 –30 об. % SiC относительно низким количеством восстановленного оксида графена (1 об. %) не позволило избежать эффекта резкого роста средней температуры поверхности до 2300–2400°C. Однако показано, что значительно увеличивается временной интервал существования на поверхности температуры <1800–1850°C, вероятно, за счет повышения теплопроводности керамики. Определена скорость уноса материала, равная 6.5×10^{-4} г см^{-2} мин^{-1} , это значение является промежуточным между таковыми для керамики HfB_2 – SiC и керамики, модифицированной 2 об. % графена. Изучены особенности микроструктуры и элементного состава как окисленной поверхности, так и сколов материала, определена структура и толщина окисленной приповерхностной области.

Ключевые слова: УНТС, графен, HfB_2 , SiC , окисление, высокоэнтальпийный поток воздуха, индукционный плазматрон

DOI: 10.31857/S0044457X21090142

ВВЕДЕНИЕ

Ультравысокотемпературные керамические материалы (УНТС) на основе систем ZrB_2 – SiC и HfB_2 – SiC приобретают все большую актуальность в связи с растущим объемом знаний об их свойствах и разработкой новых эффективных методик изготовления [1–12]. Так, помимо возможностей их применения в качестве материалов, работоспособных при аэродинамическом нагреве до температур >2000°C [13–17], такие керамики рассматривают в качестве перспективных материалов для альтернативной энергетики [18–20], каркасных компонентов для металлокерамики [21] и др. Однако для данных материалов комплекс положительных свойств (высокие температуры плавления и теплопроводность, неплохие твердость и прочность на изгиб, высокая стойкость к окислению, в том числе в сверхзвуковом потоке воздуха) ухудшается с прикладной точки зрения

типичными для керамических материалов хрупкостью и плохой стойкостью к термическому удару, что значительно ограничивает их применение в условиях циклического нагрева.

В качестве решения вопроса с улучшением механических свойств в настоящее время проводятся исследования по допированию ультравысокотемпературных композитов MB_2 – SiC ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) компонентами различной химической природы, например, тугоплавкими карбидами металлов, прежде всего карбидами элементов IV–VI группы [22–26], нитридами [27, 28], оксидами, позволяющими стабилизировать продукты окисления ($\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$) в тетрагональной или кубической модификации [29–31], металлами [32–34] и др.

Особый интерес в качестве модифицирующих компонентов вызывают углеродные материалы [35]: армирующие углеродные волокна (непрерывные или порезанные) [36–41], введение кото-

рых переводит УНТС в класс керамоматричных композитов, обладающих прекрасными механическими свойствами, углеродные нанотрубки [42–46], графитовые пластинки [47–51], упрочняющее влияние которых тем больше, чем меньше толщина этих пластинок, а также графен [52–58] как крайний случай очень тонких пластин графита.

В литературе имеются свидетельства [56–60] о том, что графен является очень привлекательным упрочняющим компонентом для ультравысокотемпературной керамики, поскольку благодаря таким свойствам, как высокие теплопроводность, прочность в плоскости и удельная площадь поверхности, дает возможность существенно повысить прочность и устойчивость к тепловым ударам (при некотором неизбежном снижении прочности). При этом установлено, что использование для введения углеродного компонента не самого графена, а его так называемого оксида (GO), позволяет значительно повысить равномерность распределения графена в объеме. В результате при введении 5 об. % GO [57] значение K_{IC} материала ZrB_2 –20 об. % SiC достигает $7.32 \text{ МПа м}^{1/2}$, причем прочность полученного композита также была очень высока – 1055 МПа. В работе [56] показано, что и при введении меньшего количества графена (от 0.5 мас. %) наблюдается повышение вязкости разрушения при практическом сохранении прочности на уровне 940–1050 МПа.

Несмотря на столь обнадеживающие данные об улучшении механических свойств керамических материалов на основе систем ZrB_2 – SiC и HfB_2 – SiC , модифицированных графеном, исследования, посвященные изучению их стойкости к окислению, практически отсутствуют. Ранее [61] нами исследовано воздействие сверхзвукового потока диссоциированного воздуха на ультравысокотемпературный композит состава (HfB_2 –30 об. % SiC)–2 об. % C_G , полученный с применением золь-гель технологии и реакционного горячего прессования порошка HfB_2 –(SiO_2 – C)– $r\text{GO}$, где $r\text{GO}$ – восстановленный оксид графена. Установлено, что введение всего 2 об. % графена позволило предотвратить наступление резкого нагрева поверхности образца до температур 2300–2700°C (так называемого скачка температуры [62]), вероятно, за счет большей теплопроводности. Благодаря сниженной температуре поверхности, которая за все время воздействия (2000 с) не превысила значение 1685°C, наблюдалось значительное (на порядок) уменьшение толщины окисленной приповерхностной области, а также трехкратное снижение скорости уноса с единицы поверхности.

Настолько существенное изменение окислительного поведения УНТС при допировании его

всего двумя объемными процентами графена привело к мысли о практической значимости исследования возможности дальнейшего снижения содержания модифицирующего компонента.

Целью настоящей работы является получение и исследование окислительного поведения под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха ультравысокотемпературного керамического материала (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ос. ч., ЭКОС-1), бакелитовый лак ЛБС-1 (карболит), муравьиная кислота CH_2O_2 (>99%, Спектр-Хим), диборид гафния (>98%, размер частиц ~2–3 мкм, размер агрегатов ~20–60 мкм, Тугоплавкие материалы), оксид графена (размер пластинок ≤ 3 мкм, число графеновых слоев ≤ 2 , АккоЛаб).

Методика получения УНТС на основе HfB_2 –30 об. % SiC , модифицированных восстановленным оксидом графена, подробно описана в [61]. В частности, для синтеза композиционного порошка HfB_2 –(SiO_2 – C)– $r\text{GO}$ в этанольном растворе фенолформальдегидной смолы (полимерного источника углерода) диспергировали порошок оксида графена, растворяли муравьиную кислоту и тетраэтоксисилан. Далее инициировали процесс гидролиза тетраэтоксисилана, а в полученном коллоидном растворе диспергировали порошок HfB_2 . После гелеобразования и сушки в роторном испарителе ксерогель подвергали термической обработке в условиях динамического вакуума при температуре 400°C, в результате чего происходил пиролиз его органических компонентов и образование восстановленного оксида графена.

Для изготовления керамического материала HfB_2 – SiC – C_G композиционный порошок консолидировали в графитовых пресс-формах с применением пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) при температуре 1800°C (скорость нагрева 10 град/мин, время выдержки 15 мин) и давлении 30 МПа [9–11, 15].

Изучение стойкости к окислению полученного материала (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха осуществляли на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 с применением звукового сопла с диаметром выходного сечения 30 мм. Расстояние от сопла до образца составляло 25 мм, расход воздуха – 3.6 г/с, давление в камере – 13–14 гПа. Образец в виде цилиндра диаметром 15 мм и толщиной ~3.6 мм вводили в высокоэнтальпийную воздушную струю при мощности анодного питания плазмотрона (N) 30 кВт, которую далее ступенча-

то увеличивали до 70 кВт с шагом 10 кВт. Время выдержки на каждой ступени ($N = 30\text{--}60$ кВт) составляло 2 мин, по достижении $N = 70$ кВт образец выдерживали до завершения эксперимента, суммарное время воздействия составляло 33 мин 20 с (2000 с).

Эксперимент проводили в геометрии, предусматривающей выступ образца относительно лицевой части медной водоохлаждаемой модели на 1 мм [8–10, 15]. С целью улучшения фиксации уплотнителя, в качестве которого использовали полоски бумаги на основе волокнистого SiC, их помещали в каркас из медной фольги, что несколько повысило теплоотвод от образца к модели по сравнению с описанными ранее экспериментами.

Измерение усредненной температуры поверхности нагретого образца выполняли с применением инфракрасного пирометра Mikron M-770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал $1000\text{--}3000^\circ\text{C}$, диаметр области визирования составлял ~ 5 мм в центральной части образца). Изучение распределения температур по поверхности образца осуществляли с использованием термовизора Тандем VS-415U: запись термоизображений проводили при установленном значении спектрального коэффициента излучения ϵ на длине волны 0.9 мкм, равном 0.6. Далее в ходе анализа данных термовизора при необходимости значения температур поверхности корректировали на реальные значения ϵ .

Рентгенограммы поверхности образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ проводили с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Исследование особенностей микроструктуры окисленной поверхности и скола образца осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss с ускоряющим напряжением 1 и 20 кВ. Элементный состав областей определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение средней температуры поверхности образца (по данным пирометра) в зависимости от мощности анодного питания и давления в камере плазмотрона представлено в табл. 1. Указанные тепловые потоки к водоохлаждаемому медному калориметру (q) были определены ранее в отдель-

Таблица 1. Изменение средней температуры поверхности образца ($\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC)—1 об. % C_G в окрестности критической точки (пирометр спектрального отношения, t) в зависимости от времени воздействия и параметров процесса: мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона (13.8–14.2 ГПа), а также соответствующие значения теплового потока (q)

Время, мин	N , кВт	q , Вт см^{-2}	t , $^\circ\text{C}$
0 → 2	30	363	1293 → 1260
2 → 4	40	484	1363 → 1358
4 → 6	50	598	1445 → 1446
6 → 8	60	691	1531 → 1536
8	70	779	1625 → 1628
10	70	779	1626
15	70	779	1677
20	70	779	1750
23	70	779	1798
25	70	779	1810
26	70	779	1834
27	70	779	1916
28	70	779	1998
29	70	779	2076
30	70	779	2157
31	70	779	2248
32	70	779	2305
33.20	70	779	2368

Примечание. Тепловые потоки к водоохлаждаемому медному калориметру были определены в отдельных экспериментах, описанных в [63].

ных экспериментах, описанных в [63], и изменялись от 363 ($N = 30$ кВт) до 779 Вт см^{-2} ($N = 70$ кВт).

Кривая изменения температуры поверхности образца в ходе эксперимента в сравнении с данными, полученными в [61] для образцов состава $\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC и ($\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC)—2 об. % C_G при одинаковом воздействии сверхзвукового потока высокоэнthalпийного воздуха, приведена на рис. 1. Видно, что тенденции изменения температуры поверхности по мере повышения мощности анодного питания плазмотрона аналогичны для указанных образцов (до 500 с воздействия): по мере ступенчатого увеличения N происходит соответствующий рост температуры. При этом при допировании керамики одним объемным процентом графена температура поверхности при мощности 30–50 кВт лишь немногим меньше, чем для немодифицированного образца $\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC (рис. 1, красная кривая). По достижении мощности $N = 60$ кВт поведение материала становится похожим на поведение материала ($\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC)—2 об. % C_G (рис. 1, зеленая кривая): при фиксированной мощности темпера-

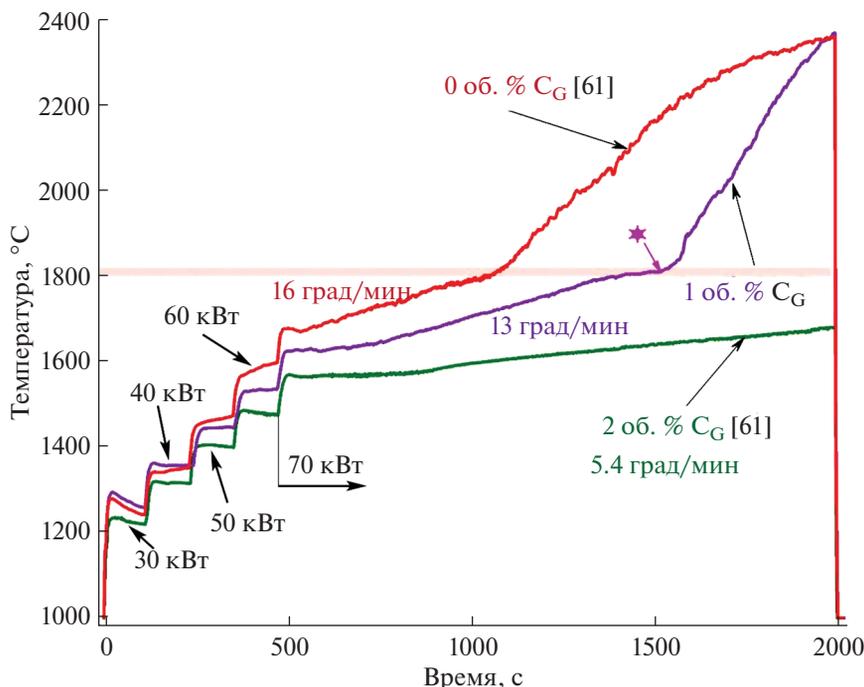


Рис. 1. Изменение усредненной температуры поверхности образца состава $(\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC})\text{–}1 \text{ об. \% C}_G$ по сравнению с таковым для образцов $\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC}$ и $(\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC})\text{–}2 \text{ об. \% C}_G$ [61].

тура поверхности практически не изменяется со временем, в то время как для материала $\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC}$ она начинает расти.

Необходимо также отметить, что по достижении максимальной мощности 70 кВт для полученного материала $(\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC})\text{–}1 \text{ об. \% C}_G$ (рис. 1, фиолетовая кривая) на кривой можно выделить три участка с различным наклоном. Так, во временном интервале 495–770 с температура практически не растет ($1632 \rightarrow 1642^\circ\text{C}$), скорость ее изменения составляет ~ 2 град/мин. Далее с 770 по 1540 с скорость роста температуры несколько увеличивается до значения 13 град/мин, в результате чего поверхность приобретает температуру $\sim 1800^\circ\text{C}$. Последующая выдержка при $N = 70$ кВт приводит к излому на температурной кривой – скорость нагрева резко повышается до 73 град/мин.

Для материалов с различным содержанием графена, которое, очевидно, определяет теплопроводность керамики в целом, различается также и скорость достижения средней температуры поверхности 1800°C , после чего происходит достаточно резкий разогрев поверхности до $\sim 2400\text{–}2500^\circ\text{C}$: 16 град/мин (0 об. % C_G) \rightarrow 13 град/мин (1 об. % C_G) \rightarrow 5.4 град/мин (2 об. % C_G), т.е. для образца с наибольшим количеством графена $(\text{HfB}_2\text{–}30 \text{ об. \% SiC})\text{–}2 \text{ об. \% C}_G$ температура поверхности не успела повыситься до критического значения 1800°C из-за достаточно низкой скорости 5.4 град/мин. Для немодифицированного ма-

териала “скачок температуры” наблюдался после выдержки при $N = 70$ кВт в течение ~ 570 с (9.5 мин). Допирование же керамики всего одним объемным процентом графена позволило растянуть этот временной интервал почти в два раза до ~ 1030 с (17 мин).

Исследование распределения температуры по поверхности в различные моменты воздействия подтверждает данные измерений пирометром (рис. 2–4). Из рис. 2 и 3 видно, что на начальных этапах воздействия сверхзвуковой воздушной струи наблюдается систематическое повышение температуры, которая распределена по поверхности образца очень равномерно. Далее (рис. 3) в результате постепенного испарения с поверхности защитного слоя силикатного стекла после 25 мин (>1500 с) на поверхности начинают проявляться локальные участки с температурой, существенно превышающей среднюю (рис. 3, 1545 с эксперимента). Появление таких перегретых очагов еще более ускоряет испарение с поверхности защитного стекловидного слоя, что приводит к перелому на кривой изменения средней температуры (рис. 1). Последующая выдержка приводит к увеличению площади и температуры перегретых участков поверхности, в том числе за счет образования выпуклостей – пузырьков, которые формируются на основе дисперсных несвязанных частиц HfO_2 , спонтанно структурированных в результате резкого испарения компонентов

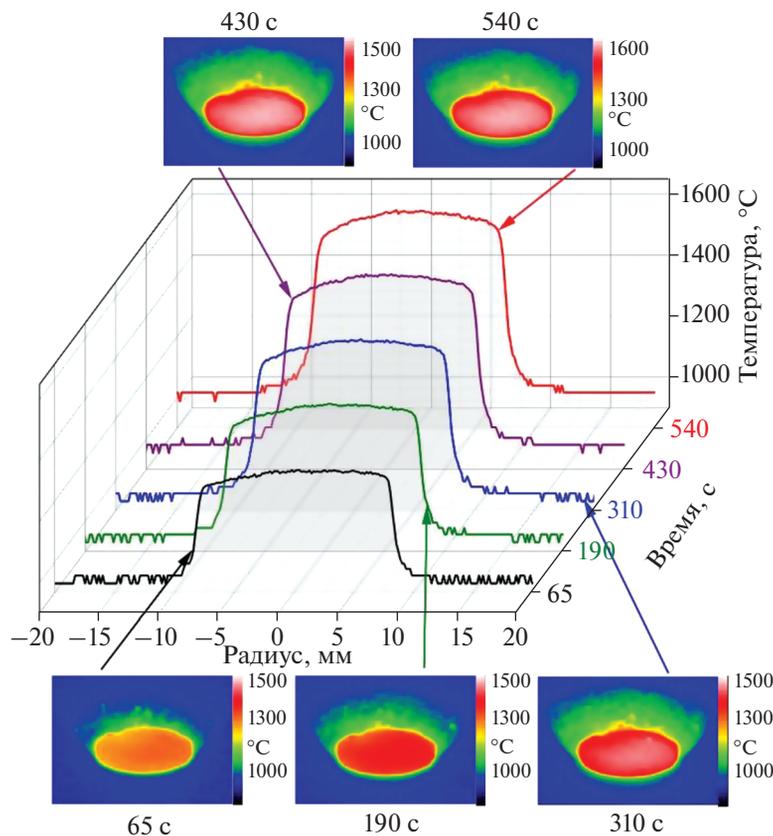


Рис. 2. Тепловые изображения и соответствующие им распределения температуры по диаметру образца (HfV_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G при ступенчатом повышении мощности анодного питания плазмотрона с 30 до 70 кВт (1–540 с эксперимента).

силикатного стекла из приповерхностной окисленной области композита.

Отдельный интерес вызывает и процесс охлаждения поверхности образца при отключении нагрева. Как видно из рис. 4, благодаря активному отводу тепла по кондуктивному механизму уже на второй секунде после отключения нагрева исчезают перегретые области, а распределение температуры выравнивается по всей поверхности.

Потеря массы образца в результате воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного воздуха составила 0.4%, соответствующая скорость уноса (рис. 5) – $6.5 \times 10^{-4} \text{ г см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Несмотря на то, что полученное значение является промежуточным между таковыми для материалов HfV_2 –30 об. % SiC и (HfV_2 –30 об. % SiC)–2 об. % C_G после аналогичного воздействия [61], необходимо отметить, что оно все же ближе к данным для керамики, модифицированной 2 об. % графена. Вероятно, это связано с меньшей деструкцией благодаря меньшей длительности выдержки при температурах > 1800 – 2000°C .

Рентгенофазовый анализ окисленной поверхности образца (HfV_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G

(рис. 6) свидетельствует о том, что ее фазовый состав соответствует таковому для немодифицированного HfV_2 –30 об. % SiC [61]: единственным кристаллическим продуктом окисления в данном случае является моноклинный оксид гафния [64] с несколько увеличенными параметрами решетки. Очевидно, это связано с тем, что в обоих случаях образцы подвергались длительному воздействию температур выше 1800 – 2000°C , что привело к интенсивному испарению компонентов силикатного стекла с поверхности. Вероятно, именно в связи с высокими температурами поверхности образца (HfV_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G отсутствует фаза кристаллической борной кислоты [65], зафиксированная на поверхности образца (HfV_2 –30 об. % SiC)–2 об. % C_G после испытания (температура не превышала 1685°C).

Микроструктура окисленной поверхности образца также значительно напоминает таковую для немодифицированного образца HfV_2 –30 об. % SiC (рис. 7, 8). Поскольку на финальных этапах нагрева наблюдался значительный перепад температур центральной и периферическими областями, эти участки проанализированы отдельно. По

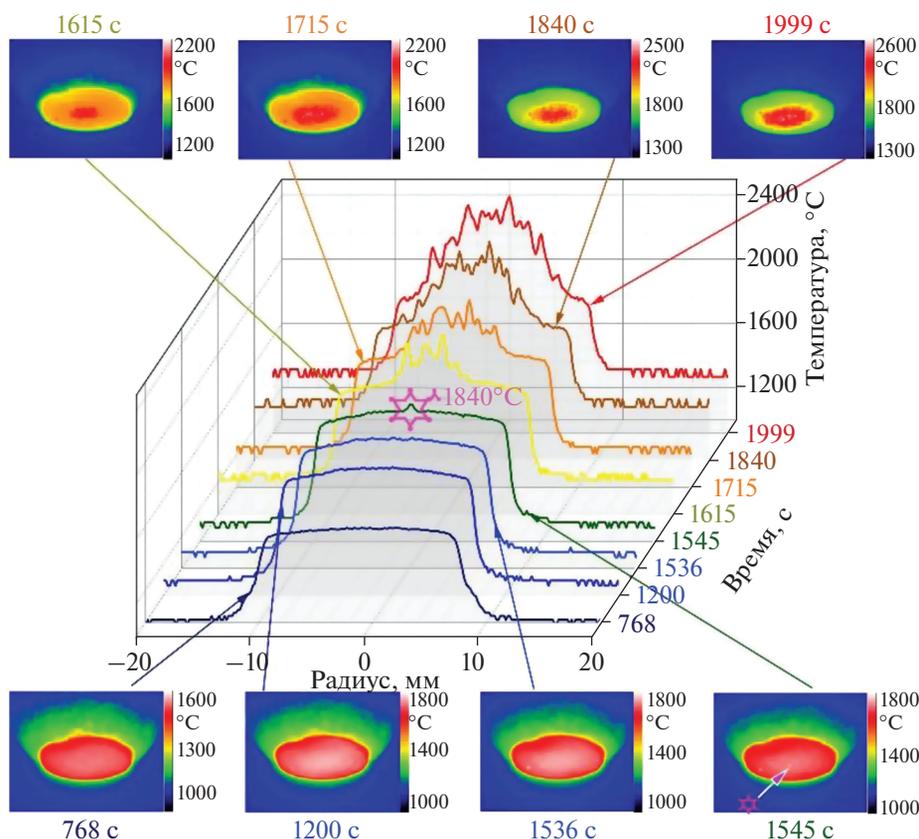


Рис. 3. Тепловые изображения и соответствующие им распределения температуры по диаметру образца (HfB₂–30 об. % SiC)–1 об. % C_G при выдержке при мощности анодного питания плазматрона 70 кВт (768–1999 с эксперимента).

данным EDX-анализа, на поверхности превалирует оксид гафния (табл. 2).

В целом поверхность представляет собой пористую керамическую корку, на поверхности ко-

торой присутствуют крупные выпуклости и кратеры от разорвавшихся пузырьков диаметром до 400–700 мкм. Эти образования, очевидно, сформировались в результате накопления газообраз-

Таблица 2. Соотношения $n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$ (по данным EDX-анализа) в центральной и периферийных областях поверхности материала (HfB₂–30 об. % SiC)–1 об. % C_G после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха, а также толщина окисленного слоя в центральной области в сравнении с данными, полученными в [61] для немодифицированного материала и допированного 2 об. % графена

Образец	Температура на поверхности в конце термохимического воздействия, °C*	$n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$		Толщина окисленного слоя (центральная область), мкм		
		центральная область	периферийная область	силикатное стекло с распределенными частицами HfO ₂	SiC-обедненная область	суммарная
HfB ₂ –30 об. % SiC [61]	2360	14.9	16.7	45–130	230–245	280–400
(HfB ₂ –30 об. % SiC)–1 об. % C _G	2370	6.9	38.0	40–60	100–110	200–250
(HfB ₂ –30 об. % SiC)–2 об. % C _G [61]	1680	1.3	2.1	20–30	0–15	20–45

*В центральной области по данным пирометра спектрального отношения.

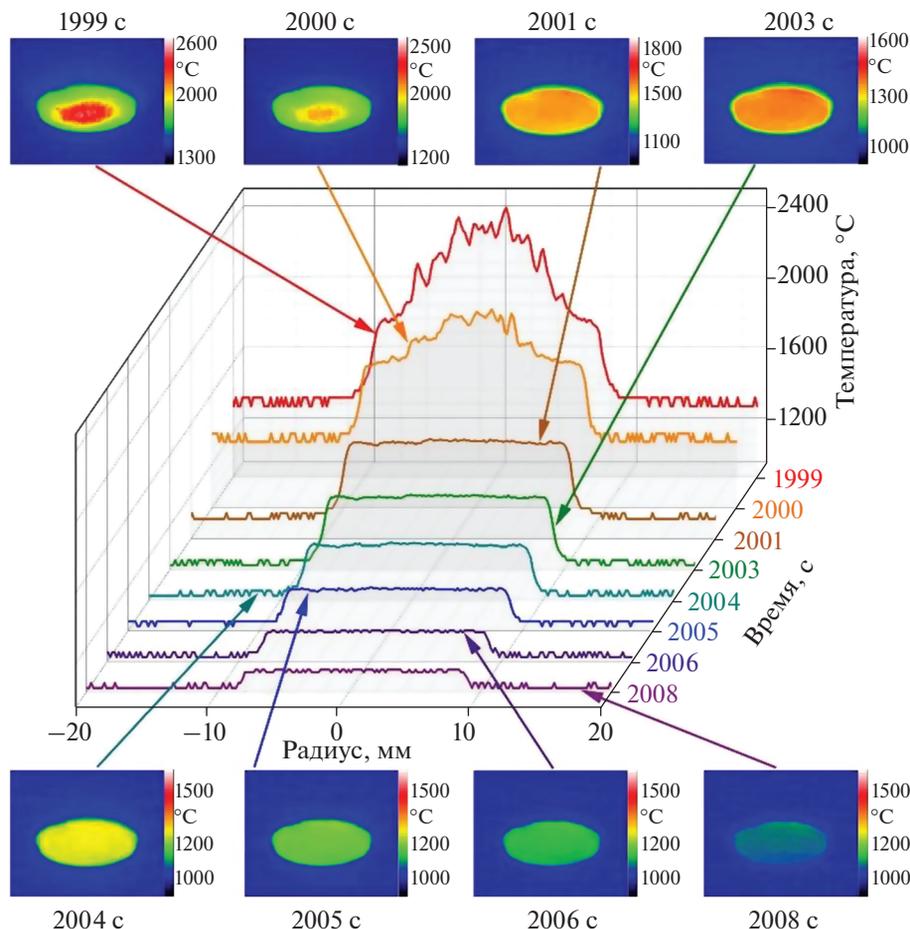


Рис. 4. Тепловые изображения и соответствующие им распределения температуры по диаметру образца (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G при охлаждении образца после отключения нагрева (1999–2008 с эксперимента).

ных продуктов окисления в слое силикатного стекла, расположенного в приповерхностной области и имеющего из-за повышенных температур относительно невысокую вязкость. Как видно на рис. 7б, 7д, 7е, дно таких кратеров состоит преимущественно из расплава стекловидной фазы, а на стенках заметно постепенное увеличение доли частиц HfO_2 , смоченных силикатным стеклом. По мере удаления от центра образца и, соответственно, снижения температуры поверхности (которая, тем не менее, не была ниже 1830–1870°C даже на самом краю образца) количество крупных выпуклостей и их диаметр снижаются (<250 мкм), а кратеры от разорвавшихся пузырьков полностью исчезают. На поверхности присутствуют лишь относительно небольшие образования диаметром ~30 мкм.

Вероятно, именно потому, что к краю образца (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G на поверхности сокращается количество разорвавшихся пузырьков, внутренняя сторона которых имеет высокое содержание SiO_2 , наблюдается и увеличение со-

отношения $n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$ при переходе от центральной к периферической области.

Анализ суммарных данных элементного анализа окисленных поверхностей образцов (HfB_2 –30 об. % SiC)– x об. % C_G ($x = 0, 1, 2$) с учетом сведений из [61] подтверждает логичный и очевидный вывод о том, что соотношение $n(\text{Hf}) : n(\text{Si})$ на окисленной поверхности в центральной области тем больше, чем выше формировалась температура поверхности и чем более длительно время она превышала 1800°C, так как данные условия стимулируют испарение компонентов силикатного стекла.

