

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 2, 2021

К 50-летию Владимира Константиновича Иванова 117

## Синтез и свойства неорганических соединений

- Взаимодействие слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с формамидом с образованием  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$   
*А. А. Родина, А. Д. Япрынцев, А. В. Чураков, А. Е. Баранчиков* 119
- Бромовисмутаты метилвиологена  
*П. А. Буйкин, А. Б. Илюхин, В. К. Лауринавичюте, В. Ю. Котов* 128
- Синтез нитрильных производных клозо-дека- и додекаборатного анионов  $[\text{B}_n\text{H}_{n-1}\text{NCR}]^-$  ( $n = 10, 12$ ) микроволновым методом  
*А. В. Нелюбин, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, М. С. Григорьев, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 134
- Селективный синтез полиморфных модификаций диоксида марганца гидротермальной обработкой водных растворов  $\text{KMnO}_4$   
*А. А. Егорова, Т. М. Бушкова, И. В. Колесник, А. Д. Япрынцев, С. Ю. Котицов, А. Е. Баранчиков* 141
- Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита  $\text{MAPbI}_3$  при взаимодействии  $\text{PbI}_2$  с реакционными полииодидными расплавами  
*Н. Н. Удалова, А. С. Тутанцев, С. А. Фатеев, Е. А. Жаренова, Н. А. Белич, Е. М. Немыгина, А. В. Рябова, Е. А. Гудилин, А. Б. Тарасов* 149
- Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического  $\text{BiFeO}_3$   
*О. В. Проскурина, А. Н. Соколова, А. А. Сироткин, Р. Ш. Абиев, В. В. Гусаров* 160

## Координационные соединения

- Комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1, 2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2, 1]тиазол-2-карбоновой кислот для органических светодиодов (OLED)  
*Т. Ю. Чикинёва, Д. С. Кошелев, А. В. Медведько, А. А. Ващенко, Л. С. Лепнев, А. С. Головешкин, В. В. Уточникова* 168
- Влияние исходных солей  $\text{Co}^{\text{II}}$  на состав и строение диметилмалонатов  $\text{Cs-Co}^{\text{II}}$   
*Е. Н. Зорина-Тихонова, А. К. Матюхина, Г. Г. Александров, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко* 178
- Комплексные соединения никеля(II) с азаетероциклическими лигандами и 2-гидрокси-клозо-декаборатным анионом  $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$   
*Е. Ю. Матвеев, И. В. Новиков, А. С. Кубасов, В. М. Ретивов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 187
- Иммобилизация гетероцикл-аннелированных порфиринов на металлорганических координационных полимерах  $\text{UiO-66, 67}$   
*К. П. Бирин, И. А. Абдулаева, Д. А. Поливановская, А. А. Синельщикова, Л. И. Демина, А. Е. Баранчиков, Ю. Г. Горбунова, А. Ю. Цивадзе* 194

## Физические методы исследования

- Спектроскопия ЯМР – универсальный метод исследования структуры и магнитных свойств комплексов парамагнитных лантанидов в растворах (обзор)  
*Ю. Г. Горбунова, А. Г. Мартынов, К. П. Бирин, А. Ю. Цивадзе* 204
- Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами  
*Е. С. Большаков, А. В. Иванов, А. В. Гармаш, А. С. Самохин, А. А. Козлов, Ю. А. Золотов* 220

Мезоструктура композиционных материалов на основе сегментного полиуретанида, содержащего наночастицы ферритов

*В. В. Рунов, А. Н. Бугров, Р. Ю. Смыслов, Г. П. Копица, М. К. Рунова, Б. В. Васильев, Е. Н. Попова, С. А. Кириллова, А. Феоктистов, В. Пипич*

229

---

### **Физико-химический анализ неорганических систем**

Теплоемкость и термодинамические функции ортониобата неодима

*Г. Е. Никифорова, О. Н. Кондратьева, А. В. Тюрин, М. А. Рюмин, А. В. Хоршилов, К. С. Гавричев*

242

Фазовые диаграммы систем дифторида свинца с трифторидами редкоземельных элементов

*П. П. Федоров*

250

Габбро-базальтовое сырье России: минеральный состав, методы модифицирования и комплексного использования

*В. А. Крнев, Е. Н. Печенкина, С. В. Фомичев*

259

Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот

*А. И. Садыков, А. П. Леонтьев, С. Е. Кушнир, А. В. Лукашин, К. С. Напольский*

265

---

### **Физикохимия растворов**

Экстракционная переработка Fe, Ni-содержащих элементов Ni-MH аккумуляторов

*М. И. Федорова, Ю. А. Заходяева, А. Е. Баранчиков, В. А. Крнев, А. А. Вошкин*

274

---

### **Неорганические материалы и наноматериалы**

Влияние строения производных перилена на их взаимодействие с монослоями восстановленного оксида графена

*А. И. Звягина, Е. А. Гусарова, А. А. Аверин, М. А. Калинина*

282

Химическое модифицирование материалов фазовой памяти на основе сложных халькогенидов

*С. А. Козюхин*

291

Влияние природы сульфатирующего агента на каталитическую активность аэрогеля диоксида олова

*Е. А. Страумал, Л. Л. Юркова, А. Е. Баранчиков, В. П. Казаченко, Т. Н. Фурсова, С. А. Лермонтов*

298

---

---

## К 50-ЛЕТИЮ ВЛАДИМИРА КОНСТАНТИНОВИЧА ИВАНОВА



Член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович – крупный российский ученый в области неорганической химии, физикохимии и технологии неорганических веществ и материалов.