Изучение скола поверхности (рис. 9) свидетельствует о том, что в центральной области суммарная толщина окисленного слоя существенно меньше таковой для образца HfB_2 –30 об. % SiC [61] и составляет 200–250 мкм. В данном случае можно четко выделить не только верхний окисленный слой, представляющий собой расплав силикатного стекла, в котором распределены слабо связанные и относительно дисперсные частицы HfO_2

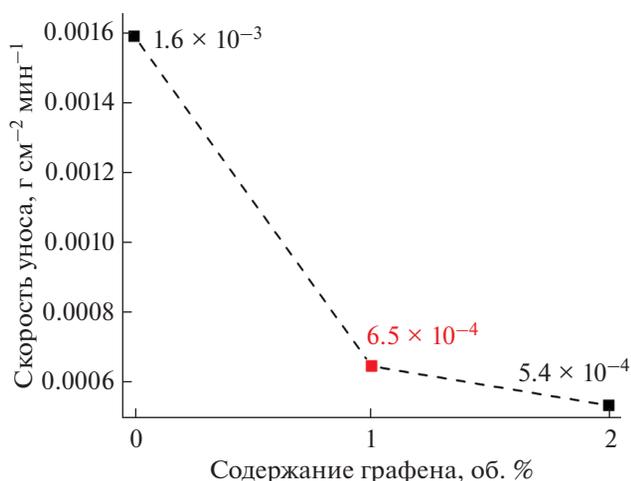


Рис. 5. Скорости уноса ультравысокотемпературных керамических материалов после длительного (2000 с) воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха; для образцов, содержащих 0 и 2 об. % графена, использованы данные [61].

(рис. 9б, 9д), но и пористый, обедненный карбидом кремния слой. Использование более высокого ускоряющего напряжения 20 кВ (рис. 10) позволило установить, что неровный рельеф окисленной поверхности образца и присутствующие выпуклости формируются исключительно из-за образования газовых пузырьков в тонкой прослойке между SiC -обедненным слоем и верхним

слоем, в котором преобладают частицы HfO_2 , связанные между собой силикатным расплавом. Для частиц HfO_2 в расплаве не свойственно узкое распределение по размерам; их дисперсность изменяется от ~ 0.5 – 0.9 мкм для частиц, близких к сферическим, до вертикально ориентированных сростков длиной до 5–6 мкм и диаметром до 2.5–3 мкм. Их доля относительно силикатной фазы по мере приближения к поверхности растет (рис. 9г). Толщина такого верхнего подвижного слоя составляет ~ 40 – 60 мкм.

Толщина расположенного ниже SiC -обедненного слоя составляет порядка 100–110 мкм. Однако, как видно на рис. 9е, 9ж, в ней также можно условно выделить наиболее пористый слой толщиной ~ 60 – 90 мкм (рис. 9к, 9л), ниже которого плотность материала постепенно увеличивается, переходя в неокисленную керамику (рис. 9з, 9и).

Сравнительный анализ показывает (табл. 2), что несмотря на близкие средние температуры поверхности, сформировавшиеся к окончанию длительного (2000 с) воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха, для образцов HfB_2 -30 об. % SiC и $(\text{HfB}_2$ -30 об. % $\text{SiC})$ -1 об. % C_G в центральной области толщина верхнего окисленного слоя на основе силикатного стекла с распределенными в нем частицами HfO_2 различается не столь значительно, в то время как толщина пористого SiC -обедненного слоя при допировании всего 1 об. % графена снижается более чем в 2 раза. Тем не менее стоит отметить, что повышение

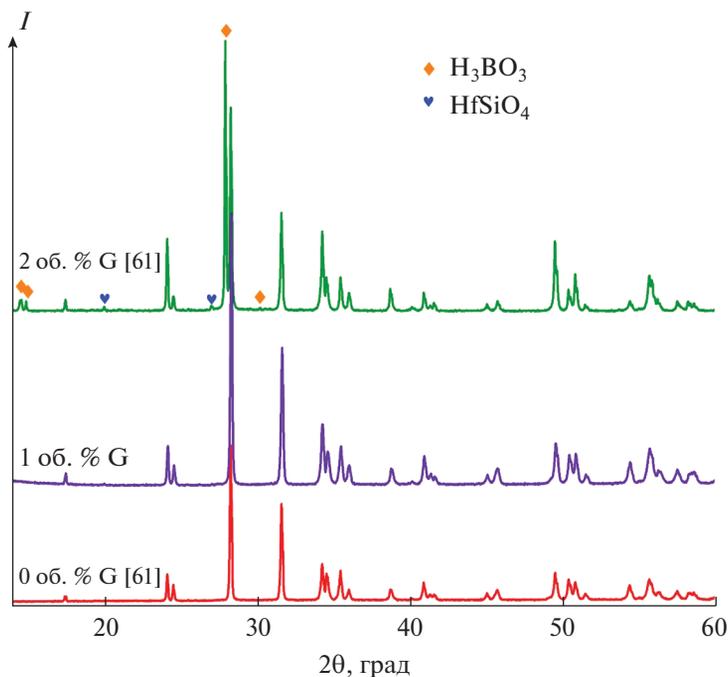


Рис. 6. Рентгенограммы окисленной поверхности образца состава $(\text{HfB}_2$ -30 об. % $\text{SiC})$ -1 об. % C_G в сравнении с таковыми для образцов HfB_2 -30 об. % SiC и $(\text{HfB}_2$ -30 об. % $\text{SiC})$ -1 об. % C_G [61], неотмеченные рефлексы относятся к фазе моноклинного оксида гафния.

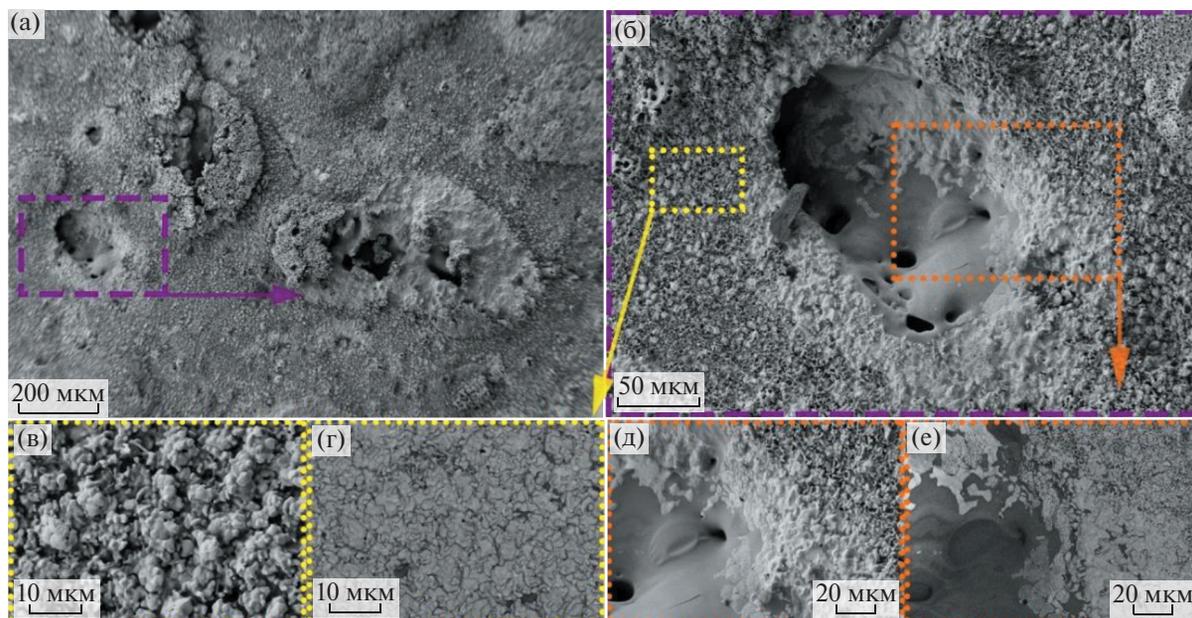


Рис. 7. Микроструктура окисленной поверхности образца состава $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}1 \text{ об. \% C}_G$ в центральной области (по данным РЭМ): а, б, в, д – по данным детектора вторичных электронов, г, е – в режиме контраста по среднему атомному номеру, ускоряющее напряжение 1 кВ.

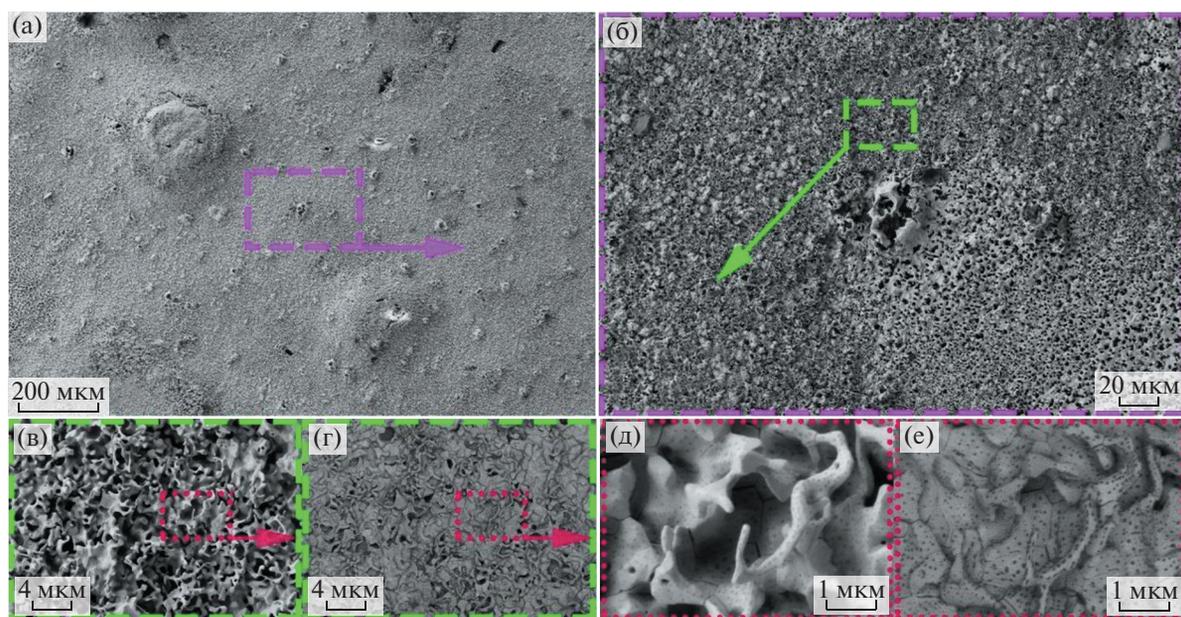


Рис. 8. Микроструктура окисленной поверхности образца состава $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}1 \text{ об. \% C}_G$ в периферийной области (по данным РЭМ): а, б, в, д – по данным детектора вторичных электронов, г, е – в режиме контраста по среднему атомному номеру, ускоряющее напряжение 1 кВ.

содержания графена до 2 об. % позволяет уменьшить суммарную толщину окисленного слоя на порядок. Данный эффект наглядно демонстрирует деструктивное влияние на стойкость материала к окислению в результате “скачка температур” до значений $>1800\text{--}2000^\circ\text{C}$, который приводит к резкому повышению интенсивности испарения компонентов защитного силикатного стекла. Вероятно,

в данном случае именно большая длительность воздействия способствовала более глубокому окислению материала $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}1 \text{ об. \% C}_G$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием золь-гель технологии и реакционного горячего прессования изготовлен

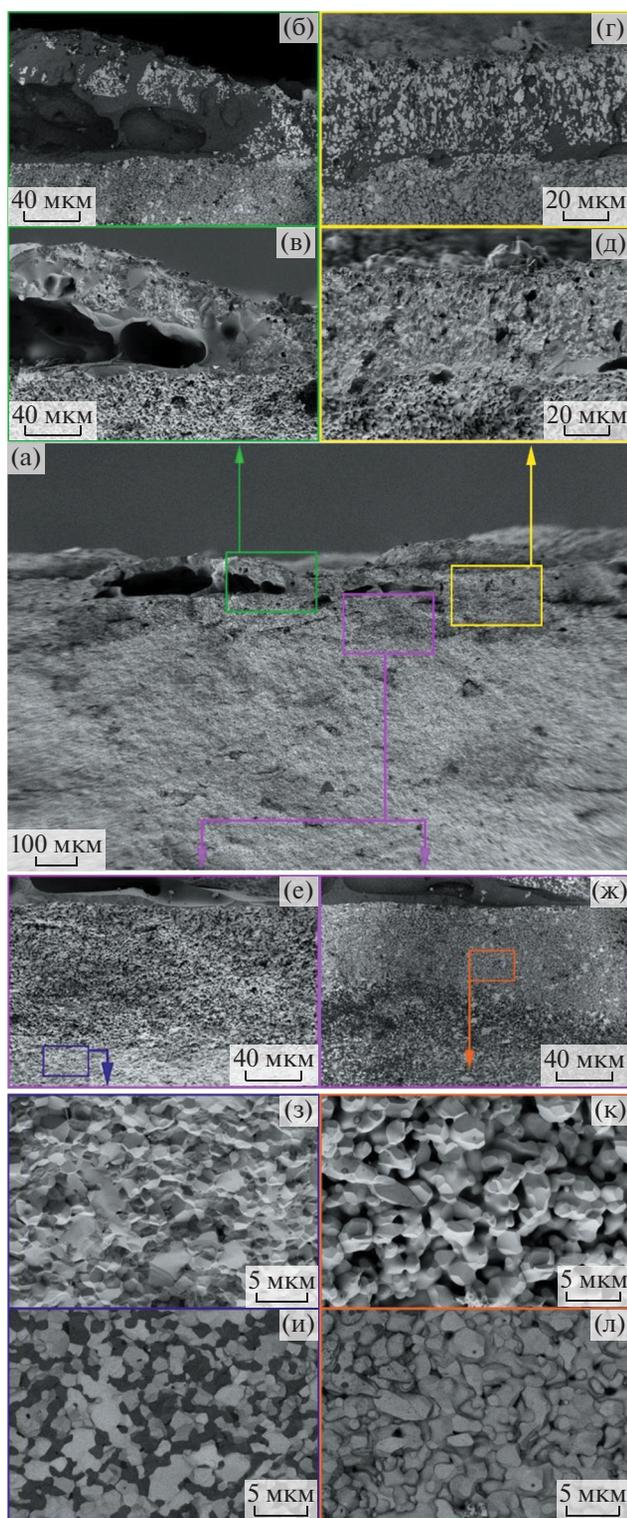


Рис. 9. Микроструктура скола образца состава (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G после термохимического воздействия (по данным РЭМ): а, в, д, е, з, к – по данным детектора вторичных электронов, б, г, ж, и, л – в режиме контраста по среднему атомному номеру, ускоряющее напряжение 1 кВ.

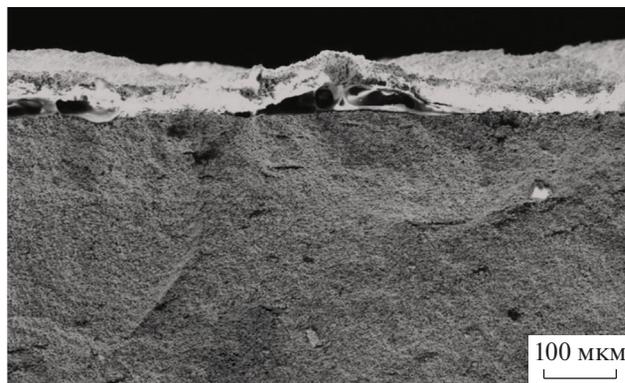


Рис. 10. Микроструктура скола образца состава (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G после термохимического воздействия (по данным РЭМ), ускоряющее напряжение 20 кВ.

ультравысокотемпературный керамический материал HfB_2 –30 об. % SiC, модифицированный 1 об. % восстановленного оксида графена.

Изучено окисление полученного материала под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (тепловой поток изменялся в интервале 363–779 Вт см^{-2}) в течение длительного времени (2000 с).

Установлено, что модифицирование керамического материала HfB_2 –30 об. % SiC относительно низким количеством восстановленного оксида графена (1 об. %) не позволило избежать эффекта резкого роста средней температуры поверхности до 2300–2400°C. Однако оно дает возможность растянуть интервал существования температуры поверхности <1800–1850°C (начало “скачка температур” с интенсивным испарением силикатного стекла) с ~18 до 25 мин, вероятно, за счет повышения теплопроводности керамики. Таким образом, время окисления керамики, при котором температура поверхности превышает 1800°C (что приводит к наиболее значительной деструкции материала) сократилось практически в 2 раза – с 15 (керамика HfB_2 –30 об. % SiC [61]) до 8 мин (керамика (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G).

Данный режим нагрева привел к существенному снижению скорости уноса материала с 1.6×10^{-3} [61] до 6.5×10^{-4} г см^{-2} мин $^{-1}$, что скорее приближается к значениям, полученным в [61] для керамики (HfB_2 –30 об. % SiC)–2 об. % C_G (5.4×10^{-4} г см^{-2} мин $^{-1}$).

Показано, что для полученного материала (HfB_2 –30 об. % SiC)–1 об. % C_G примерно в два раза снизилась суммарная толщина окисленного слоя. Тем не менее, полученные значения все же существенно выше таковых для керамики, модифицированной 2 об. % графена, вероятно, из-за

высокотемпературного воздействия при температурах $>1800\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Можно предположить, что в случае сокращения длительности воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха до 20–25 мин деструкция керамики должна быть существенно ниже.

В целом, можно сделать вывод об эффективности модифицирования ультравысокотемпературных керамических материалов $\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC даже очень низким количеством графена (1 об. %), однако в данном случае следует обратить внимание на уменьшение времени его существования с минимальной деструкцией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование термохимического поведения образца, допированного графеном, выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-01-00056). Эксперимент на ВЧ-плазматроне ВГУ-4 частично поддержан государственным заданием Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (грант № АААА-А20–120011690135-5, модифицирование измерительных систем). Изучение эволюции микроструктуры и фазового состава образцов в результате интенсивного окисления выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. и др. // Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020.
2. Simonenko E.P., Sevast'yanov D. V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
3. Ma X., Wei C., Liu R. et al. // Corros. Sci. 2021. V. 182. P. 109283. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109283>
4. Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H. et al. // Ceram. Int. 2020. T. 47. № 8. P. 11438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.271>
5. Hassan R., Balani K. // Corros. Sci. 2020. V. 177. P. 109024. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109024>
6. Jafari S., Bavand-Vandchali M., Mashhadi M. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 94. P. 105371. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2020.105371>
7. Xia C., Delbari S.A., Ahmadi Z. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 29334. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.054>
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 606. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040191>
9. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1849. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140109>
10. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9>
11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
12. Piriou C., Rapaud O., Foucaud S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 1846. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.075>
13. Munguerra S., Di Martino G.D., Savino R. et al. // Int. J. Heat Mass Transf. 2020. V. 163. P. 120492. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120492>
14. Vaferi K., Vajdi M., Nekahi S. et al. // Ceram. Int. 2021. T. 47. № 1. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.164>
15. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1093. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023>
16. Mohammadzadeh B., Jung S., Lee T.H. et al. // Materials (Basel). 2020. V. 13. № 10. P. 2213. <https://doi.org/10.3390/ma13102213>
17. Mukherjee R., Basu B. // Adv. Appl. Ceram. 2018. V. 117. P. S2. <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1509169>
18. Silvestroni L., Sciti D., Zoli L. et al. // Renew. Energy. 2019. V. 133. P. 1257. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.036>
19. Lonné Q., Glandut N., Lefort P. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 4. P. 955. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.027>
20. Musa C., Licheri R., Orrù R. et al. // Sol. Energy. 2018. V. 169. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.036>
21. Qi Y., Jiang K., Zhou C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 4. P. 2239. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.009>
22. Sengupta P., Sahoo S.S., Bhattacharjee A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156668>
23. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
24. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
25. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
26. Shahriari M., Zakeri M., Razavi M. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2020. V. 93. P. 105350. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2020.105350>

27. *Nguyen V.-H., Shahedi Asl M., Delbari S.A. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.129>
28. *Pourmohammadie Vafa N., Ghassemi Kakroudi M., Shahedi Asl M.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 13. P. 21533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.255>
29. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 10. P. 1596. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100198>
30. *Vinci A., Zoli L., Galizia P. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 15. P. 5067. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.043>
31. *Guo S.* // *Adv. Appl. Ceram.* 2020. V. 119. № 4. P. 218. <https://doi.org/10.1080/17436753.2020.1755510>
32. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 11. P. 12451. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035>
33. *Ghasali E., Shahedi Asl M.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 15. P. 18078. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.011>
34. *Purwar A., Thiruvenkattam V., Basu B.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 10. P. 4860. <https://doi.org/10.1111/jace.15001>
35. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
36. *Fang C., Hu P., Dong S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 9. P. 2805. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.038>
37. *Sciti D., Zoli L., Vinci A. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.032>
38. *Zhang D., Hu P., Dong S. et al.* // *Corros. Sci.* 2019. V. 161. P. 108181. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108181>
39. *Zhang D., Hu P., Feng J. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 5. P. 5467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.001>
40. *Shahedi Asl M.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 15047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.030>
41. *Vinci A., Zoli L., Landi E. et al.* // *Corros. Sci.* 2017. V. 123. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.012>
42. *Popov O., Vleugels J., Zeynalov E. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 15. P. 5012. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.039>
43. *Dubey S., Awasthi S., Nisar A. et al.* // *JOM.* 2020. V. 72. № 6. P. 2207. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04164-x>
44. *Nisar A., Ariharan S., Venkateswaran T. et al.* // *Carbon N. Y.* 2017. V. 111. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.002>
45. *Shahedi Asl M., Farahbakhsh I., Nayebi B.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 1950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.165>
46. *Lin J., Huang Y., Zhang H. et al.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 15261. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.207>
47. *Yue X., Peng X., Wei Z. et al.* // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 2. P. 370. <https://doi.org/10.3390/ma13020370>
48. *Wang A., Liao H., Zhang T. et al.* // *Int. J. Ceram. Eng. Sci.* 2020. V. 2. № 2. P. 101. <https://doi.org/10.1002/ces2.10041>
49. *Pourmohammadie Vafa N., Ghassemi Kakroudi M., Shahedi Asl M.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 8561. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.086>
50. *Shahedi Asl M., Nayebi B., Motallebzadeh A. et al.* // *Compos. Part B Eng.* 2019. V. 175. P. 107153. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107153>
51. *Li H., Wang Y., Wang Z. et al.* // *J. Micromechanics Microengineering.* 2018. V. 28. № 10. P. 105022. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aad79b>
52. *Cheng Y., Liu Y., An Y. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 8. P. 2760. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.029>
53. *Cheng Y., Lyu Y., Zhou S. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 3. P. 4113. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.250>
54. *Cheng Y., Lyu Y., Han W. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. P. Jace. 16068. <https://doi.org/10.1111/jace.16068>
55. *Wei C., Yu C., Liu X. et al.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 14493. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.063>
56. *Zhang B., Zhang X., Hong C. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 18. P. 11675. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00822>
57. *Zhang X., An Y., Han J. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 58. P. 47060. <https://doi.org/10.1039/C5RA05922D>
58. *Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 625. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.028>
59. *Asl M.S., Nayebi B., Ahmadi Z. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 7334. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214>
60. *An Y., Xu X., Gui K.* // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 12. P. 14066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.014>
61. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021.
62. *Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2012. V. 26. № 4. P. 559. <https://doi.org/10.2514/1.T3798>
63. *Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 10. P. 1203. <https://doi.org/10.1134/S003602361610017X>
64. *Whittle K.R., Lumpkin G.R., Ashbrook S.E.* // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 2. P. 512. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.011>
65. *Zachariasen W.H.* // *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* 1934. V. 88. № 1–6. P. 150. <https://doi.org/10.1524/zkri.1934.88.1.150>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+546.711

ПЕРЬЕВАЯ ПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК MnO_x
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА

© 2021 г. Т. Л. Симоненко^{a, *}, Н. П. Симоненко^a, Ф. Ю. Горобцов^a, В. М. Пожарницкая^a,
Е. П. Симоненко^a, О. В. Глумов^b, Н. А. Мельникова^b, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

При комбинации золь-гель метода и перьевой плоттерной печати с использованием в качестве прекурсора гидролитически активного гетеролигандного комплекса $[Mn(C_3H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x]$ получены тонкие пленки MnO_x на поверхности подложек различного типа (стекло, кварц, оксид алюминия, Pt/ Al_2O_3 /Pt). Изучено влияние условий синтеза и параметров печати на микроструктуру, оптические и электрофизические свойства полученных планарных наноматериалов. Методом Кельвинзондовой силовой микроскопии оценена работа выхода электрона с поверхности пленок MnO_x . С использованием импедансной спектроскопии определена температурная зависимость удельной электропроводности полученных пленок в интервале температур 325–500°C. Показана перспективность предлагаемого метода синтеза и технологии печати при формировании тонкопленочных наноструктур оксида марганца для создания электродов суперконденсаторов и оптических устройств.

Ключевые слова: Mn_2O_3 , нанопорошок, золь-гель синтез, ацетилацетонат

DOI: 10.31857/S0044457X21090130

ВВЕДЕНИЕ

Марганец является переходным металлом, способным проявлять несколько степеней окисления и образовывать широкий ряд оксидов MnO_x (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , MnO_2) с различной кристаллической структурой, которые представляют значительный исследовательский и практический интерес. Так, оксиды марганца благодаря высокой окислительно-восстановительной активности чрезвычайно перспективны в качестве катализаторов, в частности, Mn_2O_3 обладает превосходной активностью в окислении CO [1, 2]. Кроме того, оксид марганца(III) характеризуется достаточно высокой теоретической электрической емкостью (~ 1018 мА ч $г^{-1}$ [3]), обусловленной возможностью протекания на его поверхности обратимых фарадеевских реакций в процессе заряда–разряда, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного компонента электродов суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом, а также литий-ионных аккумуляторов [4–8]. Согласно литературным данным, Mn_2O_3 представляет собой полупроводник p -типа с шириной запрещенной зоны ~ 1.4 эВ, характеризующийся высокой электропроводностью и

термодинамической стабильностью, что делает его подходящим материалом для опто- и фотоэлектроники (в частности, при разработке таких устройств, как солнечные батареи [9], фотокатализаторы [10, 11] и электрохромные устройства [12]), а также перспективным рецепторным компонентом электрохимических биосенсоров [13–15] и резистивных газовых сенсоров при детектировании летучих органических соединений [16, 17].

В настоящее время наиболее распространенными методами получения наноматериалов различного типа на основе оксидов марганца являются гидротермальный синтез [18, 19], темплатный синтез [20], метод совместного осаждения гидроксидов металлов [21], импульсное лазерное напыление [22, 23], спрей-пиролиз [24, 25], электроспиннинг [26, 27]. При этом в данном контексте необходимо особенно выделить золь-гель технологию, представляющую собой удобный метод, позволяющий получать наноматериалы различного типа [28–30]. Особенностью золь-гель технологии, предлагаемой в настоящей работе для формирования нанопорошков и тонких пленок оксида марганца, является использование гидролитически активного алкоксоацетилацето-

ната марганца $Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x$. Такой подход, в отличие от классических методик, использующих в качестве исходных реагентов неорганические соли, алкоксиды и другие традиционные прекурсоры, позволяет варьировать состав координационной сферы указанных комплексов и, соответственно, их реакционную способность, а также реологические характеристики их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации, что в итоге дает возможность прогнозировать целевые свойства получаемых наноматериалов [31–33].

На сегодняшний день при разработке альтернативных источников энергии (в частности, суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов) и газовых сенсоров оксиды марганца, как правило, используются в виде планарных наноструктур. В последнее время все более активно развивается направление формирования 2D-наноматериалов для устройств альтернативной энергетики и газовой сенсорики с помощью аддитивных технологий: трафаретной [34], струйной [35], аэрозольной [36], микроплоттерной [37, 38] и перьевой плоттерной печати [39, 40]. Привлечение печатных технологий позволяет повысить разрешение в латеральной плоскости, а также улучшить воспроизводимость процесса при автоматизированном формировании 2D-наноструктур необходимой, в том числе сложной, геометрии. Среди указанных методов формирования покрытий необходимо отметить перьевую плоттерную печать как одну из новых, недостаточно изученных разновидностей аддитивных технологий. Среди преимуществ данного метода следует отметить возможность печати непрерывных линий/фигур, чего невозможно добиться при использовании стандартной технологии струйной печати; доступность оборудования и диспенсеров; отсутствие жестких требований к реологическим параметрам используемых чернил; возможность формирования покрытий большой площади; высокую воспроизводимость геометрических параметров формируемых структур за счет непосредственного контакта капиллярного диспенсера и поверхности подложки; возможность печати на подложках со сложным рельефом поверхности. Все это позволяет проводить печать покрытий большой площади за короткое время, при этом взаимное загрязнение чернил различного состава сводится к минимуму за счет простоты конструкции и возможности быстрой смены доступных капиллярных картриджей. При этом в качестве функциональных чернил удобно использовать растворы предложенных нами выше гидролитически активных гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов металлов. Поскольку такие чернила представляют собой истинные растворы, по сравнению с классическими чернилами в виде дисперсий можно выделить существенное снижение вероятности

загрязнения печатающих головок и диспенсеров, минимизацию эффекта “кофейного пятна”, отсутствие необходимости стабилизации частиц твердой фазы и подавления процесса их седиментации, возможность варьирования реологических свойств в широком диапазоне и совместимость комплексов разных металлов для печати тонкопленочных наноструктур сложного химического состава.

Необходимо отметить, что среди описанных в литературе исследований, посвященных материалам на основе оксидов марганца, практически отсутствуют работы по получению планарных материалов соответствующего состава с помощью аддитивных технологий, а также по комплексному изучению их функциональных характеристик.

Таким образом, целью данной работы является получение нанопорошков и тонких пленок оксида марганца на поверхности подложек различного типа при комбинировании золь-гель метода и перьевой плоттерной печати, а также изучение влияния условий синтеза и печати указанных покрытий на особенности их микроструктуры, оптические и электрофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ксерогель и нанопорошок Mn_2O_3 получали с помощью золь-гель технологии. В качестве исходных реагентов использовали синтезированный ацетилацетонат марганца $[Mn(C_5H_7O_2)_2]$. На первом этапе синтеза был приготовлен раствор указанного β -дикетоната марганца в бутиловом спирте (концентрация металла составляла 0.2 моль/л), который затем подвергали термообработке в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на глицериновой бане (температура глицерина составляла 110°C). В ходе данного процесса происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные группы с образованием гидролитически активного гетеролигандного комплекса состава $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$.

УФ-спектры пропускания растворов координационных соединений до и после частичного замещения ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты записывали после их разбавления бутанолом до концентрации металла 0.002 моль/л с помощью UV-Vis спектрофотометра СФ-56. ИК-спектры пропускания растворов комплексов записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 в стеклах КВг в диапазоне волновых чисел 350–4000 cm^{-1} . Изменение показателя преломления раствора комплекса $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$ исследовали с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М.

Изучение реологических свойств полученного раствора прекурсора проводили с помощью рота-

Таблица 1. Режимы печати тонких пленок MnO_x на поверхности подложек различного типа

Материал подложки	Скорость; разрешение печати	Размеры напечатанной оксидной пленки	Обозначение образца
Стекло	5000 мм/мин; 100 мкм	9 × 9 мм	G
Кварц			Q
Оксид алюминия	50 мм/мин; 100 мкм	6 × 3 мм	A
Pt/Al ₂ O ₃ /Pt			PAP

ционного вискозиметра Брукфильда Fungilab SMART L (скорость сдвига 10–100 об/мин, шпиндель L2, температура во время измерений $22 \pm 2^\circ\text{C}$). С целью инициирования процессов гидролиза и поликонденсации в исследуемый раствор при перемешивании добавляли смесь дистиллированной воды и этанола ($\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 30\%$), после чего проводили сушку полученного геля при температуре 120°C до прекращения потери массы и формирования ксерогеля. Далее изучали термическое поведение (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА-анализатор SDT Q-600, ток воздуха 250 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин) ксерогеля до 1000°C , в результате чего был определен оптимальный температурный режим его трансформации в оксид.

Тонкие пленки MnO_x были сформированы с помощью перьевой плоттерной печати (Elektron XY Pen Plotter) с использованием полученного раствора алкоксоацетилацетоната марганца в качестве функциональных чернил. Печать покрытий осуществляли на поверхности подложек различного типа: стекло, кварц, поликристаллические Al_2O_3 -подложки (представляющие собой смесь α - и γ - Al_2O_3), а также специализированные Pt/Al₂O₃/Pt-подложки (представляющие собой поликристаллические пластины из оксида алюминия с нанесенным с одной стороны платиновым микронагревателем, а с другой – платиновыми встречно-штыревыми электродами), предназначенные для измерения электрофизических свойств наноматериалов планарного типа. С целью получения бездефектных сплошных оксидных покрытий были оптимизированы следующие параметры печати: скорость перемещения капиллярного диспенсера в горизонтальной плоскости (в случае стеклянных, кварцевых и Al_2O_3 -подложек она составляла 5000 мм/мин, в случае Pt/Al₂O₃/Pt-подложек – 50 мм/мин), а также разрешение печати 100 мкм (табл. 1).

Диаметр капиллярного диспенсера используемых функциональных чернил (вязкость 6.0 сП) составлял ~500 мкм. На поверхности всех типов подложек была произведена печать пленок растворов комплексов марганца, после чего в их объеме за счет атмосферной влаги инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, а в результате последующей сушки формировались по-

крытия ксерогеля. На следующем этапе проводили термообработку образцов при температуре 500°C (1 ч) с целью кристаллизации оксидных пленок.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного нанопорошка и тонких пленок был выполнен на дифрактометре D8 Advance (Bruker, $CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.3 с/точка, шаг 0.02°).

Морфология поверхности нанопорошка и тонкопленочных образцов на поверхности различных подложек была исследована методом растровой (РЭМ, Carl Zeiss NVision-40, Carl Zeiss, Inc.) и просвечивающей (JEOL JEM-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W) электронной микроскопии, а также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro-M, NT-MDT; сканирование проводилось с помощью зондов NSG-10 и Etalon HA-HR с покрытием W_2C), включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию (КЗСМ).

Измерение адгезии полученных тонких пленок проводили с помощью адгезиметра Elcometer 107 стандартным методом поперечных насечек.

Исследование электропроводности покрытий оксида марганца на поверхности Pt/Al₂O₃/Pt-датчиков было выполнено методом импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302 в диапазоне частот 1 МГц–100 Гц. Измерения импеданса проводили на воздухе в интервале температур 325 – 500°C . Температуру в измерительной ячейке поддерживали микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ101 (OVEN) с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и контролировали цифровым вольтметром 34420A (Agilent) с хромель-алюмелевой термопарой. Величину удельного сопротивления образцов рассчитывали с использованием программы ZView Scribner Associates, Inc (Version3.3c).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс частичного деструктивного замещения ацетилацетонатных групп на алкоксильные фрагменты в составе координационной сферы при синтезе гидролитически активного прекур-

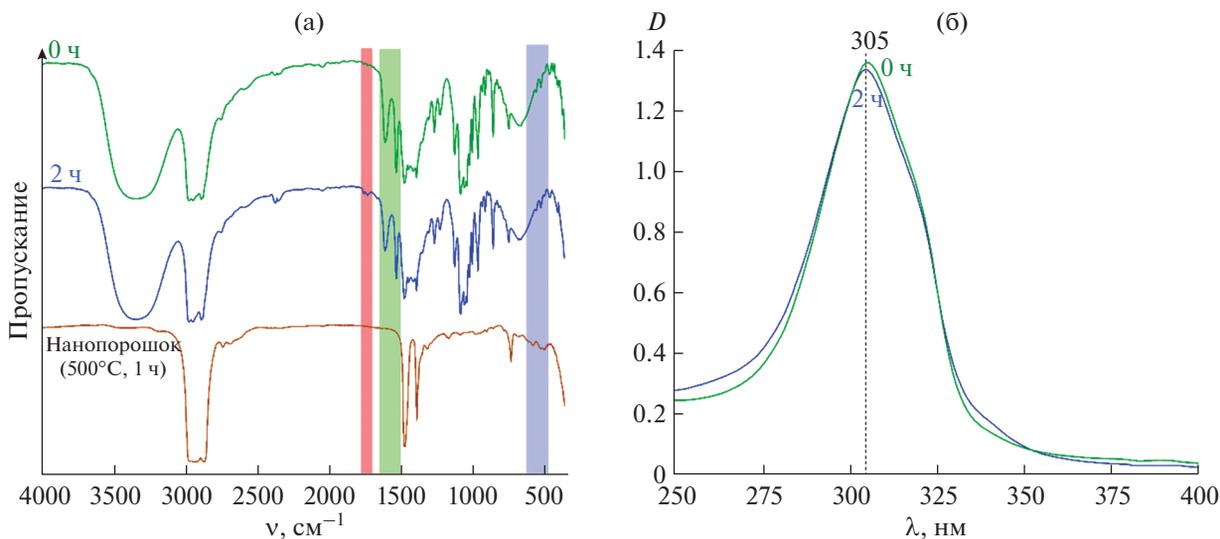


Рис. 1. ИК-спектры раствора комплексов марганца до и после термообработки, а также полученного нанопорошка Mn_2O_3 (а); УФ-спектры раствора комплексов марганца до и после термообработки (б).

состава $Mn(C_5H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x$ контролировали с использованием спектральных методов. Как видно из ИК-спектров пропускания (рис. 1а, зеленая область), в результате термообработки раствора комплекса снижается интенсивность полос поглощения с максимумами при 1520 и 1598 см^{-1} , характерных для валентных колебаний связей $C=C$ и $C=O$ координированных ацетилацетонатных лигандов. Кроме того, в спектрах наблюдается появление малоинтенсивной двойной полосы поглощения в области $1718\text{--}1745\text{ см}^{-1}$ (красная область), относящейся к валентным колебаниям связей $C=O$ образующихся побочных продуктов – ацетона и бутилацетата.

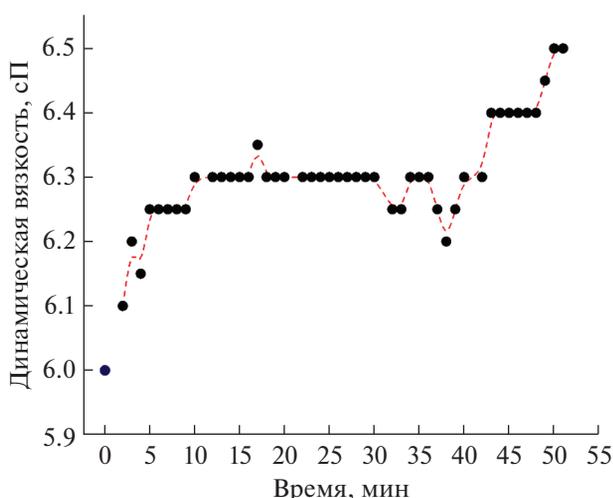


Рис. 2. Изменение динамической вязкости раствора комплексов $[Mn(C_5H_7O_2)_{2-x}(C_4H_9O)_x]$ в процессе гидролиза и поликонденсации.

Количественный анализ процесса замещения лигандов был проведен с использованием УФ-спектрофотометрии (рис. 1б), результаты которой хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Как видно из рисунка, в ходе термообработки происходит некоторое уменьшение интенсивности полосы поглощения в интервале длин волн $250\text{--}350\text{ нм}$, характерной для координированных β -дикетонатных лигандов, что дополнительно подтверждает протекание их частичного деструктивного замещения. На основе закона Бугера–Ламберта–Бера с использованием данных УФ-спектрофотометрии была определена степень замещения $C_5H_7O_2$ -групп на C_4H_9O -фрагменты, которая составила $\sim 1.5\%$. Таким образом, в результате термообработки раствора ацетилацетоната марганца в течение 2 ч условную формулу полученных гетеролигандных комплексов можно представить в виде $[Mn(C_5H_7O_2)_{1.97}(C_4H_9O)_{0.03}]$.

При изучении реологических свойств полученного в результате 2 ч термообработки раствора алкоксоацетилацетоната марганца с помощью ротационной вискозиметрии было показано, что при добавлении к нему гидролизующего агента наблюдается увеличение динамической вязкости (η). Так, при скорости сдвига 100 об/мин за 50 мин с момента инициирования процессов гидролиза и поликонденсации значение η увеличилось на 7% – с 6.1 до 6.5 сП (рис. 2). Кроме того, установлено, что при уменьшении скорости сдвига со 100 до 20 об/мин наблюдается уменьшение динамической вязкости исследуемого раствора в 6 раз.

Термическое поведение полученного ксерогеля было исследовано в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 3). Как видно из тер-

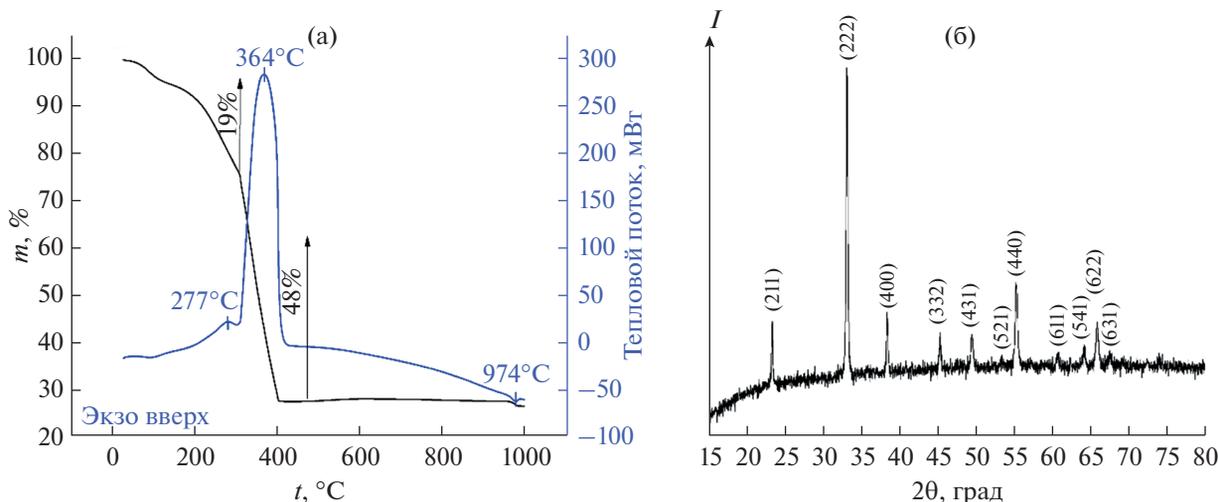


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК ксерогеля (а); рентгенограмма полученного нанопорошка Mn_2O_3 (б).

мограмм, на первом этапе в интервале температур 20–140°C наблюдается незначительная потеря массы (1.3%), что, вероятно, связано с удалением остаточного растворителя и побочных органических продуктов с поверхности ксерогеля. При температуре ~140°C наблюдается достаточно интенсивное уменьшение массы (на 19%) с выделением энергии (максимум соответствующего экзоэффекта приходится на 277°C), которое связано с началом ступенчатого окисления органических компонентов. Вторая ступень этого процесса сопровождается более интенсивным экзотермическим эффектом (максимум при 364°C), приводя к существенной потере массы (~48%), и завершается к 400°C. В интервале температур 950–980°C имеет место фазовый переход $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, о чем говорит наличие на термограмме эндоэффекта с минимумом при 974°C [41, 42].

На основе данных термического анализа ксерогеля был определен режим дополнительной термообработки (500°C, 1 ч) для проведения кристаллизации порошка, а также тонких пленок MnO_x , получаемых с помощью перьевой плоттерной печати с использованием в качестве функциональных чернил раствора комплексов $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$. По результатам ИК-спектроскопии, в случае полученного нанопорошка можно судить об образовании $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, на что указывает наличие полос поглощения с максимумами при 491, 520 и 567 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ [43, 44] (рис. 1а, синяя область).

Результаты РФА (рис. 3б) находятся в хорошем согласии с данными ИК-спектроскопии и свидетельствуют о формировании оксида марганца(III) с кубической кристаллической структурой (1а-3, JCPDS № 78-0390). Полнопрофильный

анализ позволил установить, что для полученного порошка средний размер ОКР составляет ~38 нм. Таким образом, результаты РФА подтверждают, что используемый нами золь-гель метод позволяет получать высокодисперсный оксид марганца(III) со структурой типа биксбиита, не содержащий посторонних кристаллических примесей.

Далее морфология полученного нанопорошка была изучена с помощью растровой (рис. 4а, 4б) и просвечивающей (рис. 4в) электронной микроскопии. Как видно из РЭМ-микрофотографий, порошок представляет собой агломераты с плотной поверхностью, состоящей из вытянутых частиц со средним размером ~90 нм. При этом внутренний объем наблюдаемых агломератов состоит из значительно более мелких сферических частиц, средний размер которых не превышает 45 нм. Более детальное изучение микроструктуры полученного нанопорошка с помощью просвечивающей электронной микроскопии также свидетельствует о том, что он состоит из частиц со средним размером ~32 нм.

На следующем этапе с использованием перьевой плоттерной печати и полученного раствора алкоксосоацетилацетоната марганца, применяемого в качестве функциональных чернил, на поверхности подложек различной природы (стекло, кварц, оксид алюминия, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) были напечатаны тонкие пленки оксида марганца. С целью уточнения кристаллической структуры и идентификации полученных покрытий были использованы методы рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии отражения. Тем не менее указанные методы в данном случае оказались нечувствительны: на соответствующих рентгенограммах и ИК-спектрах наблюдалось перекрытие рефлексов и характеристических полос поглощения оксида марганца рефлексами и полосами поглоще-

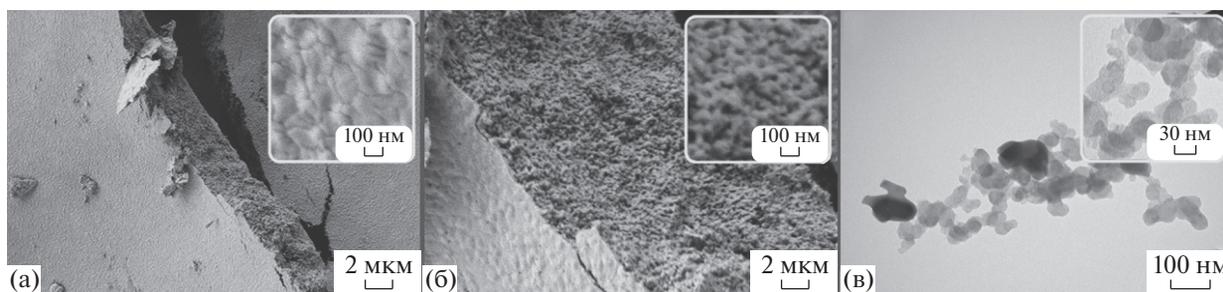


Рис. 4. Микроструктура нанопорошка Mn_2O_3 : по данным растровой (а, б) и просвечивающей электронной микроскопии (в).



Рис. 5. Оптические микрофотографии тонких пленок MnO_x , напечатанных на подложках различного типа.

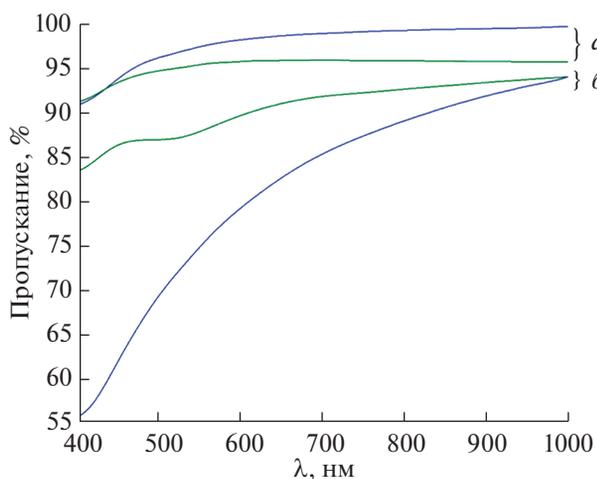


Рис. 6. Спектры пропускания тонких пленок MnO_x , напечатанных на поверхности стеклянной (G – синяя кривая) и кварцевой (Q – зеленая кривая) подложек до (а) и после (б) термообработки при $500^\circ C$.

ния от подложек, что подтверждает формирование тонкопленочных оксидных наноструктур.

Из оптических микрофотографий (рис. 5) тонких пленок оксида марганца, нанесенных с помощью плоттерной печати на поверхность подло-

жек различного типа (после термообработки в муфельной печи при $500^\circ C$ в течение 1 ч), видно, что покрытия являются сплошными и не имеют разрывов, а также во всех случаях, независимо от материала подложки, состоят из последовательно наслаивающихся друг на друга линий при смещении каждой последующей линии относительно предыдущей на 100 мкм.

Оптические свойства оксидных пленок, напечатанных на поверхности стеклянной и кварцевой подложек, были исследованы с помощью УФ-Вид-спектрофотометрии пропускания в диапазоне длин волн 400–1000 нм (рис. 6). Видно, что наибольшим пропусканием в рассматриваемом диапазоне излучения характеризуется пленка ксерогеля на стеклянной подложке, тогда как покрытие, нанесенное на кварцевую подложку, обладает на 4% меньшим пропусканием. После проведения термообработки пропускание покрытия во всем исследуемом интервале длин волн в случае стеклянной подложки уменьшилось на 5–37%, а в случае кварцевой – на 3–8%, что, вероятно, связано с различием в микроструктуре пленок.

Микроструктура поверхности пленки MnO_x , напечатанной на кварцевой подложке, исследована с помощью атомно-силовой (рис. 7а, 7б) и

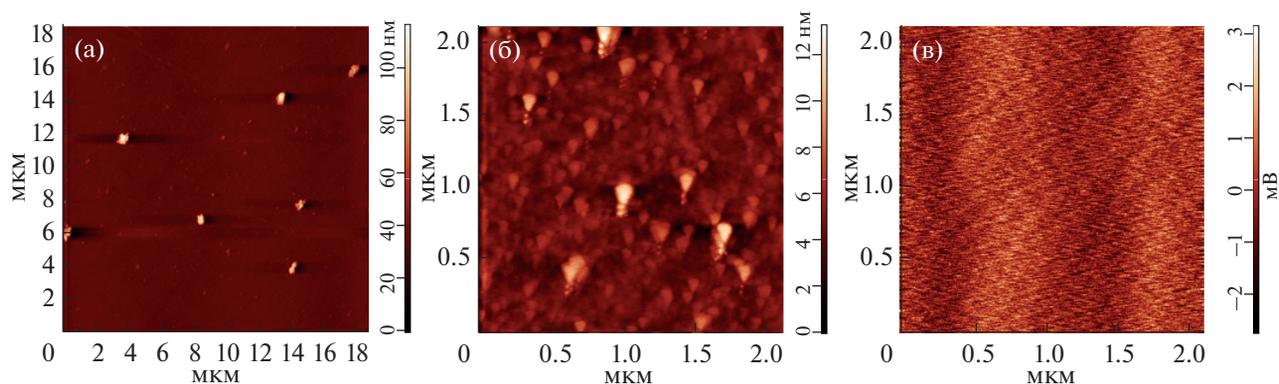


Рис. 7. Результаты АСМ пленки MnO_x на кварцевой подложке: а, б – топография, в – распределение поверхностного потенциала.

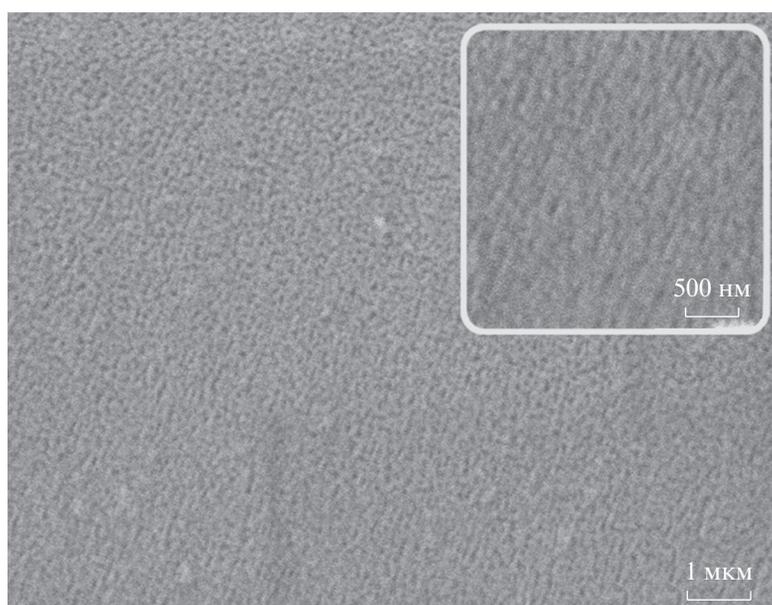


Рис. 8. Микроструктура (по данным РЭМ) тонких пленок MnO_x , напечатанных на поверхности кварцевой подложки.

растровой электронной микроскопии (рис. 8). Как видно из результатов АСМ, покрытие состоит из двух типов частиц: большая часть пленки образована частицами размером $\sim 70\text{--}80$ нм в латеральной плоскости (перепад высот на площади 4 мкм^2 при этом не превышает 15 нм). На поверхности пленки площадью около 350 мкм^2 наблюдаются достаточно регулярно расположенные агломераты диаметром $\sim 600\text{--}700$ нм и высотой ~ 100 нм. Результаты РЭМ (рис. 8) хорошо согласуются с данными АСМ и дополнительно подтверждают формирование высокодисперсной тонкопленочной структуры, состоящей из сферических частиц со средним размером ~ 67 нм, которая повторяет рельеф подложки и не имеет дефектов в виде разрывов. Изучение микроструктуры исследуемой пленки в режиме контраста по

среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты рентгеноспектрального элементного анализа свидетельствуют об однородности покрытия и отсутствии примесных включений.

Из данных Кельвин-зондовой силовой микроскопии видно, что поверхностный потенциал и, следовательно, носители заряда распределены по поверхности покрытия достаточно равномерно, а также отсутствует фазовый контраст по величине поверхностного потенциала, который мог бы возникнуть между SiO_2 (диэлектрик) и MnO_x (полупроводник) в случае наличия разрывов пленки, что говорит о ее сплошности и подтверждает принадлежность наблюдаемых наночастиц непосредственно оксиду марганца, а не подложке.

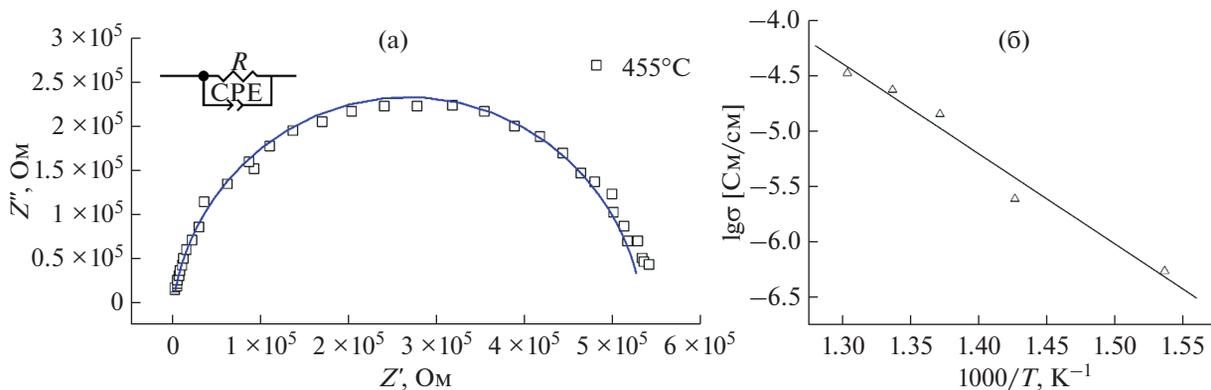


Рис. 9. Спектр импеданса тонкой пленки MnO_x при температуре $455^\circ C$ (а) и эквивалентная схема, использованная для расчета (врезка); температурная зависимость электропроводности тонкой пленки MnO_x (б).

С использованием результатов КЗСМ был проведен расчет значения работы выхода электрона с поверхности пленки по формуле:

$$\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{CPD}}, \quad (1)$$

где Φ_{sample} — работа выхода, Φ_{tip} — работа выхода острия зонда, Φ_{CPD} — среднее значение контактного потенциала. Таким образом, работа выхода для покрытия MnO_x составила 5.156 эВ, что является характерным значением для полупроводникового оксида.

Далее покрытие оксида марганца было напечатано на поверхности специализированных $Pt/Al_2O_3/Pt$ -подложек, предназначенных для изучения электрофизических характеристик материалов планарного типа. С помощью метода импедансной спектроскопии были получены частотные зависимости комплексного импеданса покрытий MnO_x и рассчитаны величины их удельной электропроводности в зависимости от температуры (рис. 9а). Годографы имеют форму полуокружностей, несколько вытянутых по оси абсцисс, и описываются эквивалентной схемой, представляющей собой параллельно соединенные сопротивление (R) и элемент постоянного угла сдвига фаз (CPE) (рис. 9а, врезка). В ходе исследования была построена температурная зависимость электропроводности тонкой пленки MnO_x (рис. 9б). Энергия активации электропроводности была рассчитана по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (2)$$

где σ — удельная электропроводность образца, σ_0 — предэкспоненциальный фактор, k — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации электропроводности. Значение энергии активации электропроводности тонкой пленки MnO_x в интервале температур 325 – $500^\circ C$ составило 1.61 ± 0.32 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс получения нанопорошков и тонких пленок MnO_x при комбинировании золь-гель метода и перьевой плоттерной печати с использованием в качестве прекурсора гидролитического активного гетеролигандного комплекса $[Mn(C_5H_7O_2)_2 - x(C_4H_9O)_x]$, являющегося также компонентом функциональных чернил.

Показано, что используемый метод синтеза позволяет получать наноразмерные материалы (средний размер ОКР для нанопорошка составил 38 нм, средний размер частиц тонких пленок — 67 нм) целевого состава, которые являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой биксбиита (в случае нанопорошков).

Установлено, что полученные высокодисперсные тонкопленочные оксидные структуры повторяют рельеф подложек и не имеют дефектов в виде разрывов. Показано, что в диапазоне 400 – 1000 нм пленка на кварцевой подложке характеризуется более высоким пропусканием по сравнению с покрытием на стеклянной подложке. В случае покрытий оксида марганца на поверхности $Pt/Al_2O_3/Pt$ -подложки была определена температурная зависимость удельной электропроводности и рассчитано значение энергии ее активации в интервале температур 325 – $500^\circ C$ ($E_a = 1.61 \pm 0.32$ эВ).

Таким образом, в ходе исследования с использованием комплекса физико-химических методов анализа изучено влияние условий синтеза и перьевой плоттерной печати на микроструктурные и оптические свойства напечатанных тонких пленок MnO_x . Кроме того, показана перспективность и практическая значимость разработанной комбинированной технологии, позволяющей получать как нанопорошки, так и тонкопленочные наноструктуры на основе оксида марганца, которые являются востребованными в качестве электродных материалов для систем преобразования и хра-

нения энергии, а также оптических устройств. Продемонстрировано, что раствор синтезированного гидролитически активного гетеролигандного комплекса состава $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$ может эффективно применяться в качестве функциональных чернил при формировании тонкопленочных наноструктур на подложках различного типа с использованием такого типа аддитивных технологий, как перьевая плоттерная печать, что дает возможность дополнительно повысить воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик получаемых тонких пленок MnO_x .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Li H., Hou F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 411. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.179>
- Liu L., Shi J., Wang R. // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.024>
- Gu X., Yue J., Li L. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 184. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.037>
- Chang J.-K., Chen Y.-L., Tsai W.-T. // J. Power Sources. 2004. V. 135. № 1–2. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.076>
- Lu X., Zheng D., Zhai T. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 8. P. 2915. <https://doi.org/10.1039/c1ee01338f>
- Ji D., Zhou H., Zhang J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 21. P. 8283. <https://doi.org/10.1039/C6TA01377E>
- Zhang J., Yu A. // Sci. Bull. 2015. V. 60. № 9. P. 823. <https://doi.org/10.1007/s11434-015-0771-6>
- Su H., Xu Y.-F., Feng S.-C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 16. P. 8488. <https://doi.org/10.1021/am509198k>
- Ginsburg A., Keller D.A., Barad H.-N. et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 615. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.050>
- Chandra S., Das P., Bag S. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. № 11. P. 855. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.04.006>
- Kar P., Sardar S., Ghosh S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 31. P. 8200. <https://doi.org/10.1039/C5TC01475A>
- Falahatgar S.S., Ghodsi F.E., Tepehan F.Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 289. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.153>
- Wang Y., Cui J., Luo L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 423. P. 1182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.014>
- Tripathy S., Gangwar R., Supraja P. et al. // Electroanalysis. 2018. V. 30. № 9. P. 2110. <https://doi.org/10.1002/elan.201800220>
- Cheng C., Huang Y., Wang N. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 18. P. 9526. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00884>
- Srinath A.K., Sankaranarayanan L., Pandeewari R. et al. // Microchim. Acta. 2015. V. 182. № 9–10. P. 1619. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1488-6>
- Sharma S., Chauhan P., Husain S. // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. № 1. P. 015014. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa102>
- Nassar M.Y., Amin A.S., Ahmed I.S. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 64. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.041>
- Zhang Y.-C., Li J.-T., Wu Z.-G. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 721. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.305>
- Chen Y., Cong H., Shen Y. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 20. P. 202001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6fe1>
- Najjar R., Awad R., Abdel-Gaber A.M. // J. Supercond. Nov. Magn. 2019. V. 32. № 4. P. 885. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4765-x>
- Isber S., Majdalani E., Tabbal M. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 5. P. 1592. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.097>
- Yang D. // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.008>
- Vignesh R., Sivakumar R., Sanjeeviraja C. // Opt. Mater. (Amst). 2021. V. 111. P. 110580. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110580>
- Ramadhan Z.R., Yun C., Park B.-I. et al. // Sci. Adv. Mater. 2020. V. 12. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.1166/sam.2020.3682>
- Yun H., Zhou X., Zhu H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 585. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.060>
- Brockway M., Skinner J.L. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2020. V. 38. № 6. P. 062401. <https://doi.org/10.1116/6.0000553>
- Talebi R. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 11. P. 8316. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6546-x>
- Berenjian A., Maleknia L., Chizari Fard G. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. V. 86. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.050>
- Liu Y., Wang N., Yao M. et al. // J. Porous Mater. 2017. V. 24. № 6. P. 1717. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0466-2>
- Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 1. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>

32. *Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070153>
33. *Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060213>
34. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
35. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
36. *Volkov I.A., Simonenko N.P., Efimov A.A. et al.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 2. P. 526.
<https://doi.org/10.3390/app11020526>
37. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 588. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.052>
38. *Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
39. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
40. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Talanta. 2021. V. 221. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
41. *Terayama K., Ikeda M.* // Trans. Jpn. Inst. Met. 1983. V. 24. № 11. P. 754.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.24.754>
42. *Jian G., Xu Y., Lai L.C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 13. P. 4627.
<https://doi.org/10.1039/c4ta00207e>
43. *Sekhar B.C., Babu G., Kalaiselvi N.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 6. P. 4568.
<https://doi.org/10.1039/c4ra11443d>
44. *Sharma S.* // Adv. Mater. Proc. 2016. V. 1. № 2. P. 220.
<https://doi.org/10.5185/amp.2016/220>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.882

СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО Nb₂O₅, ДОПИРОВАННОГО ТИТАНОМ

© 2021 г. А. С. Мокрушин^а, *, Н. П. Симоненко^а, Т. Л. Симоненко^а,
Е. П. Симоненко^а, В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: artiom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.

После доработки 07.04.2021 г.

Принята к публикации 10.04.2021 г.

Методом программируемого осаждения синтезированы наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂, содержащие 0, 5 и 10 мол. % диоксида титана. Полученные продукты охарактеризованы современными физико-химическими методами. Наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂ имеют кристаллическую структуру орторомбической Т-фазы Nb₂O₅. Индивидуальный оксид ниобия образован наночастицами со средним размером 15 ± 3 нм, при увеличении содержания TiO₂ наблюдаются микроструктурные изменения. Для полученных покрытий Nb₂O₅–TiO₂ изучен комплекс хеморезистивных газочувствительных свойств. Из всех анализируемых газов наибольшая чувствительность зафиксирована к кислороду и сероводороду. Показано, что наибольшей чувствительностью к O₂ и H₂S обладает образец с содержанием 5% TiO₂, что объясняется образованием дополнительных кислородных вакансий.

Ключевые слова: оксид ниобия, диоксид титана, газовый сенсор, кислород, сероводород

DOI: 10.31857/S0044457X21090063

ВВЕДЕНИЕ

Оксид ниобия является не таким традиционным и тривиальным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров, как, например, SnO₂ [1–5] или ZnO [6–10]. По данным обзора 2020 г. [11], Nb₂O₅ не входит даже в первую десятку наиболее широко используемых полупроводниковых оксидов металлов, которые находят применение в составе полупроводниковых газовых сенсоров (metal oxide sensors – MOS). Тем не менее имеющиеся публикации [12–17] показывают высокий потенциал использования данного материала для детектирования различных газов-аналитов, что связано с особенностями его структуры.

Пентаоксид ниобия, как известно, является широкозонным полупроводником *n*-типа ($E_g = 3.1–5.3$ эВ в зависимости от типа решетки [18]) с сильной нестехиометрией по кислороду [19, 20] и большим количеством дефектов, в частности кислородных вакансий (V_o^{**}), в кристаллической решетке [21, 22]. Свойства полупроводника *n*-типа позволяют использовать его для детектирования различных газов: водорода [17, 23], этанола [15, 16], NO₂ [13], CO и NH₃ [24, 25], а наличие кислородных вакансий делает его перспективным сенсором к кислороду [26–28].

Одним из эффективных методов улучшения газочувствительных свойств индивидуальных рецепторных наноматериалов является создание нанокompозитов на их основе с другими полупроводниковыми оксидами [29, 30]. Введение допанта может улучшать чувствительность к тому или иному газу-аналиту за счет увеличения каталитической активности, а также создания *n–n*- или *p–n*-гетероперехода (в зависимости от типа проводимости допанта) [31–33]. Получение твердых растворов позволяет увеличить дефектность наноматериалов [34] и, как следствие, чувствительность к определенным газам. Механизм детектирования кислорода сильно отличается от других газов и сводится к гетерофазной реакции между молекулами газа и кислородными вакансиями в поверхностном и приповерхностном слое чувствительного материала [35, 36]. Ранее нами было показано, что получение твердых растворов является эффективным инструментом увеличения комплекса газочувствительных свойств при детектировании кислорода [37–41].

Наноматериалы Nb₂O₅–TiO₂ являются перспективными рецепторными покрытиями как для детектирования кислорода [28, 42, 43], так и при определении других газов-аналитов, о чем свидетельствуют единичные публикации, посвященные изучению их газочувствительных свойств. В рабо-

те [44] использовано совместное распыление для получения на подложке SiO_2/Si тонкой пленки, состоящей из микросфер $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$, в результате чего были зафиксированы высокие отклики ($R/R_0 \sim 1.5\text{--}9.0$) на 1–500 м.д. СО при 350°C , а также изучено влияние допанта на чувствительность. Авторами [45] предложен метод электро-спиннинга для получения нанопроводов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$, где за счет $n\text{--}n$ -перехода удалось зафиксировать высокий и селективный отклик на 100–2000 м.д. этанола при 250°C . Ранее нами была получена пленка индивидуального Nb_2O_5 из высокодисперсного порошка с высокой чувствительностью к кислороду и сероводороду при достаточно низких рабочих температурах [46].

Цель настоящей работы – изучение процесса синтеза нанокмозитов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}x\text{TiO}_2$ (где $x = 0, 5, 10$ мол. %) и их газочувствительных хеморезистивных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе получения наноматериалов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}x\text{TiO}_2$ синтезированы гидrolитически активные гетеролигандные прекурсоры – алкоксоацетилацетонаты ниобия и титана $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OR})_y]$, где $\text{M} = \text{Nb}^{5+}$ и Ti^{4+} . Так, опираясь на целевые составы продуктов в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}x\text{TiO}_2$, где $x = 0, 5$ и 10 мол. % (далее по тексту образцы NT0, NT5 и NT10 соответственно), к раствору ранее синтезированного буюксида ниобия в n -бутаноле ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, ч. ч., Компонент-Реактив) в необходимом количестве добавляли тетрабуюксид титана ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, ч. д. а., Acros Organics), затем для снижения избыточной гидrolитической активности комплексов к каждому раствору добавляли хелатирующий агент – ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, ч., Химмед). Для получения нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ применяли метод программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов. К 50 мл растворов синтезированных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OR})_y]$, где $\text{M} = \text{Nb}^{5+}$ и Ti^{4+} , с различным соотношением металлов при постоянном перемешивании добавляли 5%-ный водный раствор гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ос. ч., Экос-1) со скоростью 20 мкл/с до достижения pH 7. В результате наблюдали выпадение белого осадка, который отделяли от маточного раствора центрифугированием при скорости вращения 3500 об/мин с последующим трехкратным промыванием вещества дистиллированной водой. Далее осадок высушивали при температуре 100°C в течение 4 ч в сушильном шкафу в режиме конвекции, после чего измельчали в ступке и кристаллизовали путем термообработки на воздухе в выбранных условиях.

Для нанесения газочувствительных пленок $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}x\text{TiO}_2$ ($x = 0, 5$ и 10 мол. %) использовали метод трафаретной печати. Для этого применяли вязкую пасту, полученную в результате перетирания в ступке синтезированных порошков с органическим связующим – раствором терпениола в этилцеллюлозе. В качестве подложки использовали типовую модель [36, 39, 40, 47] – пластину из Al_2O_3 ($R_0 = 100$ нм) с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне. Полученную пасту с помощью специального трафарета наносили на область датчика, где расположены встречно-штыревые электроды, далее пленку подвергали ступенчатой сушке при 50 и 100°C и последующей термообработке на воздухе в выбранных условиях.

Анализ термического поведения порошков проводили с использованием совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al_2O_3 -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах $20\text{--}1000^\circ\text{C}$, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Рентгенограммы оксидных порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ $5^\circ\text{--}80^\circ$ с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Средний размер кристаллитов, а также параметры кристаллических решеток полученных порошков рассчитывали с применением полнопрофильного анализа в TOPAS Software.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), совмещенной с приставкой для энергодисперсионного элементного анализа Oxford Instruments, и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W (ускоряющее напряжение 80 кВ). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [48].

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [47, 49]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: O_2 , H_2 , СО, NH_3 , H_2S и NO_2 . В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, в качестве газа сравнения при детектировании кислорода – аргон (99.9995%), для других газов-аналитов – синтетический воздух.

Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклики на кислород вычисляли по формуле:

$$S_1 = R_{O_2}/R_{Ar}, \quad (1)$$

где R_{O_2} – сопротивление оксидной пленки в среде с заданной концентрацией кислорода; R_{Ar} – сопротивление оксидной пленки в среде аргона.

Отклик на другие газы-аналиты вычисляли по формуле:

$$S_2 = R_{Air}/R, \quad (2)$$

где R_{Air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R – в среде с заданной концентрацией газа-аналита. Для расчета отклика на NO_2 использовали обратное соотношение (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий термической обработки образцов с целью их кристаллизации сделан на основании данных ДСК/ДТА/ТГА. Как видно из рис. 1, термограммы всех порошков в рассматриваемом температурном диапазоне подобны. Для образца NT0 итоговая потеря массы при нагреве до температуры 1000°C составила 14.7%. При увеличении содержания TiO_2 до 5 и 10 мол. % наблюдается рост данного параметра до 21.0 и 21.4% соответственно. Основная потеря массы (до 14.0% для NT0 и до 20.0% для NT5 и NT10) для всех образцов заканчивается до температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$. При относительно низких температурах (до $200\text{--}250^\circ\text{C}$) на кривых ДСК наблюдается достаточно интенсивный эндотермический эффект, связанный с десорбцией остаточного растворителя, удалением летучих органических примесей и разложением гидроксидов металлов. При более высоких температурах ($250\text{--}550^\circ\text{C}$) присутствуют широкие перекрывающиеся экзотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы, обусловленные деструкцией органических компонентов ксерогеля и выгоранием продуктов их пиролиза. Далее для всех порошков в относительно узком температурном диапазоне ($550\text{--}650^\circ\text{C}$) наблюдается появление интенсивного экзотермического эффекта, связанного с кристаллизацией оксидов. Данный процесс сопровождается ступенькой на кривой потери массы, увеличивающейся с повышением содержания TiO_2 , что можно отнести к окислению остаточного углерода в закрытых порах, к которому открывается доступ воздуха после формирования кристаллической решетки оксидов и связанной с этим трансформацией микроструктуры. Для образца NT0 (индивидуальный Nb_2O_5) максимум экзотермического эффекта находится при температуре 571°C , а для титансодержащих образцов

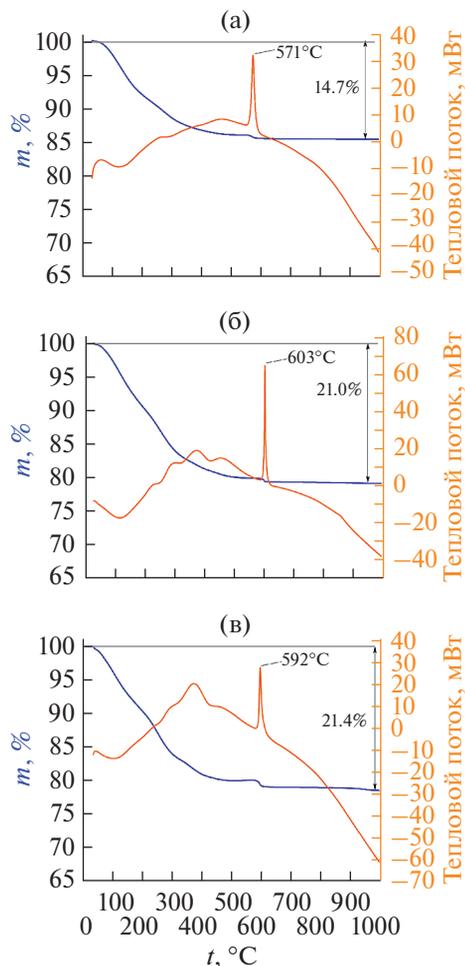


Рис. 1. Кривые ДСК/ТГА нагрева ниобий-титансодержащих ксерогелей в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ для синтеза нанопорошков $Nb_2O_5\text{--}TiO_2$: NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

(NT5 и NT10) он смещается в область более высоких температур (до $590\text{--}603^\circ\text{C}$), что может свидетельствовать о повышении температуры кристаллизации при введении в состав формирующихся твердых растворов диоксида титана. На основании полученных данных можно сделать вывод, что длительной выдержки при температуре 600°C должно быть достаточно для кристаллизации и удаления остаточного углерода из состава образцов. Таким образом, с целью кристаллизации порошков были выбраны следующие условия термообработки: 600°C в течение 2 ч на воздухе.

Из рентгенограмм порошков $Nb_2O_5\text{--}TiO_2$ видно (рис. 2а), что все образцы NT0, NT5 и NT10 имеют характерный набор рефлексов [1] орторомбической Т-фазы (пр. гр. *Pbam*) с составом элементарной ячейки $Nb_{16.8}O_{42}$, что хорошо согласуется с кристаллографическими данными (PDF 01-071-0336). Рефлексы от каких-либо кристаллических примесей, в том числе титансодержа-

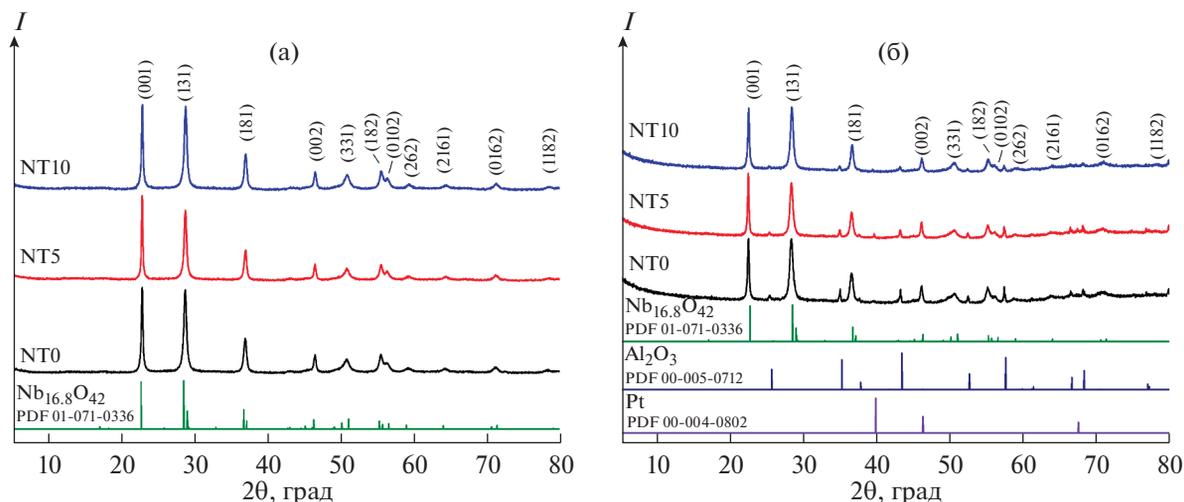


Рис. 2. Рентгенограммы полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ (а) и пленок (б).

щих фаз, для всех полученных нанопорошков не обнаружены. С использованием полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ (табл. 1). Рассчитанные значения параметров кристаллических решеток для всех образцов близки и находятся в пределах погрешности используемого метода расчета.

Рассчитанные параметры хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для орторомбической Т-фазы Nb_2O_5 [1–4]. Отмечается, что с увеличением содержания диоксида титана в составе формирующегося твердого раствора $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ в целом наблюдается увеличение параметра a кристаллической решетки, но изменение параметров b и c имеет нелинейный характер.

Рентгенограммы пленок представлены на рис. 2б. Набор рефлексов чувствительных слоев $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ совпадает с таковым для порошков соответствующего состава. Установлено, что помимо рефлексов орторомбической Т-фазы Nb_2O_5 (PDF 01-071-0336) [50–52] присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам

подложки: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53] и Pt [54] (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно).

Элементный состав полученных нанопорошков изучен с применением энергодисперсионного элементного анализа (рис. 3). Как видно из EDX-спектров полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, для всех образцов присутствуют характерные пики, относящиеся к атомам ниобия и титана. При этом интенсивность последних растет с увеличением содержания TiO_2 в соответствующих порошках. Каких-либо примесей в составе исследуемых нанопорошков в ходе анализа не обнаружено. Ввиду отсутствия кристаллических фаз оксидов титана на рентгенограммах порошков всех составов можно предположить формирование твердых растворов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ целевого состава или присутствие аморфной фазы TiO_2 .

По данным сканирующей (СЭМ) (рис. 4) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 5), поверхность порошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ представляет собой пористые агломераты, сформированные из ограненных частиц, что характерно для орторомбической Т-фазы [55]. Поверхность ин-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки и фактор расхожимости (R_{wp}) полученных нанопорошков $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

Номер образца	Содержание TiO_2 , мол. %	Параметры кристаллической решетки
NT0	0	$a = 6.2251(4)$, $b = 29.1889(8)$, $c = 3.9063(4)$ Å, $V = 709.79(7)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 6.221$
NT5	5	$a = 6.2359(4)$, $b = 29.1588(4)$, $c = 3.9084(3)$ Å, $V = 710.68(8)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 5.854$
NT10	10	$a = 6.2304(1)$, $b = 29.1837(8)$, $c = 3.9061(2)$ Å, $V = 710.24(3)$ Å ³ , $R_{\text{wp}} = 6.712$

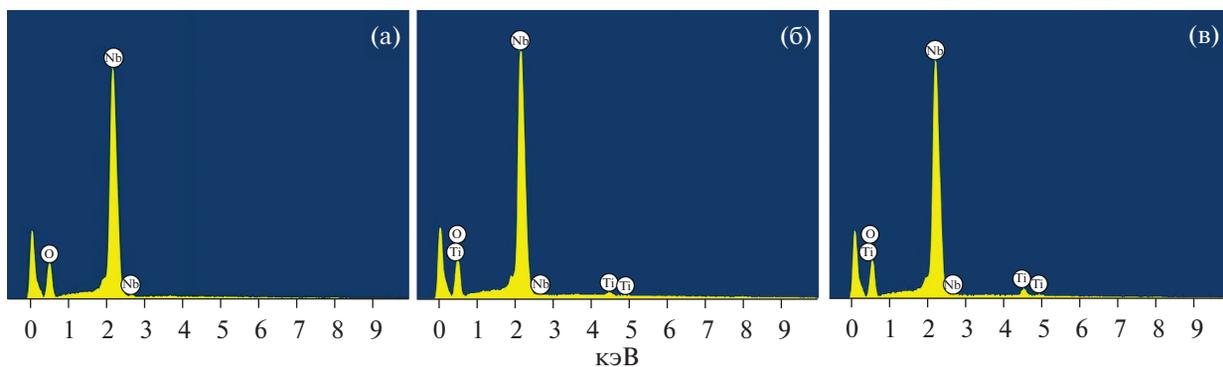


Рис. 3. EDX-спектры полученных нанопорошков NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

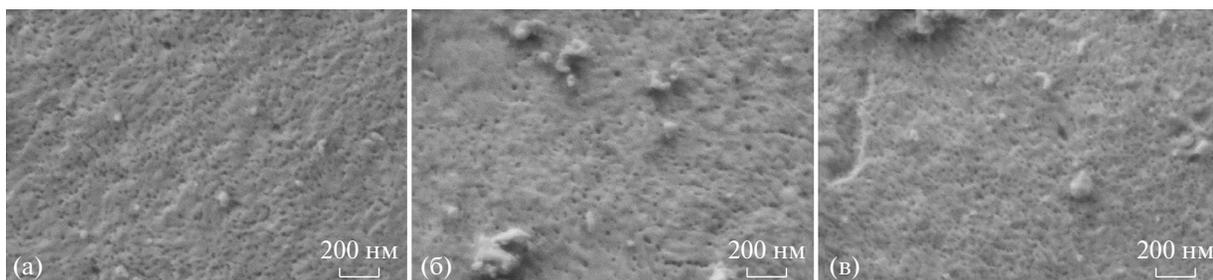


Рис. 4. Микроструктура нанопорошков (по данным СЭМ): NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

дивидуального Nb_2O_5 (рис. 4а) образована наночастицами со средним размером 15 ± 3 нм. Особенностью данного образца является наиболее высокая пористость агломератов, а средний размер пор при этом соизмерим с размерами наночастиц. Для титансодержащих порошков (рис. 4б, 4в) наблюдаются некоторые микроструктурные отличия. Так, при увеличении содержания TiO_2 уменьшается количество пор с образованием более плотных агломератов, тем не менее средний размер частиц для порошка NT5 сохраняется. Как видно по микрофотографиям ПЭМ (рис. 5в), образец NT10 состоит из агломератов размером 40–60 нм, которые образованы более мелкими частицами

порядка 4–6 нм. Таким образом, полученные порошки, по данным растровой электронной микроскопии, являются наноразмерными и обладают пористостью, которая зависит от химического состава и обеспечивает развитую поверхность.

На первом этапе изучения газочувствительных свойств наноматериалов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ исследована их селективность к наиболее практически значимым газам-аналитам. Отклики фиксировались по отношению к 2000 м.д. H_2 и к 100 м.д. CO , NH_3 , NO_2 и H_2S , а также к 1% O_2 при рабочих температурах 350–450°C с шагом 25°C. При более низких рабочих температурах электрическое сопротив-

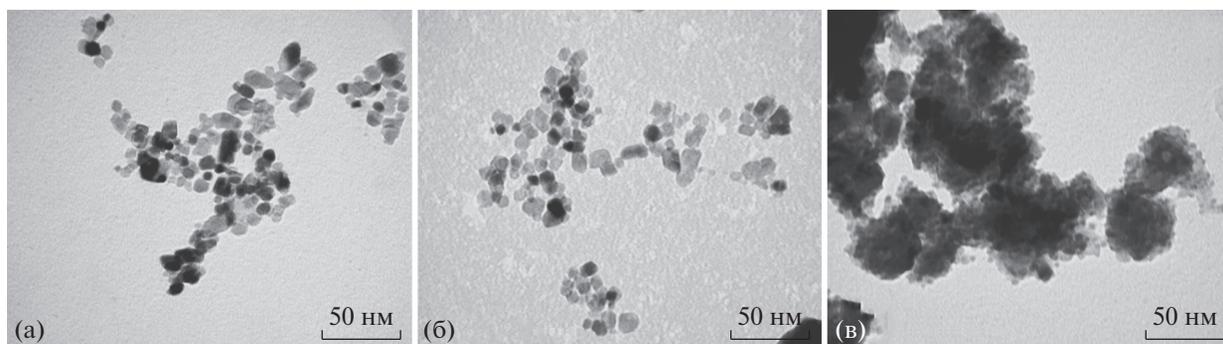
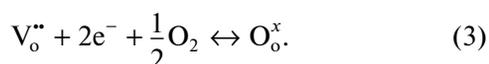


Рис. 5. Микрофотографии нанопорошков (по данным ПЭМ): NT0 (а), NT5 (б) и NT10 (в).

ление пленок в инертной и воздушной среде превышало 1 ГОм и отклики зафиксировать не удалось. Из всех исследуемых газов-аналитов наибольшие отклики зафиксированы на сероводород и кислород. Отклики на другие газы-аналиты не превысили 2.0 — для NT0, 2.3 — для NT5 и 2.0 — для NT10 во всем температурном интервале. Более подробно хеморезистивные газочувствительные свойства пленок Nb₂O₅-TiO₂ изучены при детектировании H₂S и O₂.

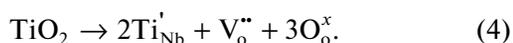
В кристаллической структуре индивидуально-го Nb₂O₅ содержится большое количество различных дефектов. В предыдущей работе [46] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что кристаллическая решетка Nb₂O₅ образована не только Nb⁵⁺, но и Nb⁴⁺, Nb³⁺, а также Nb^{4+/5+}. Наличие катионов разной степени окисления способствует образованию кислородных вакансий, которые непосредственно участвуют в детектировании кислорода [56]:



Реакция (3) является типичной для кислородных хеморезистивных газовых сенсоров. При напуске или увеличении концентрации кислорода равновесие смещается в прямом направлении и сопротивление увеличивается, что и наблюдалось в данном случае. Детектирование кислорода индивидуально Nb₂O₅ возможно не только в результате протекания реакции (3), но и других, о чем более подробно написано в работе [46].

На рис. 6а представлены экспериментальные данные при детектировании 1–20% O₂. При увеличении концентрации кислорода от 1 до 20% отклик (S₁) образца NT0 увеличивается от 1.8 до 3.1. При допировании 5% TiO₂ (NT5) наблюдается увеличение отклика до 3.1–9.3. При дальнейшем увеличении содержания TiO₂ до 10% (NT10) наблюдается уменьшение величины отклика до значений (S₁ = 2.1–3.0), близких для индивидуально-го Nb₂O₅. На рис. 6б представлена зависимость отклика от логарифма концентрации кислорода с уравнениями, которыми описываются данные прямые. Подобный вид зависимости является типичным для кислородных хеморезистивных газовых сенсоров [56].

Катионные радиусы Nb⁵⁺ (r = 0.66 Å) и Ti⁴⁺ (r = 0.605 Å) [57] достаточно близки, поэтому возможно встраивание катионов титана в кристаллическую структуру Nb₂O₅ с образованием твердых растворов с большим количеством различных дефектов. Наиболее вероятен процесс образования дефектов замещения в соответствии с реакцией [58]:



Формирование отрицательных дефектов замещения (Ti'_{Nb}) будет компенсироваться созданием кислородных вакансий (V_o^{..}), которые непосредственно участвуют в механизме детектирования кислорода в соответствии с реакцией (3). Рост отклика при детектировании кислорода для образца Nb₂O₅, допированного 5% TiO₂, можно объяснить увеличением количества кислородных вакансий.

При введении 10% TiO₂ в состав Nb₂O₅ наблюдается заметное уменьшение величины отклика при детектировании кислорода. В соответствии с реакцией (4) при увеличении количества Ti⁴⁺ в решетке Nb₂O₅ должен наблюдаться рост количества кислородных вакансий и, как следствие, отклика на кислород. Тем не менее в работе [59], посвященной твердым растворам различных систем, содержатся данные о том, что при большом количестве отрицательных дефектов замещения (Ti'_{Nb}) и положительных кислородных вакансий (V_o^{..}) возможно образование положительных ассоциатов (Ti'_{Nb}V_o^{..}), которые также будут участвовать в механизме детектирования. Образующиеся ассоциаты блокируют кислородные вакансии, что приводит к снижению интенсивности реакции (3) и уменьшению отклика на кислород, что и наблюдалось в нашем случае для образца NT10.

Полупроводниковые свойства наноматериалов Nb₂O₅-TiO₂ позволяют получать отклик и на другие газы (кроме кислорода) с другим механизмом детектирования. На рис. 6в, 6г представлены отклики на H₂S. Для индивидуально-го Nb₂O₅ отклик на 2–100 м.д. H₂S составил 1.2–4.6. При допировании 5% TiO₂, как и в случае с кислородом, наблюдается заметное увеличение отклика на H₂S — более чем в два раза (до 1.7–11.6). Образец NT10 показал наихудшую чувствительность к H₂S: отклик на 2–100 м.д. равен 1.1–1.6. На рис. 6г представлены зависимости отклика от концентрации сероводорода в газовой смеси. Все зависимости хорошо описываются линейными прямыми, что типично для хеморезистивных газовых сенсоров при детектировании различных газов.

Механизм детектирования H₂S является классическим для полупроводниковых хеморезистивных газовых сенсоров: находящиеся на поверхности сорбированные формы кислорода (O²⁻, O⁻ или O₂⁻ в зависимости от рабочей температуры детектирования [32]) будут вступать в окислительно-восстановительную реакцию с газом-аналитом:



Выделяющиеся электроны будут поступать в зону проводимости, что приведет к уменьшению сопротивления и позволит зафиксировать резистивный отклик.

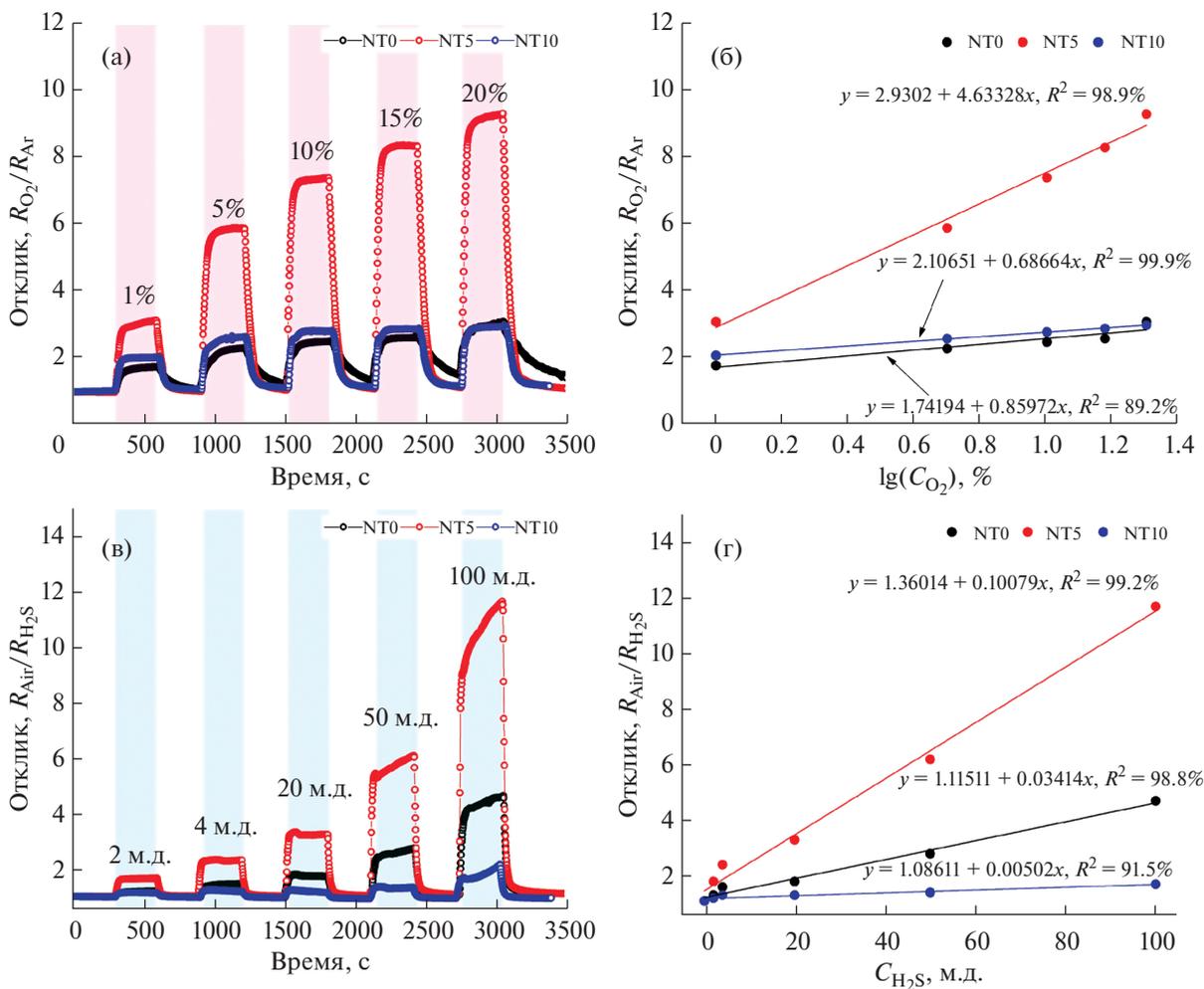


Рис. 6. Отклики полученных хеморезистивных материалов Nb₂O₅-xTiO₂ на 1–20% кислорода (а), зависимость отклика от содержания кислорода в газовой смеси (б), а также отклики на 2–100 м.д. H₂S (в) и зависимость отклика от содержания H₂S в газовой смеси (г); рабочая температура 350°C.

Наибольший отклик при детектировании как кислорода, так и сероводорода был зафиксирован для образца NT5, что связано с его дефектной структурой и большим количеством кислородных вакансий. При анализе литературных данных для систем Nb₂O₅-TiO₂ видно, что наилучшие характеристики показывают образцы с содержанием TiO₂ ~ 4–6%, не только используемые в качестве газовых сенсоров (например, при детектировании кислорода [60], этанола [45] или угарного газа [44]), но и в катализе [61]. Авторы объясняют это набором различных изменений при допировании титаном, например, уменьшением среднего размера частиц и удельной площади поверхности, изменением запрещенной зоны, а также образованием дополнительных дефектов.

На рис. 7 представлена воспроизводимость сигналов при детектировании 5% кислорода и 10 м.д. H₂S при температуре 350°C. Все образцы показывают хорошую воспроизводимость сигнала,

без дрейфа получаемых значений и смещения базовой линии, что чрезвычайно востребовано при внедрении подобных материалов в промышленное производство датчиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные методом программируемого осаждения наноматериалы Nb₂O₅-xTiO₂ (x = 0, 5 и 10 мол. %) с орторомбической кристаллической структурой продемонстрировали избирательную чувствительность к сероводороду и кислороду. Чувствительность к кислороду объясняется возникновением кислородных вакансий (V_o^{••}) в результате допирования большим количеством диоксида титана. При допировании высокодисперсного Nb₂O₅ диоксидом титана происходит дополнительное образование различных дефектов, что приводит к изменению хеморезистивных

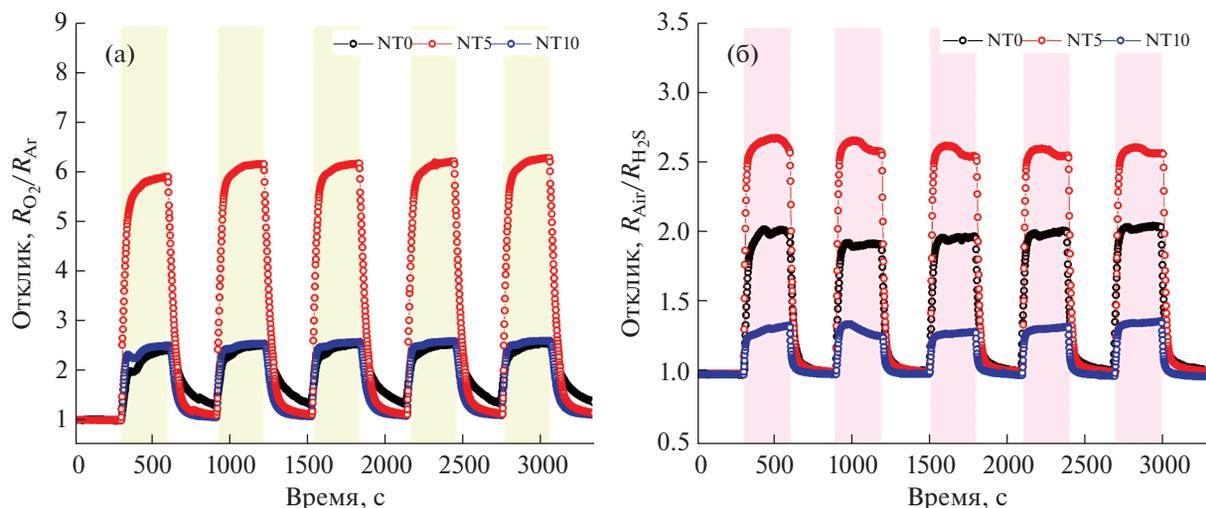


Рис. 7. Воспроизводимость сигнала при детектировании 5% кислорода (а) и 10 м.д. H_2S (б) при температуре 350°C .

газочувствительных свойств. Наибольшей чувствительностью к кислороду ($S_1 = 3.1\text{--}9.3$ на $1\text{--}20\%$ O_2) и сероводороду ($S_2 = 1.7\text{--}11.6$ на $2\text{--}100$ м.д. H_2S) обладает образец с содержанием 5% TiO_2 , что объясняется образованием дополнительных кислородных вакансий. При увеличении содержания TiO_2 до 10 мол. % наблюдается заметное снижение отклика, что, вероятно, связано с образованием дефектов – ассоциатов ($\text{Ti}'_{\text{Nb}}\text{V}''_{\text{O}}$), которые отрицательно сказываются на чувствительности к кислороду и сероводороду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации (МК-1023.2020.3, исследование хеморезистивных свойств нанокристаллических композитов на основе Nb_2O_5) и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (разработка методов синтеза полупроводниковых рецепторных оксидных наноматериалов). Исследования методами СЭМ и РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu S., Sun Q., Wang J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 124. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.017>
2. Ambardekar V., Bandyopadhyay P.P., Majumder S.B. // Sens. Actuators, B: Chemical. 2019. V. 290. P. 414. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.003>
3. Ngoc T.M., Van Duy N., Hung C.M. et al. // Analyt. Chim. Acta. 2019. V. 1069. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.020>
4. Dang H.P., Luc Q.H., Nguyen T.T. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.272>
5. Nachiar R.A., Muthukumar S. // Optics and Laser Technology. 2019. V. 112. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.11.055>
6. Yang M., Gong Y., Shen G. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128733. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128733>
7. Yan Wang, Xiao-ning Meng, Jian-liang Cao // J. Hazardous Mater. 2020. V. 381. P. 120944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120944>
8. Kumari V., Yadav S., Mittal A. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. № 7. P. 5227. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03083-6>
9. Stefa S., Lykaki M., Binas V. et al. // Appl. Sci. (Switzerland). 2020. V. 10. № 21. P. 7605. <https://doi.org/10.3390/app10217605>
10. Oliveira T.N.T.T., Zito C.A., Perfecto T.M. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. № 36. P. 15574. <https://doi.org/10.1039/d0nj03206a>
11. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020. V. 2002075. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
12. Li P., Xiong Z., Zhu S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 51. P. 30186. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.015>

13. *Dai Z., Dai H., Zhou Y. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces*. 2015. V. 2. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/admi.201500167>
14. *Park S., Park S., Kim S. et al.* // *J. Korean Phys. Soc.* 2014. V. 65. № 9. P. 1414.
<https://doi.org/10.3938/jkps.65.1414>
15. *Kadir R.A., Rani R.A., Zoofakar A.S. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 202. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.083>
16. *Park S., Kim S., Park S. et al.* // *Nano*. 2014. V. 9. № 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1793292014500982>
17. *Rani R.A., Zoofakar A.S., Oua J.Z. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2013. V. 176. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.028>
18. *Rani R.A., Zoofakar A.S., O'Mullane A.P. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 38. P. 15683.
<https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>
19. *Kreissl H.T., Li M.M.J., Peng Y.K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 36. P. 12670.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>
20. *Naito K., Matsu T.* // *Solid State Ionics*. 1984. V. 12. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90139-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90139-5)
21. *Kikuchi T., Goto M.* // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 16. № 3–4. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90052-9)
22. *Brayner R., Bozon-Verduraz F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. № 7. P. 1457.
<https://doi.org/10.1039/b210055j>
23. *Wang Z., Hu Y., Wang W. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 37. № 5. P. 4526.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.004>
24. *Chambon L., Maleysson C., Pauly A. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1997. V. 45. № 2. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00281-5)
25. *Chambon L., Pauly A., Germain J.P. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1997. V. 43. № 1–3. P. 60.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00136-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00136-6)
26. *Kohli A., Wang C.C., Akbar S.A.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1999. V. 56. № 1. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00191-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00191-4)
27. *Fergus J.W.* // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 21. P. 4259.
<https://doi.org/10.1023/A:1026318712367>
28. *Demarne V., Balkanova S., Grisel A. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1993. V. 14. № 1–3. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85063-G](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85063-G)
29. *Degler D., Weimar U., Barsan N.* // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 9. P. 2228.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>
30. *Ji H., Zeng W., Li Y.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 47. P. 22664.
<https://doi.org/10.1039/c9nr07699a>
31. *Thomas S., Joshi N., Tomer V.K.* // *Functional Nanomaterials: Advances in Gas Sensing Technologies*. 2020. <https://0-link-springer-com.pugwash.lib.warwick.ac.uk/book/10.1007%2F978-981-15-4810-9>
32. *Deng Y.* // *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. Elsevier, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
33. *Kim H.J., Lee J.H., Hyo-Joong K. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 192. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
34. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 221. № July 2020. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
35. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.018>
36. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
37. *Mokrushin A.S., Popov V.S., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 6. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617060213>
38. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 225. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102>
39. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // *Thin Solid Films*. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
40. *Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. № 2. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>
41. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>
42. *Zhu J., Ren C., Chen G. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1996. V. 32. № 3. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80031-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80031-7)
43. *Jun P., Duren L.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2000. V. 66. № 1. P. 210.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00386-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00386-5)
44. *Moon H.G., Jang H.W., Kim J.S. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2011. V. 153. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.003>
45. *Li G., Zhang X., Lu H. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2019. V. 283. № May 2018. P. 602.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.074>
46. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
47. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
48. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // *Nature Methods*. 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
49. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
50. *Pereira R.R., Aquino F.T., Ferrier A. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 707.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.068>
51. *Schäfer H., Gruehn R., Schulte F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966. V. 5. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1002/anie.196600401>
52. *Kato K., Tamura S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1975. V. 31. № 3. P. 673.

53. Roy A., Sood A.K. // *Pramana: J. Phys.* 1995. V. 44. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/BF02848471>
54. Gibaud A., Topić M., Corbel G. et al. // *J. Alloys. Compd.* 2009. V. 484. № 1–2. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.050>
55. Graça M.P.F., Meireles A., Nico C. et al. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 553. P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>
56. Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A. // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 21. P. 4271.
<https://doi.org/10.1023/A:1026370729205>
57. Andre L., Muche D.N.F., Dey S. et al. // *Ceram. Int.* 2016. T. 42. № 4. P. 5113.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.029>
58. Zhai X., Liu J., Zhao Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 499. P. 143905.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143905>
59. Wang X., Liu T., Wang C. et al. // *Adv. Appl. Ceramics.* 2017. V. 116. № 8. P. 477.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1358503>
60. Ohtaki M., Peng J., Eguchi K. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 1993. V. 14. № 1–3. P. 495.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85062-F](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85062-F)
61. Rafael R.A., Noronha F.B., Gaspar A.B. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. № 11. P. 1066.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01313-z>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ SrWO_4 СО СТРУКТУРОЙ
ШЕЕЛИТА И РАДИОИЗОТОПНОГО ИЗДЕЛИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© 2021 г. Е. К. Папынов^{a, b, *}, О. О. Шичалин^{a, b}, А. А. Белов^{a, b}, И. Ю. Буравлев^{a, b},
А. С. Портнягин^{a, b}, С. А. Азон^a, Д. Х. Шлык^b, А. А. Буравлева^a, Ю. А. Паротькина^b,
В. А. Непомнющая^a, З. Э. Корнакова^a, А. В. Гридасов^a, И. Г. Тананаев^a, В. И. Сергиенко^b

^aДальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

^bИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: papunov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Представлен эффективный способ гидротермального синтеза нанокристаллического порошка SrWO_4 со структурой шеелита и керамики на его основе, сформированной искровым плазменным спеканием (ИПС). Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии исследован состав, морфология и структура образцов в зависимости от температурных условий синтеза. Эффективность сверхбыстрого (минуты) спекания нанокристаллического порошка SrWO_4 описана динамикой его консолидации от времени и температуры ИПС. Определена температура формирования керамики монофазного SrWO_4 с относительной плотностью и низкой скоростью выщелачивания стронция ($<10^{-6}$ г/(см² сут)), востребованной в качестве матриц для надежной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90. Впервые реализован способ получения образца соединенного композита “керамика SrWO_4 –высоколегированная сталь” по технологии ИПС в виде тестового изделия источника ионизирующего излучения открытого типа. Показано, что способ реализуется диффузионным спеканием материалов в одну стадию при 1000°C и в течение 5 мин выдержки, но при обязательном использовании спекающей добавки в виде смеси металлов (70 мас. % Ti–30 мас. % Ag). Результат исследования показывает возможность разработки высокотехнологичного решения по получению радиоизотопных изделий высокого эксплуатационного качества с применением технологии ИПС.

Ключевые слова: вольфрамат стронция, шеелит, стронций, радионуклиды, керамика, матрицы, гидротермальный синтез, искровое плазменное спекание, источник ионизирующего излучения, соединенные композиты

DOI: 10.31857/S0044457X21090117

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современного материаловедения является разработка новых соединений и материалов на их основе, способных обеспечить надежную иммобилизацию радиоактивных отходов, а также индивидуальных теплогенерирующих радионуклидов, например, высокоэнергетического стронция-90. Практический интерес к стронцию-90 обусловлен его радиационно-физическими свойствами, в первую очередь высокой энергией радиоактивного β -распада (0.546 МэВ) и энергией распада дочернего радионуклида иттрия-90 (2.28 МэВ) [1]. Такая комбинация β -излучателей обуславливает дуализм областей применения долгоживущего (период полураспада 28.9 лет) стронция-90, во-первых, в качестве излучателя в β -источниках ионизирующего излучения [1] и источников энергии [2, 3] в

конструкциях радиоизотопных тепловых установок и радиоизотопных термоэлектрогенераторов и, во-вторых, в роли родительского радионуклида для генераторов на основе короткоживущего (период полураспада 64.1 ч) иттрия-90 в ядерной медицине [4–6]. Безопасное использование радионуклида достигается путем его иммобилизации в твердотельные матрицы, чаще за счет образования химически прочных соединений, устойчивых к воздействию внешних факторов. В ходе радиоактивного распада происходит изменение заряда ядра с высокоэнергетическими электронами от $^{90}\text{Sr}^{2+}$ до $^{90}\text{Y}^{3+}$ и далее до $^{90}\text{Zr}^{4+}$, что приводит к выделению тепла и ионизирующего излучения, которые влияют на стабильность матричного материала, содержащего данный радионуклид. Это может приводить к фазовым превращениям, разложению и нарушению механических свойств

матрицы с последующим снижением ее качества вплоть до потенциального выброса радионуклидов в окружающую среду. В этой связи чрезвычайно важный выбор требуемого матричного материала для иммобилизации стронция-90 осуществляется с учетом физико-химических свойств самой матрицы и радиационно-физических характеристик данного радионуклида [7, 8].

Высокую перспективу представляют минералоподобные материалы [8, 9] за счет химической, термической, гидrolитической стабильности и радиационной устойчивости. Кроме того, подобные системы характеризуются широким изоморфизмом катионных и/или анионных частей кристаллической структуры, что позволяет формировать твердые растворы различного состава с возможностью варьирования их характеристик и свойств. Ученые акцентируют внимание на каркасных соединениях, включая такие природные минералы, как монацит [10], коснарит [11], лангбейнит [10, 12], витлокит [13] и др. В обзоре [14] представлен широкий перечень изученных минералоподобных керамик и их кристаллохимических свойств, пригодных для прочного химического связывания радионуклидов. Авторы выделяют изоструктурные шеелитоподобные соединения и их твердые растворы, способные включать в свой состав много элементов, изотопы которых присутствуют в радиоактивных отходах. Среди них твердые растворы вольфраматов и молибдатов церия, тория, урана и плутония. Отмечено, что полный набор требуемых характеристик устойчивости имеют вольфраматы со структурой шеелита, в частности CaWO_4 , с ярко выраженным изо- и гетеровалентным изоморфизмом. В вольфрамате кальция катион Ca^{2+} может быть полностью или частично замещен на Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , тогда как катион W^{6+} также может быть полностью или частично замещен на Ge^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , I^{7+} и Re^{7+} [14–16]. При таких замещениях в кристаллическом шеелите обеспечивается поддержание баланса заряда за счет достаточных ионных вакансий в решетке и наличия катионов переменной валентности, уравнивающих заряд, в соседних узлах решетки одной и той же фазы материала. Узел решетки шеелита достаточно гибкий, имеет подходящий размер и координацию связи, чтобы вместить различные трансмутирующие катионы, в частности высокоэнергетический $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Эти кристаллохимические особенности определяют устойчивые свойства и перспективу применения соединения SrWO_4 в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов [14, 17, 18].

В технологии производства консервирующих матриц на первом этапе кристаллические соединения с радиоактивными компонентами получают в виде порошковых шихт. Применяют тради-

ционные методы синтеза SrWO_4 , основанные на твердофазном синтезе [19], осаждении и соосаждении [20], а также более оригинальные синтетические способы: электрохимический [21], сонохимический [22], сольвоотермальный [23], через введение ионов в горячий водный раствор [24], микроволновой [25], гидротермальный [26] и др. Однако дисперсная форма иммобилизации отходов недостаточно надежна, потому что полученный продукт имеет большую площадь поверхности, включая область границы раздела фаз в гетерогенных системах и, следовательно, широко развитую поверхность реакции в гетерогенных процессах с участием твердых фаз. Это снижает химическую, механическую и радиационную стойкость материалов, что повышает риск выноса радионуклидов из их объема в окружающую среду и делает их небезопасными для использования. В связи с этим на втором этапе получения матриц порошковую шихту переводят в плотную недиспергируемую (отвержденную) форму, например в керамику, с применением методов термомоконсолидации (спекание).

В качестве современного перспективного способа спекания керамик активно изучается нетрадиционная технология искрового плазменного спекания (ИПС), обеспечивающая сверхбыстрый разогрев и консолидацию дисперсного сырья в условиях импульсного электрического тока под одноосным давлением прессования [27, 28]. Оригинальность ИПС обоснована одностадийностью процесса, который реализуется за короткий цикл (минуты) при относительно низких температурах (ниже в среднем на 300–400°C) по сравнению с традиционными технологиями и дает возможность получать керамику требуемого состава и необходимой структуры с максимальной относительной плотностью [29–33], в том числе в условиях спекания реакционных смесей [34–37]. Возможности ИПС были успешно изучены для получения керамических минералоподобных матриц, обеспечивающих надежную иммобилизацию цезия [38–41], стронция [17, 18, 42, 43], иода [44], оксидов плутония и урана [45], а также сложных смесей радионуклидов [46, 47], в том числе при применении реакционного способа ИПС [48–52]. Кроме того, высокая перспектива ИПС была продемонстрирована нами при разработке способа изготовления матриц с цезием в виде активных зон в конструкции источника ионизирующего излучения закрытого типа [53]. При этом во многих указанных работах отмечено, что высокая кинетика спекания достигается при использовании исходного порошкового сырья высокой дисперсности и гомогенности состава, синтез которого эффективно осуществляется оригинальными способами, указанными выше. В этом случае при спекании обеспечивается достижение высокой относительной плотности керамики со стабиль-

Таблица 1. Химический состав порошка (в мас. %) высоколегированной стали марки ПХ18Н15 в соответствии с ГОСТ 13084-88

C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Ti	Ca	O	Fe
≤0.08	≤0.015	≤0.03	0.35	16–20	≤0.1	12–16	≤0.08	≤0.15	≤0.3	Остаток

ным составом и устойчивой к механическим воздействиям мелкозернистой структурой.

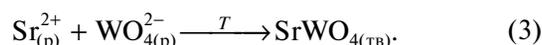
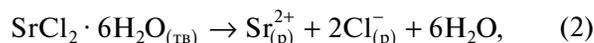
Исходя из этого целью настоящего исследования явилось изучение синтетического соединения SrWO_4 со структурой шеелита, включая оценку его применимости в качестве матрицы для иммобилизации имитатора высокоэнергетического стронция-90, а также реализация нового способа получения образца соединенного композита “керамика SrWO_4 –сталь” в виде тестового изделия радионуклидного источника открытого типа. Первый этап исследований был направлен на получение мелкодисперсных порошков SrWO_4 с применением гидротермального синтеза, а второй этап основывался на консолидации полученного сырья с получением шеелитоподобной керамики и изделия на его основе с применением технологии ИПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma-Aldrich), хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma-Aldrich), порошок высоколегированной стали марки ПХ18Н15 (ГОСТ 13084-88, ПКФ “Цветная металлургия”, Екатеринбург, Россия), химический состав которого представлен в табл. 1, порошок металлического серебра Ag со средним размером частиц 100 нм и порошок металлического титана Ti со средним размером частиц ~80 мкм (99.99%, ООО “Передовые порошковые технологии”, Томск, Россия).

Методика синтеза. Синтез SrWO_4 структуры шеелита проводили по следующей методике: к 120 мл 1 М раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли 120 мл 1 М раствора $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч. Далее полученный золь помещали в гидротермальный реактор объемом 250 мл и выдерживали при различных температурах (90, 120, 150 и 180°C) в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на хлорид-ионы и сушили при температуре 90°C в течение 2 ч.

Синтез кристаллического SrWO_4 происходит за счет быстрого химического взаимодействия между ионами Sr^{2+} и WO_4^{2-} согласно следующим уравнениям реакций:



Получение керамики на основе SrWO_4 проводили методом искровой плазменной консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы “Dr.Sinter·LAB™” (Япония) по схеме: 3 г порошка цеолита помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10.5 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (давление 6 Па), затем спекали. Разогрев спекаемого материала проводили постоянным электрическим током с принудительной подачей периодических низковольтных импульсов в режиме On/Off с периодичностью 12/2, длительностью пакета импульсов 39.6 мс и паузой 6.6 мс. Температура спекания составляла 900, 1000, 1100 и 1200°C, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 град/мин в диапазоне температур от 0 до 650°C, затем от 650°C и выше (рабочая область пирометра) – 90 град/мин. Образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 5 мин, затем охлаждали в течение 30 мин до комнатной температуры. Давление прессования было постоянным и составляло 57.3 МПа. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжеру, а также для легкого извлечения полученного компаунда использовали графитовую бумагу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Температуру ИПС-процесса контролировали с помощью пирометра, сфокусированного на отверстии, расположенном на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5.5 мм. Образцы матриц были получены в виде цилиндров одного диаметра (10.3 мм) и разной высоты 4–6 мм.

Получение соединенного композита “керамика SrWO_4 –сталь” в виде образца тестового изделия ИИИ открытого типа проводили диффузионным спеканием (в отсутствие и с использованием спекающей добавки) по технологии ИПС путем послойной упаковки порошка SrWO_4 , синтезированного в гидротермальных условиях при 90°C, и порошка высоколегированной стали марки ПХ18Н15 в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 15.5 мм), подпрессовывали, устанавливали в камеру спекания, вакуумировали и проводили разогрев импульсным током аналогично описанной выше методике при температуре 1000°C, давлении прес-

сования 24.5 МПа и времени выдержки 5 мин. В качестве спекающей добавки использовали порошковую смесь металлов титана и серебра (Ti-Ag) в соотношении 70 мас. % Ti : 30 мас. % Ag, которую наносили ровным слоем по всей поверхности в месте контакта соединяемых материалов массой 200 мг.

Характеристика методов исследования. Гранулометрический анализ частиц проводили на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch” (Германия). Выполняли по три измерения для каждого образца, затем результаты усредняли. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance “Bruker AXS” (Германия), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, диапазон углов съемки $10^\circ\text{--}80^\circ$, шаг сканирования 0.02° , скорость регистрации спектров 5 град/мин. База данных РФА – Powder Diffraction FileTM, карточка № 00-008-0490. Изображения структуры исследуемых образцов были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Cross Beam 1540 XB “Carl Zeiss” (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС-микроанализ). Измерение удельной плотности ($\rho_{\text{уд}}$) проводили методом гидростатического взвешивания на весах AdventureTM “OHAUS Corporation” (США). Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 Н на микротвердомере HNV-G-FA-D “Shimadzu” (Япония). Размеры областей когерентного рассеяния для порошков вольфраматов рассчитывали по методу Вильямсона–Холла [54].

Гидролитическую устойчивость матриц оценивали по скорости выщелачивания стронция при длительном (30 сут) контакте с дистиллированной водой (рН 6.8) при комнатной температуре (25°C) в статическом режиме по ГОСТ Р 52126-2003 с применением атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе SOLAAR M6 “Thermo” (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), результатом гидротермального синтеза по реакции (1) является стронциевый вольфрамат SrWO_4 структуры шеелита тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 5.41680$, $b = 5.41680$, $c = 11.95100 \text{ \AA}$ и пр. гр. симметрии $I4_1/a$. Установлено, что в диапазоне выбранных для исследования температур $90\text{--}180^\circ\text{C}$ фазовый состав образцов остается неизменным. Отличием является более низкая интенсивность дифракционных максимумов для низкотемпературного образца (рис. 1, кривая 1), а также наименьший размер кристаллитов по сравнению с другими образцами. Данный вывод под-

крепляется рассчитанными по методу Вильямсона–Холла значениями размеров кристаллитов исследуемых вольфраматов, составившими 30.6, 61.5, 67.9 и 181.2 нм для образцов, полученных при 90 , 120 , 150 и 180°C соответственно.

По данным гранулометрического анализа (рис. 2), фракционный состав полученных порошков SrWO_4 представлен частицами размером $10\text{--}100 \text{ мкм}$ (до 70% фракции), незначительную оставшуюся часть составляют частицы размером $1\text{--}10 \text{ мкм}$. При увеличении температуры гидротермального синтеза выше 90°C объем основной крупной фракции снижается на $10\text{--}15\%$, появляются частицы более мелкого размера – до 1 мкм (рис. 1б–1г).

Результаты гранулометрического анализа подтверждены данными РЭМ, из которых видно, что морфология порошков SrWO_4 представлена крупными (до 100 мкм) агломератами частиц меньшего размера (до 10 мкм) округлой формы (рис. 3а–3г). Данные частицы структурированы наноразмерными кристаллитами ($<200 \text{ нм}$), размер которых увеличивается с повышением температуры гидротермального синтеза (рис. 3а*–3г*).

Элементный состав образцов, по данным ЭДС-анализа (рис. 4), представлен основными элементами сложного оксида (Sr, W, O), равномерно распределенными в составе образцов.

Керамические материалы шеелитоподобной структуры получали искровым плазменным спеканием порошка SrWO_4 , синтезированного в гидротермальных условиях при 90°C . Выбор данного порошка в качестве сырья обусловлен, во-первых, низкой температурой его синтеза, что является более привлекательным с точки зрения безопасности процесса в случае наработки радиоактивного сырья, содержащего радионуклид стронция-90. Во-вторых, структура частиц порошка представлена более мелкими по размеру кристаллитами SrWO_4 , что более выгодно для эффективного спекания.

Динамика консолидации порошка SrWO_4 представлена дилатометрическими зависимостями скорости усадки порошка от времени и температуры процесса ИПС (рис. 5). Установлено, что в условиях ИПС в исследуемом интервале температур $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ усадка порошка SrWO_4 и соответственно его спекание протекают на начальной стадии процесса в один этап: в первые 2.5 мин разогрева (рис. 5а) до 700°C (рис. 5б). Вне зависимости от температуры ИПС величины скоростей усадки порошка одинаковые для всех полученных образцов.

По данным РФА керамических образцов (рис. 6), состав твердой фазы остается неизменным и соответствует монофазе SrWO_4 структуры шеелита тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 5.41680$, $b = 5.41680$, $c = 11.95100 \text{ \AA}$ (пр. гр. $I4_1/a$).

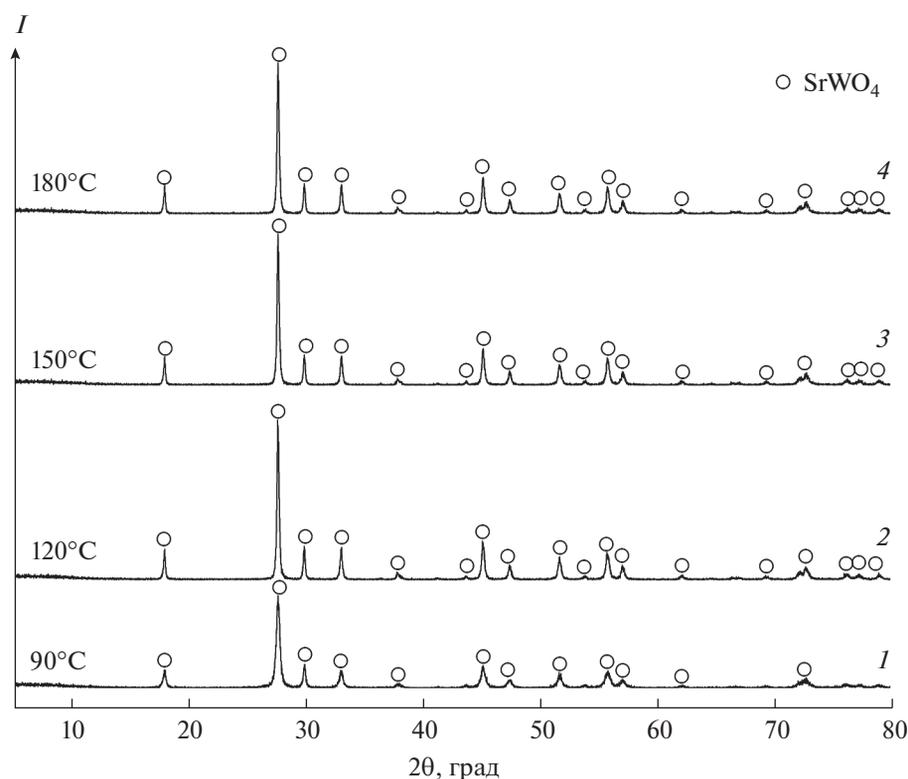


Рис. 1. Дифрактограммы образцов SrWO_4 , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

Однако наблюдается некоторое изменение интенсивности дифракционных максимумов для высокотемпературного образца, что связано с аномальным ростом зерна при спекании. В этом случае значительно изменяется текстура поверхности консолидированной керамики, что влияет на дифракционный профиль образцов [55].

В ходе микроскопических исследований установлена поликристаллическая природа полученных керамических образцов SrWO_4 . Структура характеризуется плотной упаковкой спеченных между собой частиц полидисперсного состава. В структуре образца, полученного при более низкой (900°C) температуре, отмечено наличие большого числа мелких частиц до 2 мкм (рис. 7а, 7а*), число которых снижается с образованием более крупных (>20 мкм) зерен с повышением температуры ИПС. Данное явление представляет пример классического процесса термически активированного роста кристаллического зерна в поликристаллическом материале (собирательная рекристаллизация), которая описывается различными моделями [56–58]. Исчезновение малых зерен с образованием более крупных связано с диффузией атомов через межзеренную границу. В свою очередь, границы крупных зерен мигрируют с поглощением мелких зерен, что приводит к снижению суммарной поверхностной энергии системы. В условиях сверхбыстрого разогрева

этот эффект выражен более ярко, скорость миграции границ зерен в условиях ИПС увеличивается мгновенно и срабатывает механизм аномального роста зерен, в результате энергия активации процесса на конечной стадии падает более чем в два раза (при высоких температурах), как показано на примере нанопорошков карбида вольфрама [59] с учетом применения соответствующей физической модели [60]. Согласно этой модели, ускорение зернограницной диффузии во время аномального роста зерен вызвано накоплением дефектов на мигрирующих границах зерен (дислокаций и вакансий). Аналогичные особенности кинетики спекания мелкозернистых порошков SrWO_4 и $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$ в условиях ИПС были изучены и описаны в работах [17, 18], где также было показано, что высокая диффузионная проницаемость границ зерен способствует более быстрому спеканию, однако аномальный рост зерна вызывает образование неоднородной структуры в керамике, которая менее механически и термически устойчива, а также склонна к растрескиванию из-за нагрева, вызванного ионизирующим излучением. В такой структуре возможны внутренние механические напряжения, которые приводят к формированию микродефектов, что увеличивает свободную реакционную поверхность керамики и значительно снижает ее гидролитическую устойчивость.

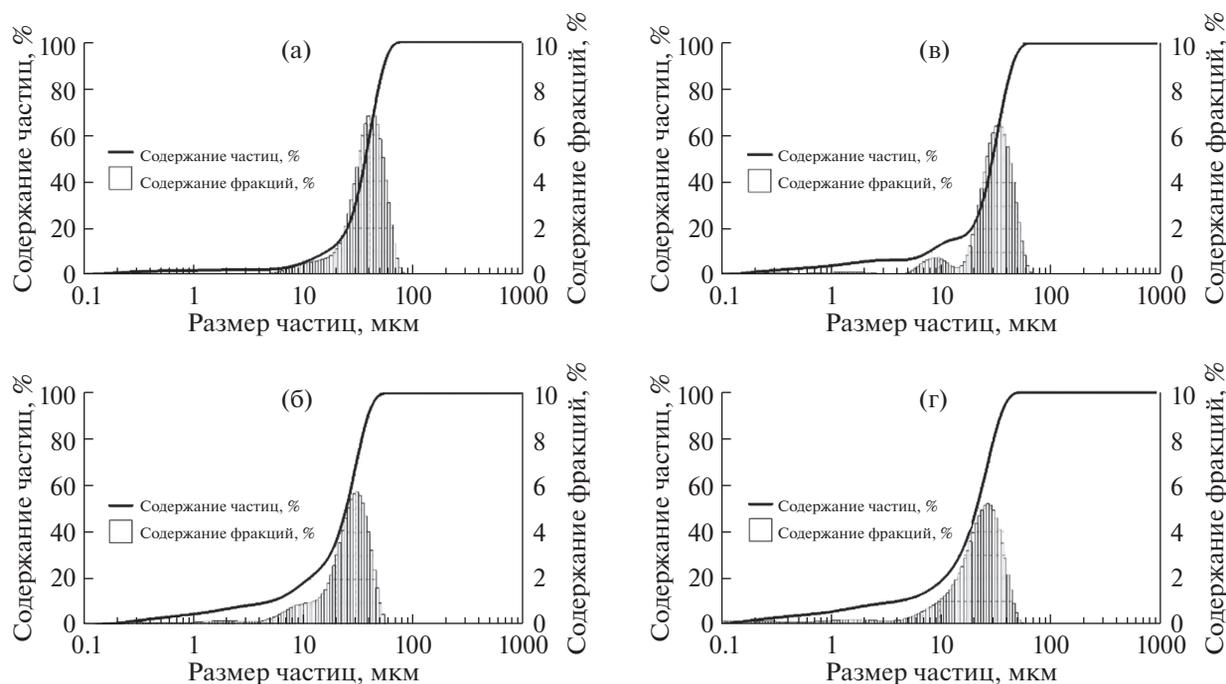


Рис. 2. Гранулометрический состав образцов SrWO_4 , полученных при различных температурах гидротермального синтеза: а – 90, б – 120, в – 150 г – 180°C.

В работе проведена оценка гидролитической устойчивости полученных керамических образцов SrWO_4 , что является основным показателем их эксплуатационного качества при использовании в качестве матриц для иммобилизации радиоактивного стронция. Выявлено, что скорость выщелачивания стронция при нормальных условиях для всех образцов не превышает 10^{-6} г/(см² сут) (рис. 8), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам. Однако отмечено, что для образцов, полученных при менее высоких температурах до 1100°C, скорость выщелачивания стронция в течение первых 10 сут выше. Этот эффект, вероятно, связан с нарушением механической устойчивости образцов ввиду раннее выявленного роста зерна, что приводит к внутренним напряжениям и нарушению целостности керамики, особенно на границе контакта зерен (рис. 7в, 7г). В данном случае повышается диффузия водной фазы в микродефекты поверхностного слоя образцов, который разрушается, и количество вымытого стронция повышается. Частичное разрушение керамики подтверждается помутнением исследуемых растворов ввиду образования взвеси мелких частиц керамики, вымытых с поверхности образцов. С течением времени (после 10 сут) скорость выщелачивания резко снижается и лежит в допустимых низких пределах, что указывает на высокую химическую устойчивость керамики.

Плотность синтезированных при различной температуре спекания образцов SrWO_4 варьируется в диапазоне 98.43–99.07% от теоретического значения (6.3086 г/см³ [17, 18]) (рис. 9а). Микроструктурная неоднородность синтезированных образцов оценена по критерию дисперсии значений микротвердости поверхности материалов и представлена на диаграмме размаха, построенной по результатам микроиндентирования с шагом 200 мкм (рис. 9б). Дисперсия значений микротвердости образцов указывает на локальное скопление областей с ухудшенными механическими характеристиками, что объясняется изменением микроструктурной организации из-за увеличения размеров кристаллитов, их пространственной перегруппировки и, как следствие, развития микродефектов (рис. 7). Интенсивная кинетика процесса обеспечивает кумулятивный эффект поглощения мелких зерен крупными и способствует накоплению в объеме материала концентраторов внутренних напряжений. Химическая связь стронциевого шеелита достаточно высока, однако физическая прочность компакта нарушается за счет проникновения раствора в сообщенные в сеть микродефектов щели, вызывая последующую частичную деструкцию компакта. Последнее обстоятельство объясняет низкую практическую устойчивость спеченных при температуре свыше 1000°C компактов в процессе испытания на гидролитическую устойчивость при сопоставимых значениях выщелачивания.

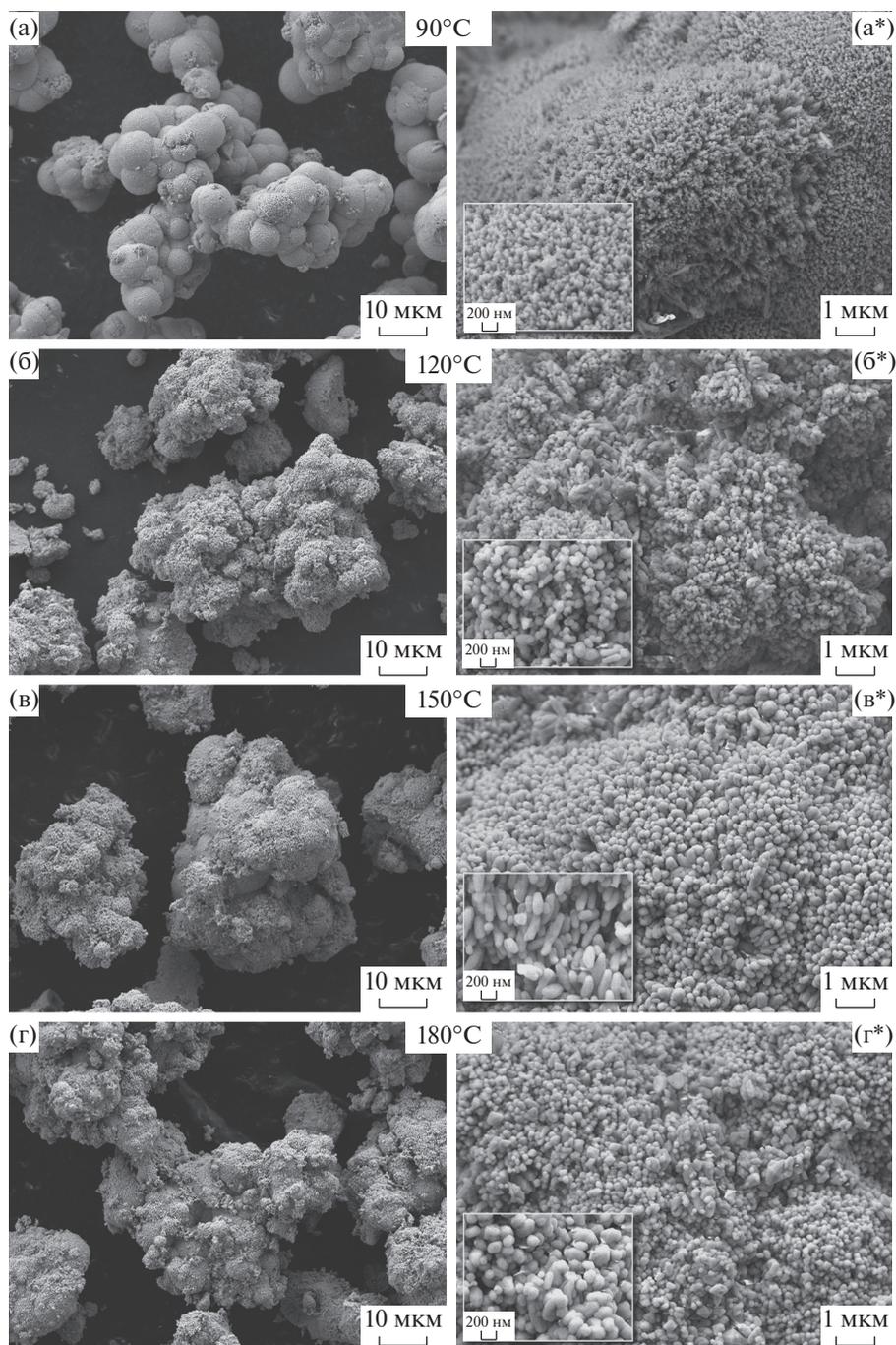


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности образцов SrWO_4 , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

Следующим этапом исследования явилась реализация нового способа получения образца соединенного композита керамика SrWO_4 —сталь по технологии ИПС. Образец данного типа представляет тестовую форму изделия источника ионизирующего излучения открытого типа. Конструкция такого изделия предполагает размещение в открытом доступе керамического сердечни-

ка, содержащего делящийся радионуклид, прочно зафиксированного на подложке (держателе) из радиационно устойчивой стали. Изготовление подобных изделий представляет сложную технологическую задачу, связанную с формированием прочного соединения между двумя разнородными по природе материалами — керамикой и сталью. Формирование такого соединения проводят тер-

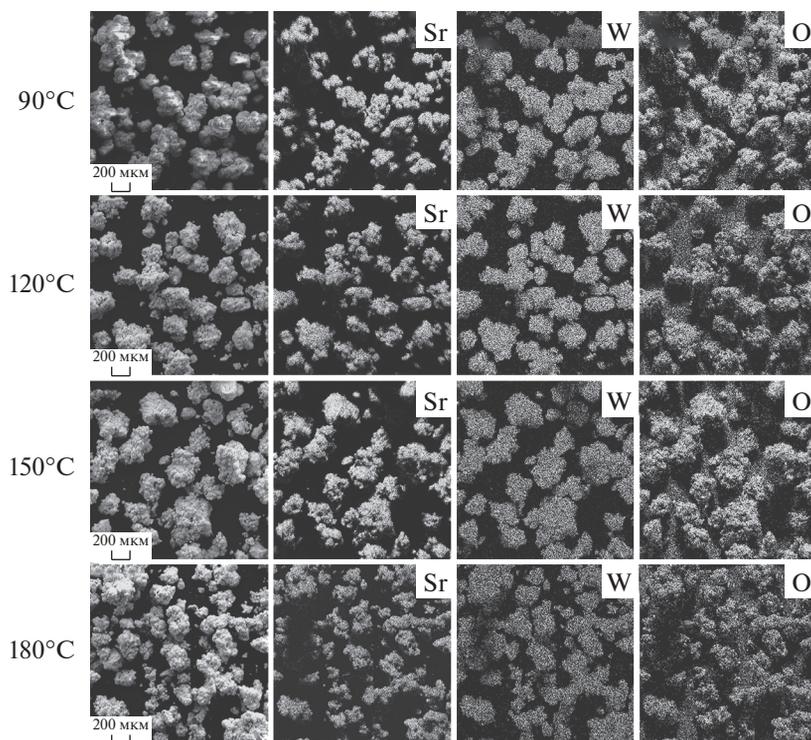


Рис. 4. ЭДС-анализ распределения элементов по поверхности образцов SrWO₄, полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

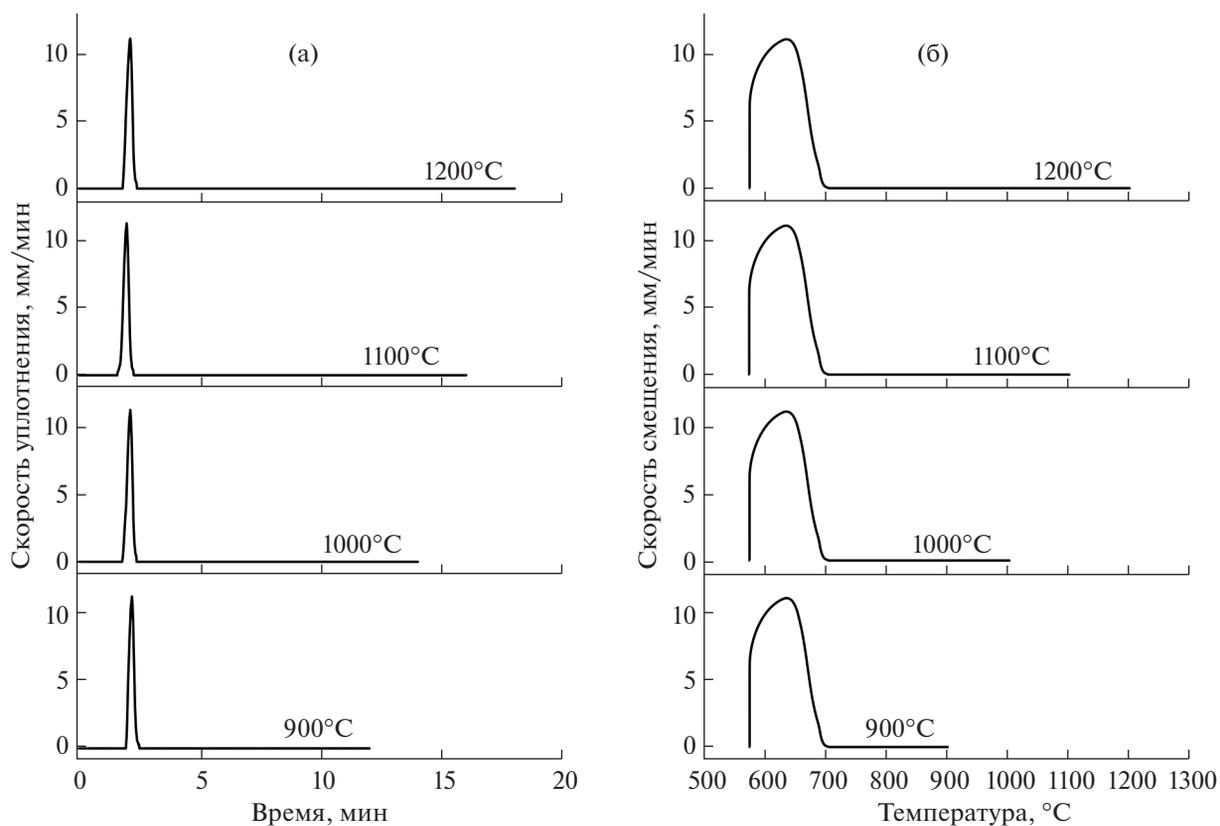


Рис. 5. Динамика консолидации (скорость усадки) порошка SrWO₄ в зависимости от времени (а) и температуры (б) процесса ИПС при постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

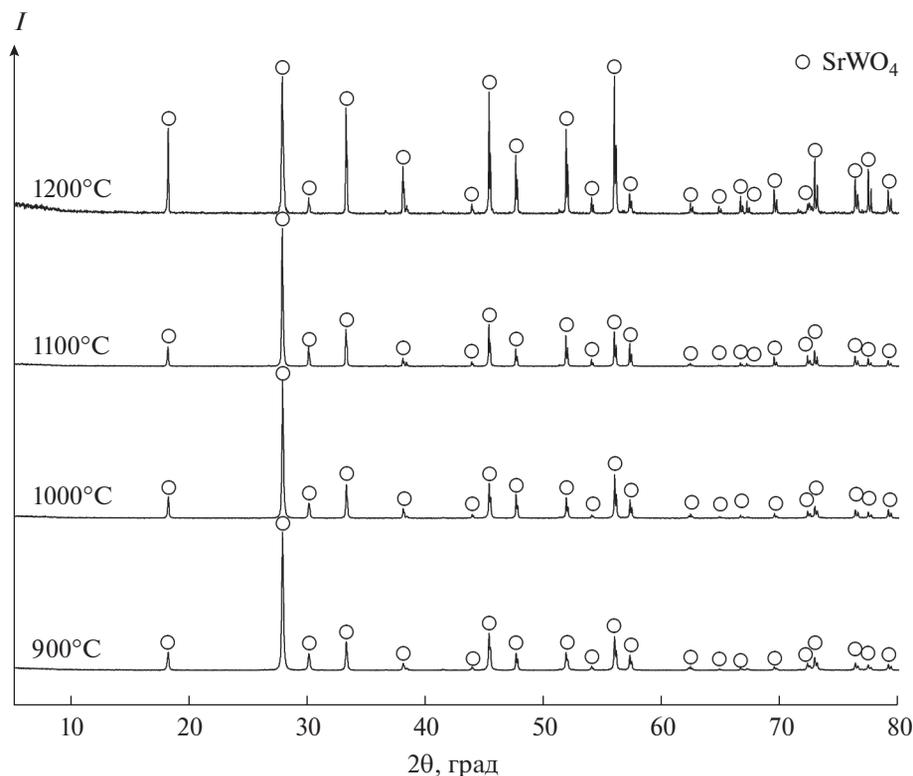


Рис. 6. Дифрактограммы образцов керамического SrWO_4 , полученного при различных температурах ИПС и постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

мическими способами — диффузионным спеканием или спаиванием. Однако керамика и сталь имеют различные коэффициенты теплового линейного расширения: SrWO_4 $\alpha_a = 8.61 \times 10^{-6}$ К [61]; ПХ18Н15 $(12-16) \times 10^{-6}$ К [62]. В связи с этим сталь вызывает сильные внутренние механические напряжения, под воздействием которых происходит разрушение керамики. В ходе реализации эксперимента установлено, что получение соединенного композита путем прямого диффузионного спекания порошка SrWO_4 с порошком стали ПХ18Н15 при 1000°C по технологии ИПС не обеспечивает формирования прочного изделия, которое разрушается по границе контакта материалов с деструкцией по объему керамики (рис. 10а). Решение проблемы было достигнуто путем диффузионного спекания с использованием спекающей добавки в виде смеси дисперсных металлов: титана в качестве связующего компонента и серебра в виде демпферного слоя, способного снизить механическую нагрузку на керамику со стороны стали при ее сжатии. В результате был получен образец прочного соединенного композита целостной формы (рис. 10б). Изучение продольного среза образца изделия методом РЭМ показало, что дефекты (трещины) в объеме образца и на границе контакта соединенных материалов отсутствуют (рис. 10в).

По данным ЭДС-анализа (рис. 11) установлено, что диффузия стронция из керамики в объем стали отсутствует, это указывает на его прочное химическое связывание в составе полученной керамики SrWO_4 . На картах распределения элементов видно, что используемая связующая добавка Ti-Ag является основным промежуточным слоем между керамикой и сталью. Видно, что некоторое количество серебра мигрирует в сталь, что, вероятно, связано с его частичным расплавлением при данной температуре. Диффузия основных составляющих элементов стали (Cr, Ni, Fe) в керамику и промежуточный слой отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализован синтез дисперсного и керамического соединения SrWO_4 структуры шеелита, изучены физико-химические характеристики материала с точки зрения оценки его использования в качестве матрицы для иммобилизации имитатора высокоэнергетического стронция-90. Экспериментально доказано, что при низкотемпературном (не более 90°C) гидротермальном синтезе формируется нанокристаллический SrWO_4 со средним размером кристаллитов ~ 30 нм, что определено расчетами по методу Вильямсона-Холла и РЭМ-исследованиями. Согласно дилато-

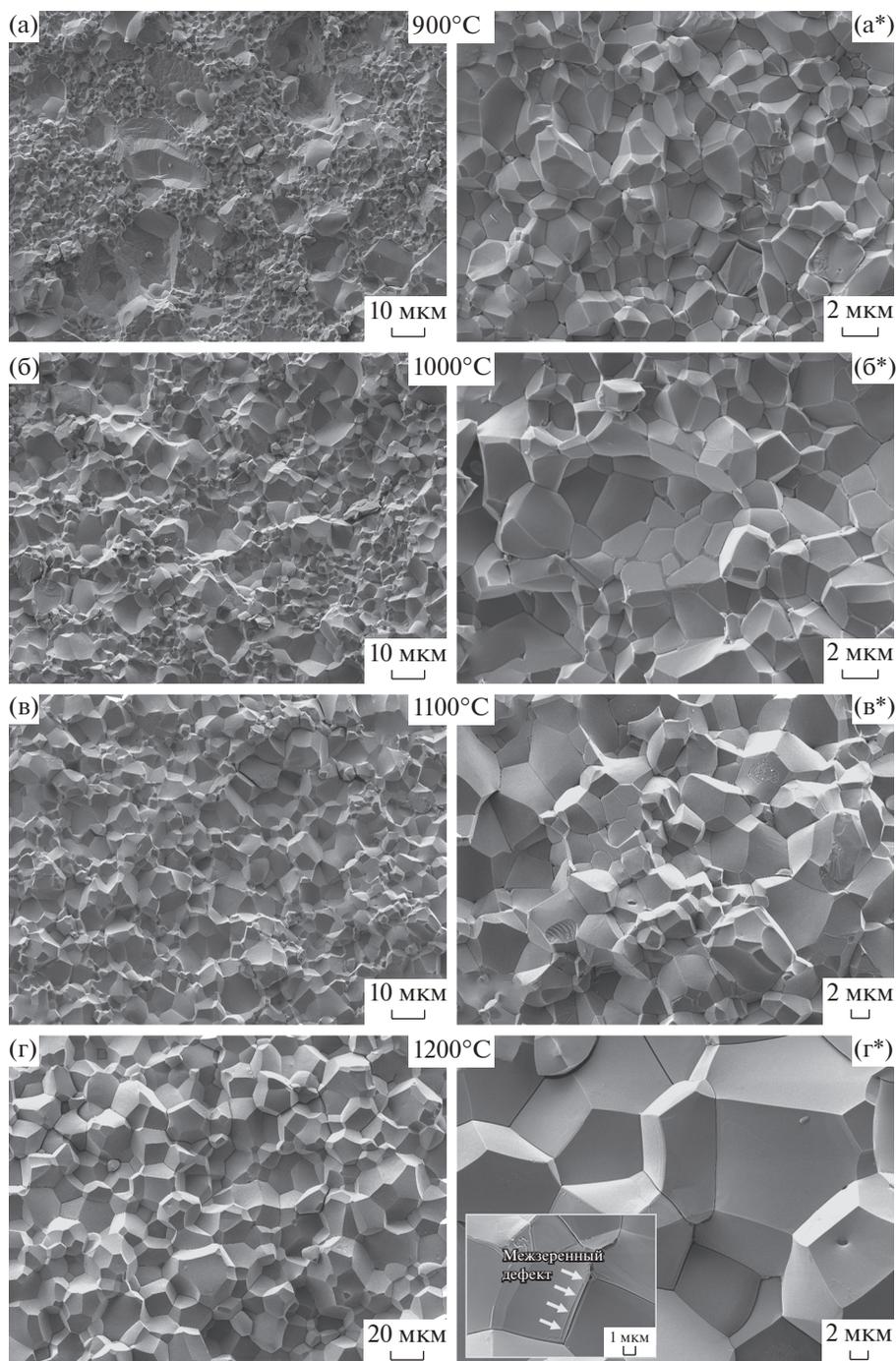


Рис. 7. РЭМ-изображения образцов керамического SrWO₄, полученного при различных температурах ИПС (а, а* – 900; б, б* – 1000; в, в* – 1100; г, г* – 1200°C) и постоянном давлении прессования 57.3 МПа.

метрическим зависимостям, в условиях ИПС нанокристаллический SrWO₄ имеет сверхбыструю динамику консолидации (за первые 2.5 мин разогрева) в одну стадию усадки в интервале относительно низкой температуры разогрева (до 700°C). Фазовый состав полученной керамики SrWO₄ не изменяется до 1200°C в условиях ИПС, за исключением некоторого изменения интенсивности

дифракционных максимумов для высокотемпературного образца. Причина обусловлена изменением структуры поликристаллического материала и, соответственно, текстуры его поверхности из-за аномального роста зерна при собирательной рекристаллизации, что показано РЭМ-исследованиями. Установлено, что керамика SrWO₄ обладает высокой гидролитической

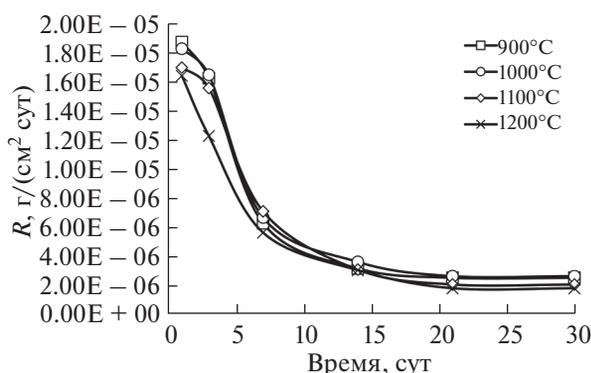


Рис. 8. Скорость выщелачивания стронция из керамических образцов SrWO_4 , полученных при различных температурах ИПС, в условиях длительного (30 сут) контакта с дистиллированной водой.

устойчивостью, где скорость выщелачивания стронция составляет $<10^{-6}$ г/(см² сут), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96. Из-за неоднородности поликристаллической структуры высокотемпературные образцы подвержены частичному механическому разрушению при гидролитическом воздействии, однако это не влияет на высокое химическое связывание стронция в их объеме.

Впервые реализован способ получения образца соединенного композита керамика SrWO_4 –сталь в виде тестового изделия радионуклидного

источника открытого типа по технологии ИПС. Формирование соединенного композита обеспечивается диффузионным спеканием в одну стадию при 1000°C и в течение 5 мин выдержки, но в присутствии спекающей добавки в виде смеси компонентов 70 мас. % Ti–30 мас. % Ag. Методами РЭМ и ЭДС установлено, что деструкция и деформация керамики и стали на границе их контакта не происходят, а диффузия стронция за пределы керамики отсутствует, это также подтверждает его прочное химическое связывание в составе SrWO_4 . Результаты исследования свидетельствуют о возможности разработки высокотехнологичного решения по получению минералоподобной керамики SrWO_4 в виде консервирующих матриц, пригодных для надежной иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90, а также изделий на ее основе в виде ИИИ открытого типа высокого эксплуатационного качества с применением технологии ИПС.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование объединенного ЦКП ДВФУ и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО «ДВФУ», Владивосток, Россия), а также часть измерений экспериментальных данных (рентгенофазовый и атомно-абсорбционный анализ) выполнена на приборах ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (ФГБУН ИХ ДВО

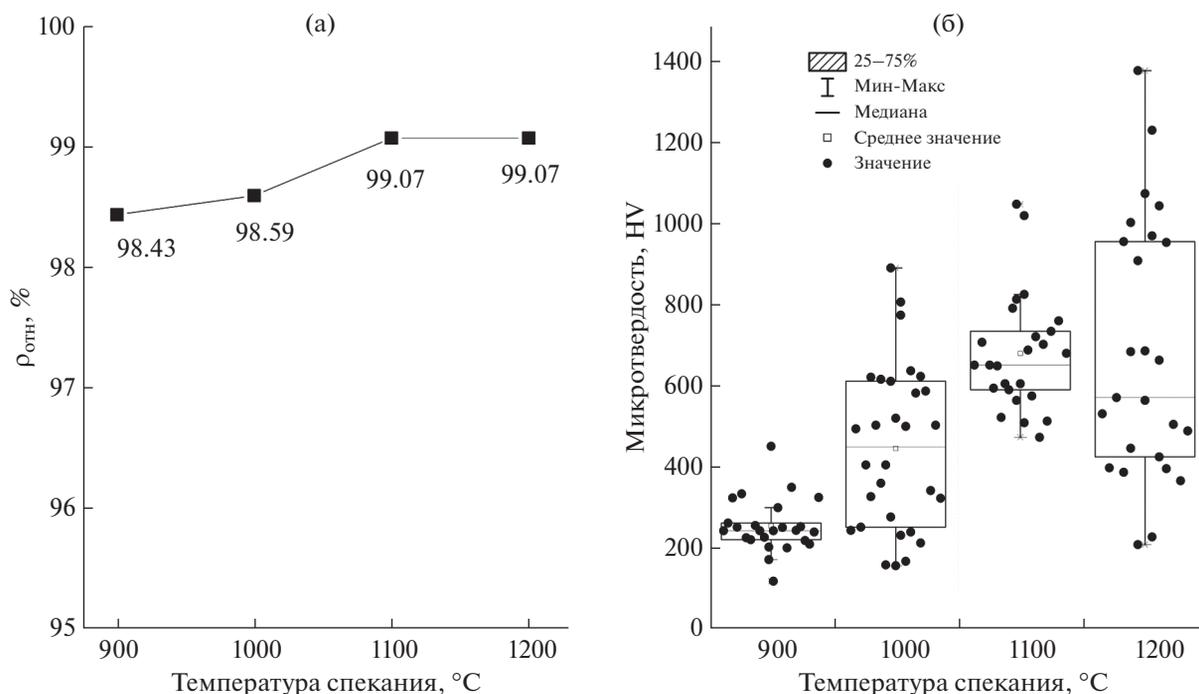


Рис. 9. Значения величин относительной плотности (а) и микротвердости по Виккерсу (б) для образцов керамики SrWO_4 , полученных при различных температурах ИПС (900, 1000, 1100 и 1200°C).

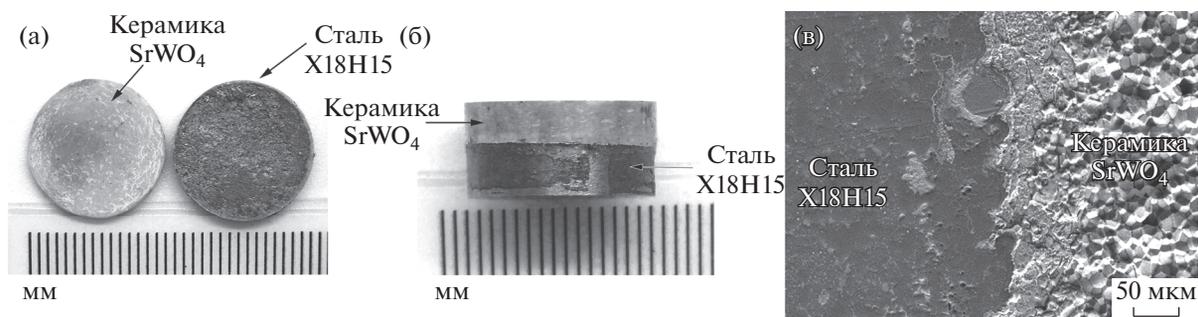


Рис. 10. Общий вид заготовок керамики и стали (а), образец соединенного композита керамика SrWO₄–сталь, полученного ИПС (б), РЭМ-изображение продольного среза данного образца (в).

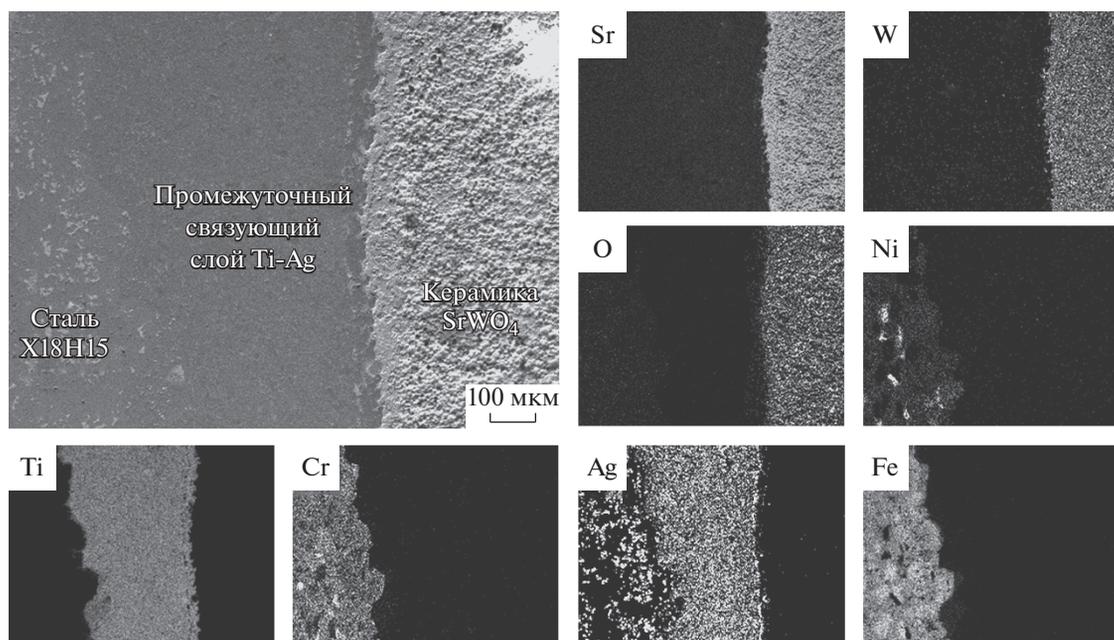


Рис. 11. Карта распределения элементов (ЭДС-анализ) по поверхности продольного среза образца соединенного композита “керамика SrWO₄–сталь”, полученного ИПС.

РАН, Владивосток, Россия) в рамках взаимного сотрудничества.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН к.х.н. Паротькиной Ю.А. и к.х.н. Шлык Д.Х. за проведение измерений методами рентгенофазового и атомно-абсорбционного анализа и предоставление полученных на приборах экспериментальных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме № 00657-2020-0006. Рентгенофазовый анализ образцов и атомно-абсорбционный анализ проб, реализованный в ИХ ДВО РАН, проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер государственной регистрации темы 0205-2021-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenishchev V.S., Voronina A.V.* // Isotopes of Strontium: Properties and Applications. / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Springer Nature, 2020. P. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_2
2. *Steinfelds E.V., Prelas M.A., Loyalka S.K. et al.* // Proceedings of the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants ICAPP'06. 2006. Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants, ICAPP'06, 2006. P. 2696.
3. *Kyuhak O.H., Prelas M.A., Rothenberger J.B. et al.* // Nucl. Technol. 2012. V. 179. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.13182/nt12-a14095>

4. *DeNardo S.J., DeNardo G.L.* // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. 2006. V. 66. № Suppl. 2. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrobp.2006.03.066>
5. *Chong H.S., Sun X., Chen Y. et al.* // Bioorganic Med. Chem. 2015. V. 23. № 5. P. 1169.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.12.035>
6. *Silva R.M.V., Belinato W., Santos W.S. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 167. № November 2018. P. 108235.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.039>
7. *Jantzen C.M.* // Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up / Eds. Lee W., Ojovan M., Jantzen C. Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 171–272.
<https://doi.org/10.1533/9780857097446.1.171>
8. *Donald I.W.* // Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2010.
<https://doi.org/10.1002/9781444319354>
9. *Caurant D., Loiseau P., Majerus O. et al.* // Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of High Radioactive Nuclear Wastes. Nova Publishers, 2009.
10. *Orlova A.I., Lizin A.A., Tomilin S.V. et al.* // Radiochemistry. 2011. V. 53. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1134/S1066362211010085>
11. *Gregg D.J., Karatchevtseva I., Thorogood G.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 446. № 1–3. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.048>
12. *Orlova A.I.* // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Elsevier, 2007. P. 315.
<https://doi.org/10.1016/B978-044452111-8/50009-0>
13. *Orlova A.I., Malanina N.V., Chuvil'deev V.N. et al.* // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 4. P. 380.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214040043>
14. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 16. P. 2638.
<https://doi.org/10.3390/ma12162638>
15. *Damascena Dos Passos R.H., Arab M., Pereira De Souza C. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2017. V. 73. № 3. P. 466.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617002827>
16. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4033.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.199>
17. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 296.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619030161>
18. *Potanina E.A., Orlova A.I., Mikhailov D.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.348>
19. *Flor G., Massarotti V., Riccardi R.* // J. Phys. Sci. 1974. V. 29. № 3. P. 503.
<https://doi.org/10.1515/zna-1974-0322>
20. *Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B. et al.* // J. Alloys Compd. 2010. V. 506. № 1. P. 475.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>
21. *Li X., Song Z., Qu B.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1 PART A. P. 1205.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.102>
22. *Feng L.D., Chen X.B., Mao C.J.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 22. P. 2420.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.024>
23. *Lan A., Li B., Shen H. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. № 3. P. 1695.
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2595-6>
24. *Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Batista N.C. et al.* // Adv. Powder Technol. 2013. V. 24. № 1. P. 344.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.007>
25. *Feng H., Yang Y., Wang X.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7 PART A. P. 10115.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.129>
26. *Liao J., Qiu B., Wen H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 9. P. 1863.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.05.013>
27. *Olevsky E.A., Dudina D. V.* // Field-assisted sintering: Science and applications, 2018.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-76032-2>
28. *Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 114913.
<https://doi.org/10.1063/1.2822189>
29. *Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al.* // Mater. Des. 2020. V. 191. P. 108662.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
30. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1361.
31. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 36. P. 20345.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
32. *Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>
33. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al.* // Glas. Phys. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 632.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618060159>
34. *Dudina D.V., Mukherjee A.K.* // J. Nanomater. 2013. V. 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/625218>
35. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
36. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82. № 3. P. 748.
<https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
37. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
38. *Orlova A.I., Troshin A.N., Mikhailov D.A. et al.* // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214010196>
39. *Pet'Kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A. et al.* // Radiochemistry. 2015. V. 57. № 6. P. 632.
<https://doi.org/10.1134/S1066362215060119>
40. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219020097>
41. *Papynov E.K.* // Glass-Ceramics: Properties, Applications and Technology / Ed. Narang K. N.Y.: Nova Science Publishers, 2018. P. 107.

42. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Kanunov A.E. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 3. P. 313.
<https://doi.org/10.1134/S002016851202015X>
43. Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4033.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.199>
44. Stennett M.C., Pinnock I.J., Hyatt N.C. // J. Nucl. Mater. 2011. V. 414. № 3. P. 352.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.041>
45. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 393. № 1. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.012>
46. Amoroso J., Marra J.C., Tang M. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. № 1–3. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.035>
47. Clark B.M., Tumurugoti P., Amoroso J.W. et al. // Metall. Mater. Trans. E. 2014. V. 1. № 4. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s40553-014-0035-4>
48. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Vacuum. 2020. V. 180. № July. P. 109628.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109628>
49. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2021. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
50. Sun S.K., Stennett M.C., Corkhill C.L. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 500. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.021>
51. Harnett L.C., Gardner L.J., Sun S.K. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 2019. V. 56. № 9–10. P. 891.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1602484>
52. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // 2021. V. 66. № 5. P. 645.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050132>
53. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. № November 2018. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016>
54. Ungár T. // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 278–281. P. 151.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.278-281.151>
55. Thieme C., Erlebach A., Patzig C. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 32. P. 4565.
<https://doi.org/10.1039/c8ce00512e>
56. Ivasishin O.M., Shevchenko S.V., Vasiliev N.L. et al. // Acta Mater. 2003. V. 51. № 4. P. 1019.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00505-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00505-0)
57. Wakai F., Enomoto N., Ogawa H. // Acta Mater. 2000. V. 48. № 6. P. 1297.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00405-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00405-X)
58. Eichelkraut H., Abbruzzese G., Lücke K. // Acta Metall. 1988. V. 36. № 1. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90028-4)
59. Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Y.V., Nokhrin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 547.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.035>
60. Nokhrin A.V. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. № 7. P. 630.
<https://doi.org/10.1134/S1063785012070073>
61. Fan J.D., Zhang H.J., Wang J.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 063513.
<https://doi.org/10.1063/1.2335510>
62. Ilichev V.Y., Popov V.P., Skibina L.V. et al. // Cryogenics (Guildf). 1978. V. 18. № 2. P. 90.
[https://doi.org/10.1016/0011-2275\(78\)90116-9](https://doi.org/10.1016/0011-2275(78)90116-9)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ AACVD, С ПОВЫШЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К CO

© 2021 г. А. С. Мокрушин^{a, *}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Н. П. Симоненко^a,
Е. П. Симоненко^a, В. Г. Севастьянов^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: artiom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

С целью разработки эффективного метода получения селективных газочувствительных пленок на основе полупроводниковых оксидов металлов изучено влияние температуры деструкции при аэрозольном напылении из газовой фазы высокодисперсного ZnO на его микроструктурные характеристики. Показано, что при увеличении рабочей температуры от 350 до 450°C происходит изменение формы наночастиц с правильной шестиугольной призмы на сферическую. Для пленок, полученных в токе азота и воздуха в качестве газов-носителей при температуре деструкции 400°C, изучены хеморезистивные газочувствительные свойства. Наибольшая чувствительность наблюдалась при температуре детектирования 250°C по отношению к монооксиду углерода (отклик R_{air}/R_{CO} равен 1.3–6.1 при детектировании 4–100 м.д. СО). При этом для пленок характерна хорошая селективность: при 250°C отклик на NH₃, NO₂, бензол и H₂ не превысил 1.7 при откликах на СО, составляющих 3.7 и 6.1 для покрытий, полученных в токе воздуха и азота соответственно.

Ключевые слова: оксид цинка, AACVD, газовый сенсор, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044457X21090075

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является полупроводником *n*-типа (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ эВ) со стабильной кристаллической структурой типа вюрцита [1]. Он широко применяется в электронике и оптоэлектронике, в составе фотокатализаторов, электродов для солнечных элементов [2–6] и газовых сенсоров [7, 8] благодаря сочетанию таких свойств, как высокий показатель преломления, оптическая прозрачность в видимом спектре, способность к фото- и электролюминесценции, термостабильность и др. [9]. Повышенный интерес в различных областях науки вызывает наноразмерный ZnO, поскольку его практически значимые функциональные свойства в значительной мере определяются дисперсностью и морфологией, в том числе в составе нанокомпозитов [10–13].

Одним из наиболее удобных методов получения тонких полупроводниковых пленок является метод химического газофазного осаждения (CVD). Процесс CVD использует гомогенные и гетерогенные химические реакции газообразных реагентов и может обеспечить получение особо чистых материалов с заданной микроструктурой

[14]. Аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD) – газофазный метод получения пленок путем пульверизирования раствора прекурсора в капли аэрозоля субмикронного размера, распределенные в газообразной среде. Впоследствии аэрозоль транспортируется в нагретую реакционную зону, где растворитель подвергается быстрому испарению и/или разложению, а прекурсор подвергается пиролизу, образуя на поверхности подложки пленку заданного химического состава [15].

По сравнению с другими современными методами, такими как магнетронное распыление [16], импульсное лазерное осаждение [17] и молекулярно-лучевая эпитаксия [18], AACVD не требует дорогих мишеней, слишком большого количества энергии и высокого вакуума. Тонкие пленки, полученные методом AACVD, зачастую являются более проводящими по сравнению с пленками, полученными жидкофазными методами, это связано с образованием более плотных покрытий и отсутствием пористости. К преимуществам процесса AACVD можно отнести простоту аппаратного оформления, относительно низкую себестоимость, безопасность и большое количество варьируемых параметров [19]. Процесс

осаждения ограничивается либо кинетикой реакции, либо массопереносом, которым можно управлять, регулируя расход газа при определенной температуре [20].

В настоящее время большинство исследований сосредоточено на изучении влияния примесей, точечных дефектов, газа-носителя и растворителя, а также морфологии поверхности на электрофизические и оптические свойства пленок ZnO. Наночастицы оксида цинка в зависимости от условий синтеза могут принимать вид наностержней, нанолистов, “цветков”, копьевидных стержней и др. [21–24].

В работе [21] описано получение пленок ZnO из хлорида цинка методом AACVD при температуре 450°C в потоке азота, в качестве растворителя использовали этанол. В результате синтеза были получены структуры с копьевидной формой длиной 1.2 мкм и диаметром 80 нм. В работе [24] использовали хлорид цинка при температуре 450°C, но в качестве растворителя выступала деионизированная вода, что привело к образованию плотного слоя шестигранных стержней. Шестигранные стержни длиной 1600 нм и диаметром 380 нм образовывались также при использовании хлорида цинка при температуре деструкции 400°C в потоке азота и применении этанола в качестве растворителя [23].

Особенностью метода AACVD является существенно больший расход растворителя по сравнению с расходом исходных материалов и добавок. Поэтому одной из задач в данной области является изучение влияния растворителей на параметры осаждения тонких пленок ZnO. Так, в работе [22] при температуре синтеза 450°C на основе раствора диэтилцинка в толуоле пленки ZnO формируются из сферических агломерированных частиц диаметром ~200 нм, иерархически образованных тонкими стержнями длиной ~100 нм. Добавление к растворителю небольших количеств уксусной кислоты при прочих равных условиях приводит к образованию однородных наклонных гексагональных пластин диаметром ~1 мкм. Присутствие деионизированной воды в растворах прекурсоров практически не влияет на размер кристаллов ZnO, но способствует образованию гексагональных пластин.

Наиболее часто встречающиеся растворители для соединений цинка: деионизированная вода, метанол, толуол, этанол и изопропанол [20, 22, 24–26]. Установлено, что скорость осаждения пленки уменьшается с увеличением вязкости растворителя, что, в свою очередь, влияет на плоскости роста кристаллов. В метаноле наблюдается образование хаотичной микроструктуры, а в изопропанол формируются преимущественно кристаллографические плоскости (002) [20]. Ацетон нередко используется в качестве растворителя

прекурсора в AACVD [27–29], однако в литературе довольно мало упоминаний о применении ацетона для синтеза пленок оксида цинка.

Индивидуальный высокодисперсный ZnO является распространенным рецепторным наноматериалом для хеморезистивных газовых сенсоров [30–32]. Возможность получения пленок с заданной микроструктурой делает метод аэрозольного газофазного осаждения эффективным для получения высокоэффективных чувствительных пленок ZnO.

Цель настоящей работы – получение тонких наноструктурированных пленок ZnO с применением в качестве прекурсора ацетилацетоната цинка методом AACVD в различных режимах, исследование их микроструктуры, фазового состава и газочувствительных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе AACVD использовали 0.05 М раствор ацетилацетоната цинка $[Zn(O_2C_5H_7)_2]$ (ч., Реахим) в ацетоне C_3H_6O (ос. ч., Экос-1). Пленки ZnO получали на установке (рис. 1), состоящей из ультразвукового (УЗ) генератора (Альбеда ИН-7), кварцевого реактора, трубчатой печи, обратного холодильника и водоструйного насоса. Для поддержания постоянных условий образования аэрозоля проводили проточное охлаждение водой УЗ-генератора. Осаждение аэрозоля происходило в горячей зоне реактора на керамический планарный датчик из Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми электродами при температурах деструкции 350, 400, 425 и 450°C. В качестве газа-носителя использовали азот (ос. ч., 1 сорт) и воздух. Время осаждения составляло 1 ч. После проведения синтеза проводили дополнительную термообработку покрытий при температуре 350°C для полного удаления органических соединений с поверхности пленок.

Анализ термического поведения ацетилацетоната цинка проводили при помощи совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TAInstruments) в Al_2O_3 -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–1000°C и в токе аргона при 20–600°C, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Рентгенограммы покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ 5°–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Расчет среднего размера кристаллитов пленки ZnO проводили по формуле Шеррера при анализе трех наиболее интенсивных рефлексов.

Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss). Обработку микрофотографий и рас-

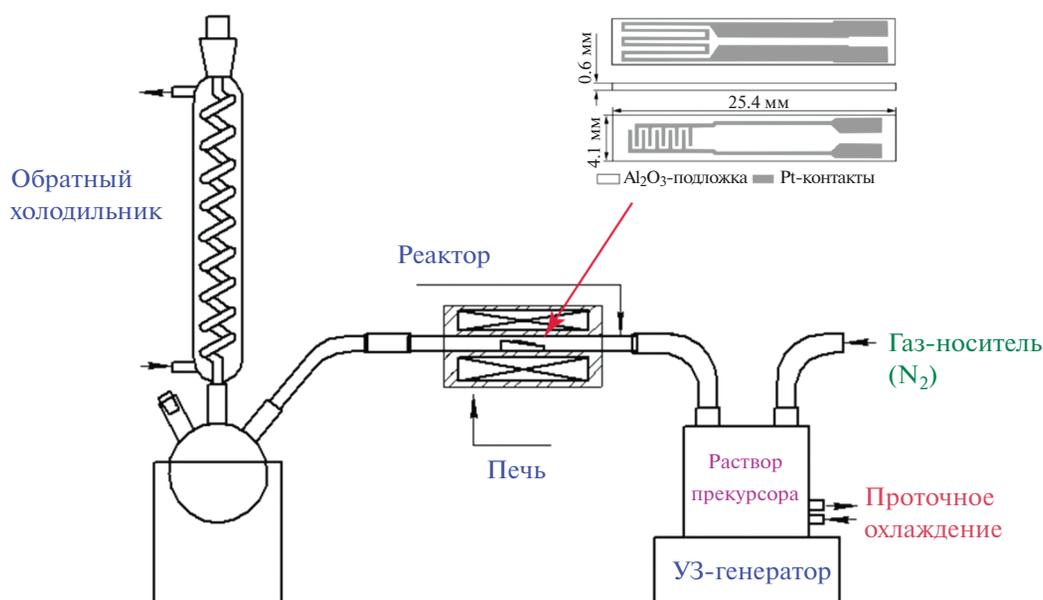


Рис. 1. Схема установки для AACVD-синтеза покрытий ZnO.

чет среднего размера частиц проводили с помощью ПО ImageJ [33].

Измерения газочувствительных свойств выполняли на специализированной прецизионной установке [34–37]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: H_2 , CO, NH_3 , NO_2 и бензолу. В качестве источника анализируемых газ-восстановителей использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе, для построения базовой линии – синтетический воздух.

Электрическое сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

Отклик на H_2 , CO, NH_3 и бензол вычисляли по формуле:

$$S = R_{Air}/R, \quad (1)$$

где R_{Air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R – в среде с заданной концентрацией газа-аналита, отклик на NO_2 – по обратному соотношению (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения термического поведения используемого прекурсора в процессе синтеза проведен ДСК/ТГА (рис. 2) ацетилацетоната цинка в потоке аргона (а) и воздуха (б). Установлено, что в токе аргона основная потеря массы (~93%) заканчивается при температуре 230°C. На ТГА-кривой видны три четко выраженных эндотермических минимума при 91, 131 и 213°C, которые относятся к удалению кристаллизационной воды и дальнейшему термическому разложению хелатных лигандов ацетилацетоната цинка соответственно. В процессе получения пленок ZnO методом AACVD в качестве газа-носителя предполагалось использовать азот. По термическому поведению прекурсора в потоке аргона можно предположить, что при выбранном температурном режиме осаждения на подложку (350–450°C) происходит разложение прекурсора с дальнейшим образованием оксида цинка.

На термограмме (рис. 2б), отвечающей проведению термического анализа в токе воздуха, также присутствуют три эндотермических эффекта, которые соответствуют вышеописанным процессам с несколько смещенными минимумами в область меньших температур (90, 129 и 200°C) по сравнению с анализом в инертной атмосфере. Начиная с температуры ~325°C наблюдается интенсивный экзоэффект с максимумом при 377°C, связанный с окислением органических фрагментов. На основании полученных данных выбраны режимы дополнительной термической обработки пленок ZnO после процесса AACVD для удаления органических остаточных фрагментов – при тем-

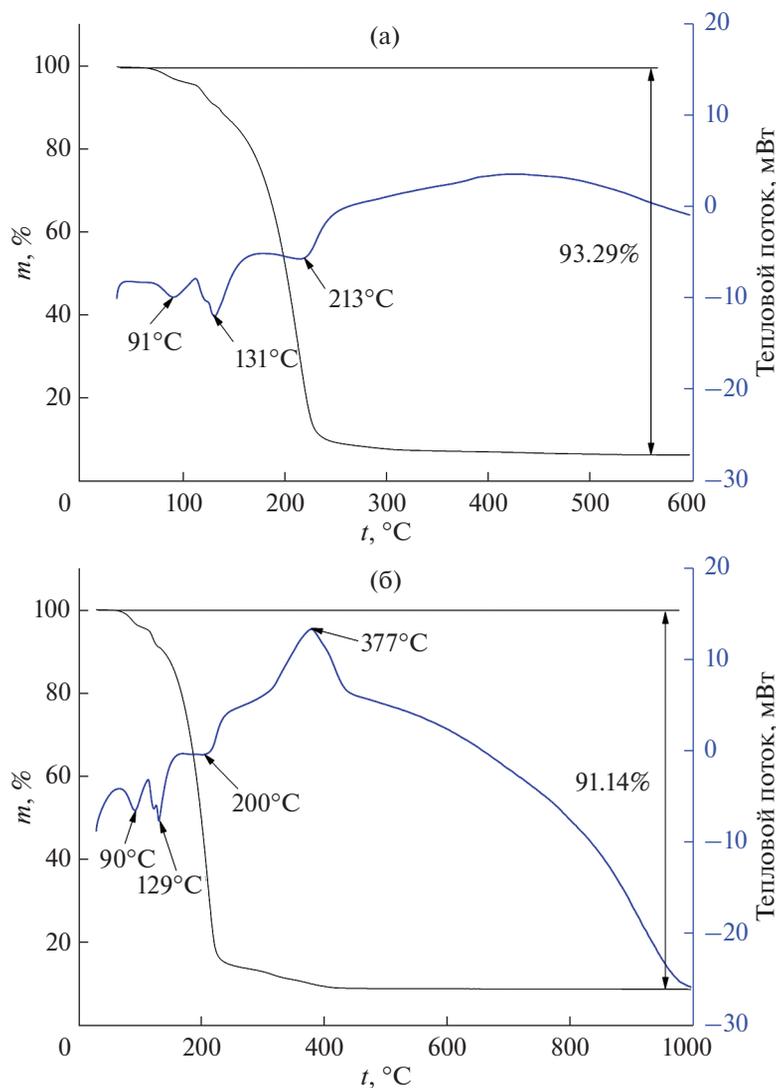


Рис. 2. ДСК/ТГА-термограммы ацетилацетоната цинка в потоке аргона (а) и воздуха (б).

пературе 350°C с выдержкой в течение 1 ч на воздухе.

Полученные пленки ZnO оказались достаточно плотными, состоящими из высокодисперсных частиц, полностью покрывающих область напыления, что является характерной особенностью газофазных методов нанесения покрытий. По данным растровой электронной микроскопии, морфология пленок ZnO, полученных при различных температурах, заметно отличается друг от друга (рис. 3). Пленка, полученная при температуре 400°C, состоит из частиц с формой правильной шестиугольной призмы со средним диаметром шестиугольника 191 ± 24 нм, длиной грани 104 ± 17 нм и толщиной 22 ± 5 нм. Вероятно, данная форма связана с кристаллической природой наночастиц оксида цинка (гексагональная структура типа вюрцита). С понижением температуры

деструкции прекурсора до 350°C размер частиц уменьшается до 90 ± 13 нм, форма шестиугольника становится менее выраженной, а острые углы шестигранников — более округлыми. С повышением температуры AACVD наночастицы оксида цинка становятся также более округлыми, шестигранная форма практически неразличима, а средний размер зерен уменьшается до 49 ± 7 и 41 ± 8 нм при температурах 425 и 450°C соответственно. В табл. 1 обобщены данные по формам и размерам наночастиц ZnO, составляющих полученные пленки.

Для дальнейших экспериментов выбрана температура синтеза 400°C, при которой образуются наночастицы ZnO с наиболее четко выраженной геометрической формой в виде шестигранных пластинок. Для выявления влияния природы газа-носителя проведен аналогичный эксперимент

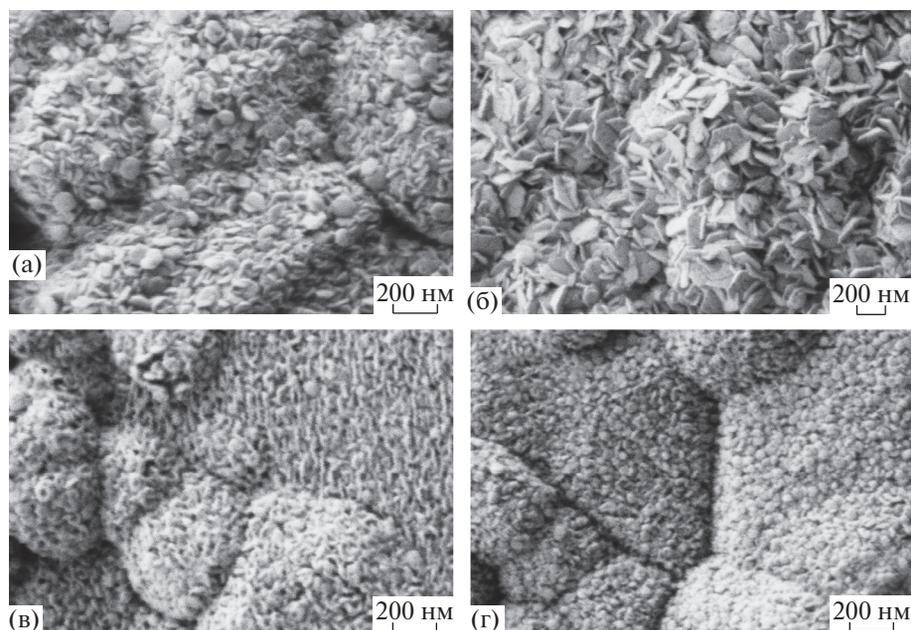


Рис. 3. Микроструктура пленок ZnO, полученных в токе азота при температурах 350 (а), 400 (б), 425 (в), 450°C (г), РЭМ.

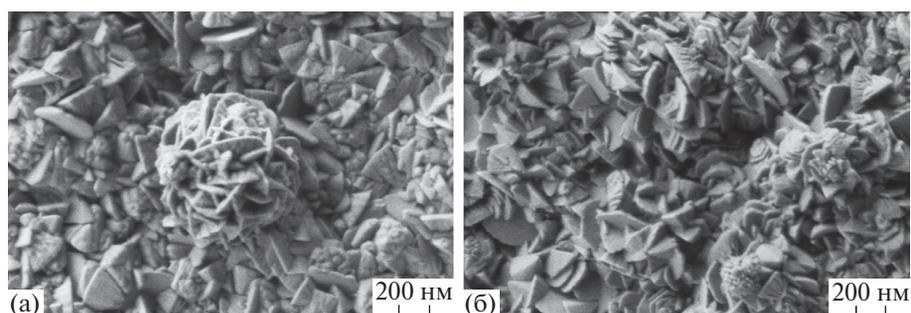


Рис. 4. Микроструктура пленок ZnO, полученных при температуре деструкции 400°C в токе азота (а) и воздуха (б), РЭМ.

ААСVD при данной температуре в потоке воздуха. Как видно на полученных микрофотографиях (рис. 4), микроструктура пленок является достаточно схожей. Пленка, полученная на воздухе, имеет большее количество образований в форме

цветка, которые могут быть связаны с кристаллизацией в объеме капель раствора прекурсора до осаждения на подложке.

Как видно из рентгенограмм покрытий ZnO, полученных при 400°C в потоке азота и воздуха

Таблица 1. Форма и геометрические размеры частиц пленки ZnO, полученной методом ААСVD при 350–450°C в токе азота

Температура синтеза, °С	Форма частиц	Размеры частиц, нм
350	Правильная шестиугольная призма со скругленными углами	90 ± 13
400	Правильная шестиугольная призма	191 ± 24, границы: 104 ± 17, толщина: 22 ± 5
425	Округлая	49 ± 7
450	Округлая	41 ± 8

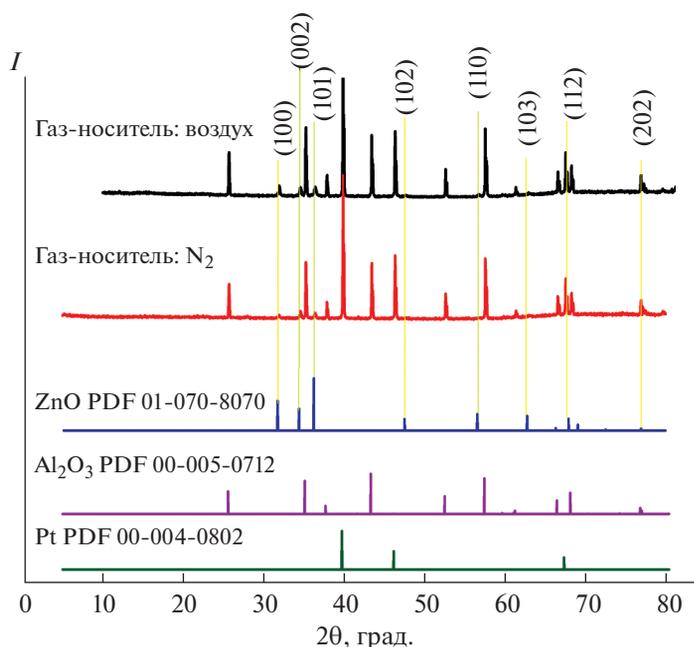


Рис. 5. Рентгенограммы пленок ZnO, полученных при температуре деструкции 400°C в токе азота и воздуха.

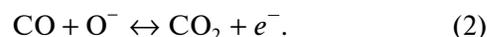
(рис. 5), помимо рефлексов, относящихся к материалам подложки (α -Al₂O₃ и Pt, PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно), присутствует набор интенсивных рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070). Методом Шеррера оценен средний размер кристаллитов, который составил 36 ± 3 и 35 ± 5 нм для образцов, полученных в азоте и воздухе соответственно.

На рис. 6 представлены диаграммы селективности с откликами полученных пленок оксида цинка на 100 м.д. CO, NH₃, NO₂, бензола и 2000 м.д. H₂ при рабочих температурах 50–300°C. Показано, что обе пленки имеют повышенную чувствительность к CO при 250°C ($S = 3.7$ и 6.1 для пленки ZnO, полученной в токе воздуха и азота соответственно). Для образца, синтезированного в токе воздуха, отклик на другие газы не превысил 1.3 во всем температурном интервале. Пленка ZnO, синтезированная с использованием в качестве газа-носителя азота, демонстрирует большую чувствительность к другим газам. Тем не менее отклик на изученные газообразные аналиты значительно меньше, чем на CO (S на H₂ не превысил 3.1, NH₃ – 2.0, NO₂ – 1.4, бензол – 1.6 во всем температурном интервале). При температуре детектирования 250°C отклик на NH₃, NO₂, бензол и H₂ не превысил 1.7, что свидетельствует об избирательности при детектировании монооксида углерода.

На рис. 7а представлены отклики пленок ZnO при детектировании 4–100 м.д. CO при выбранной рабочей температуре 250°C. Пленка ZnO, по-

лученная при деструкции прекурсора в атмосфере азота, демонстрирует почти в два раза больший отклик (1.3–6.1 по сравнению с 1.1–3.7), чем образец, полученный в токе воздуха. С учетом того, что образцы имеют схожую микроструктуру и дисперсность, объяснением повышенный чувствительности к CO пленки, синтезированной в азоте, может быть большое количество дефектов в кристаллической структуре и на поверхности полупроводника, сформировавшихся в данных условиях синтеза. Как видно из рис. 7б, оба образца показали хорошую воспроизводимость сигнала при детектировании 10 м.д. CO.

Механизм детектирования ZnO является классическим для полупроводников *n*-типа в составе хеморезистивных газовых сенсоров. В воздушной среде при повышенных температурах происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности полупроводника, что приводит к изменению сопротивления материала. Электроны из зоны проводимости восстанавливают O₂ до ионной формы (при температуре 250°C, при которой зафиксирован наибольший отклик на CO, на поверхности преобладают ионы O[–] [38]). При напуске CO происходит окислительно-восстановительная реакция на поверхности полупроводника между O[–] и газом:



Таким образом, количество электронов в зоне проводимости ZnO будет изменяться в результате реакции (2), что приводит к изменению сопротивления и позволяет зафиксировать резистив-

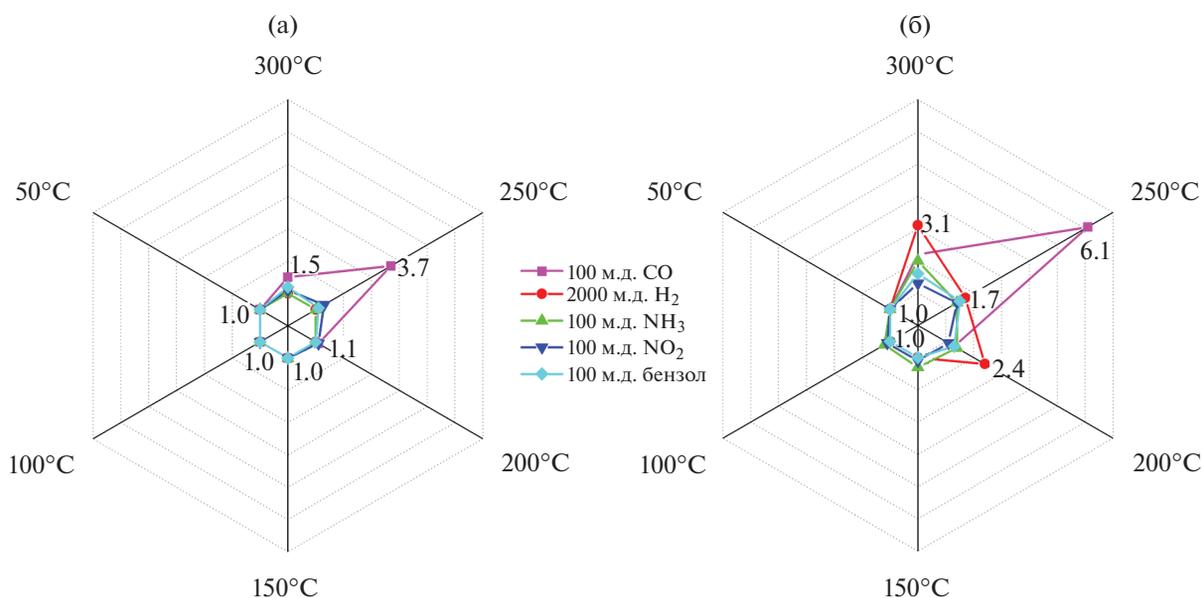


Рис. 6. Диаграммы селективности при различных температурах детектирования (50–300°C) пленок ZnO, полученных при 400°C в токе и воздухе (а), и азота (б).

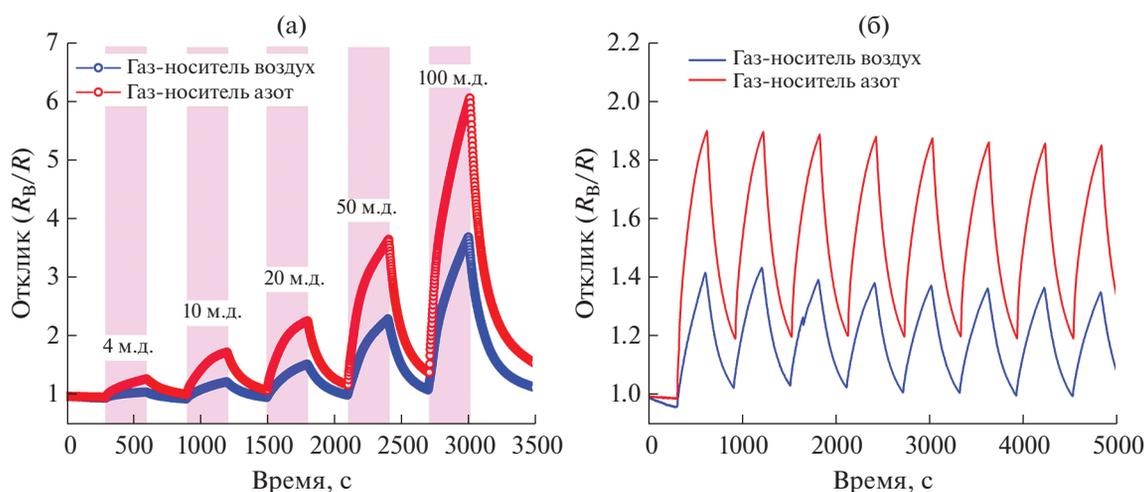


Рис. 7. Чувствительность к 4–100 м.д. CO (а) и воспроизводимость сигнала при детектировании 10 м.д. CO (б) пленок ZnO, полученных при 400°C в токе азоте и воздуха, температура детектирования 250°C.

ный отклик. Реакция (2) является равновесной, поэтому после прекращения напуска газа-аналита сопротивление возвращается до начальных значений базовой линии, как это наблюдается в рассмотренном случае (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом AACVD получены тонкие наноструктурированные пленки оксида цинка с использованием в качестве исходного реагента раствора ацетилацетоната цинка в ацетоне при различных температурах деструкции (350–450°C) с

последующей относительно низкотемпературной термической обработкой на воздухе. Показано, что при увеличении температуры синтеза наблюдаются существенные изменения в микроструктуре и дисперсности зерен, составляющих получаемые плотные пленки. В результате анализа морфологии высокодисперсных частиц ZnO для дальнейшего изучения влияния природы газа-носителя (воздух или азот) в качестве оптимальной температуры в зоне деструкции реактора выбрано значение 400°C.

Показано, что полученные при температуре деструкции 400°C пленки ZnO имеют гексаго-

нальную кристаллическую структуру типа вюрцита и схожую морфологию — состоят из сросшихся уграненных пластинок толщиной 20–25 нм. При этом на поверхности встречаются сферические иерархические агломераты на их основе в виде цветов.

Полученные методом AACVD при температуре деструкции 400°C в токе азота и воздуха нанокристаллические пленки оксида цинка апробированы в качестве газочувствительных материалов в составе хеморезистивного датчика. В обоих случаях для покрытий характерен повышенный селективный отклик на монооксид углерода (4–100 м.д.) при 250°C. Отмечено, что образец оксида цинка, полученный при использовании азота в качестве газа-носителя, показал почти в два раза больший отклик на CO, чем образец, полученный в токе воздуха, вероятно, вследствие более дефектной структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00309).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Djurišić A.B., Chen X., Leung Y.H. et al. // J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 14. P. 6526.
<https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>
- Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 270. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>
- Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. // Prog. Quant. Electronics.* 2010. V. 34. № 4. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>
- Lv J., Li C., Chai Z. // J. Lumin.* 2019. V. 208. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>
- Xu S., Wang Z.L. // Nano Res.* 2011. V. 4. № 11. P. 1013.
<https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>
- Arya S.K., Saha S., Ramirez-Vick J.E. et al. // Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 737. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.048>
- Deng Y. // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing.* Elsevier, 2019.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
- Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2002075.
<https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
- Wang Z.L. // J. Phys. Condens. Matter.* 2004. V. 16. № 25.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
- Wang L., Yang X., Yang W. et al. // Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 398. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.035>
- Bramhaiah K., Singh V.N., John N.S. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 3. P. 1478.
<https://doi.org/10.1039/c5cp05081b>
- Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A. et al. // Sens. Actuators, B: Chem.* 2011. V. 152. № 2. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.11.058>
- Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A. et al. // Sensors.* 2009. V. 9. № 9. P. 6652.
<https://doi.org/10.3390/s90906652>
- Hou X., Choy K.L. // Chem. Vap. Deposition.* 2006. V. 12. № 10. P. 583.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200600033>
- Palgrave R.G., Parkin I.P. // J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 5. P. 1587.
<https://doi.org/10.1021/ja055563v>
- Gao W., Li Z. // Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 7. P. 1155.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.197>
- Craciun V., Elders J., Gardener J.G.E. et al. // Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. № 23. P. 2963.
<https://doi.org/10.1063/1.112478>
- Opel M., Geprägs S., Althammer M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. № 3. P. 034002.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/3/034002>
- O'Brien S., Nolan M.G., Çopuroglu M. et al. // Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 16. P. 4515.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.020>
- Qin X.J., Zhao L., Shao G.J. et al. // Thin Solid Films.* 2013. V. 542. P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.002>
- Claros M., Setka M., Jimenez Y.P. et al. // Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano10030471>
- Bhachu D.S., Sankar G., Parkin I.P. // Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 24. P. 4704.
<https://doi.org/10.1021/cm302913b>
- Vallejos S., Pizúrová N., Čechal J. et al. // J. Visualized Experiments.* 2017. V. 2017. № 127. P. 1.
<https://doi.org/10.3791/56127>
- Sáenz-Trevizo A., Amézaga-Madrid P., Pizá-Ruiz P. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016. V. 45. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.018>
- Ding J., Chen S., Han N. et al. // Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 15152.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.051>
- Elleuch R., Salhi R., Maalej N. et al. // Mater. Sci. Eng., B: Solid-State Materials Adv. Technol.* 2013. V. 178. № 17. P. 1124.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.07.005>
- Hussain S.T., Bakar S.A., Saima B. et al. // Appl. Surface Sci.* 2012. V. 258. № 24. P. 9610.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.157>
- Ling M., Blackman C. // Phys. Status Solidi (C) Current Topics Solid State Phys.* 2015. V. 12. № 7. P. 869.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201510047>
- Stoycheva T., Vallejos S., Calderer J. et al. // Procedia Engineer.* 2010. V. 5. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.065>

30. *Shen W., Zhao Y., Zhang C.* // *Thin Solid Films*. 2005. V. 483. № 1–2. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.01.015>
31. *Vallejos S., Pizúrová N., Gràcia I. et al.* // *ACS Appl. Materials Interfaces*. 2016. V. 8. № 48. P. 33335.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12992>
32. *Khalil A.S.G., Hartner S., Ali M. et al.* // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 11. № 12. P. 10839.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4043>
33. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // *Nature Methods*. 2012. V. 9. № 7. P. 671.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
34. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
35. *Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Talanta*. 2021. V. 221. № July. 2020. P. 121455.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>
36. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 7756.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
37. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
38. *Kim H.J., Lee J.H., Hyo-Joong K. et al.* // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2014. V. 192. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>