В.К. Иванов родился в г. Москве 4 февраля 1971 г. В 1993 г. окончил Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова и поступил на работу в Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, где прошел весь путь от технолога до директора Института.

Основные научные интересы В.К. Иванова лежат в области химии и технологии функциональных оксидных материалов, включая наноматериалы. В.К. Ивановым созданы принципиально новые функциональные материалы на основе редокс-активных оксидов переходных и редкоземельных элементов для терапии и диагностики (тераностики) социально значимых заболеваний. Предложены новые подходы к реализации золь-гель технологий, направленные на конструирование высокопористых аморфных неорганических и гибридных материалов (аэрогелей, ксерогелей и стекол), обладающих каталитическими и фотока-

талитическими, люминесцентными, супергидрофобными и другими практически значимыми свойствами. Методами рассеяния нейтронов и синхротронного излучения впервые в широком диапазоне масштабов исследована структура аморфных гелей гидроксидов и оксигидроксидов металлов и определены основные закономерности ее эволюции при термическом воздействии. Внесен крупный вклад в развитие химии редкоземельных элементов в части разработки и реализации стратегий синтеза ряда новых твердофазных соединений РЗЭ со слоистой и туннельной структурой. Получены полифункциональные гибридные материалы на основе соединений РЗЭ. Созданы новые оксидные материалы – компоненты электрореологических жидкостей и эластомеров для электроуправляемых механических устройств. Предложены масштабируемые УЗ- и СВЧ-методы получения широкого круга оксидных наноматериалов. Выполнен детальный анализ механизмов и кинетических закономерностей формирования оксидных материалов в гидротермальных условиях, получены новые экспериментальные данные и развиты теоретические представления о неклассических механизмах роста кристаллов.

Наряду с активной научной работой В.К. Иванов уделяет большое внимание педагогической деятельности. Он является профессором Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, под его руководством подготовлено шесть кандидатских диссертаций.

Член-корреспондент РАН В.К. Иванов является автором нескольких монографий, десятков патентов на изобретения и более 400 научных статей и обзоров в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Он ведет активную просветительскую деятельность, будучи автором многочисленных научно-популярных статей, посвященных созданию новых неорганических и гибридных материалов.

Член-корреспондент РАН В.К. Иванов постоянно занимается научно-организационной деятельностью. Он является председателем Ученого совета ИОНХ РАН, председателем диссертационного совета по химии твердого тела при ИОНХ РАН, членом бюро ОХНМ РАН, заместителем председателя Научного совета РАН по химической технологии, руководителем секции “Химия поверхности и синтез наноразмерных систем” Научного совета РАН по неорганической химии, членом бюро Научного совета РАН по новым конструкционным материалам. В.К. Иванов –

член Совета Правительства РФ по грантам для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, член Совета по научному приборостроению при Министерстве науки и высшего образования РФ, член Экспертного совета по соблюдению прав и социальной защите педагогических и научных работников при Комитете по образованию и науке Государственной Думы РФ, член Общественного совета при Департаменте образования и науки города Москвы, член экспертной комиссии по химико-биологическим наукам МГУ им. М.В. Ломоносова, член экспертной комиссии по присуждению золотой медали Н.С. Курнакова РАН.

В.К. Иванов является главным редактором Реферативного журнала “Химия”, заместителем главного редактора журнала “Химическая технология”, членом редакционных коллегий журналов *Molecules*, *Current Microwave Chemistry*, “Журнал неорганической химии”, “Неорганические материалы”, “Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах”, “Вестник Московского университета. Серия Химия”, “Наносистемы: физика, химия, математика”, “Вест-

ник Томского государственного университета. Химия”.

Его заслуги получили высокую оценку в России и за рубежом. Член-корреспондент РАН В.К. Иванов – лауреат премии города Москвы в области образования, премии им. И.В. Гребенщикова РАН, премии *Russian Chemical Reviews Award*, обладатель медали РАН для молодых ученых. В.К. Иванов входит в состав Президиума Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и Исполнительного комитета Российского нейтронографического общества. В.К. Иванову присвоено звание почетного профессора Факультета химии и экологической инженерии Технологического университета Цзянсу (Китай), он является действительным членом Королевского химического общества (Великобритания) и Ирландского химического института.

От имени редакционной коллегии и редакции журнала, коллег, учеников и друзей поздравляем Владимира Константиновича с юбилеем, желаем ему здоровья, творческого долголетия и талантливых учеников!

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65-36'175

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ФОРМАМИДОМ  
С ОБРАЗОВАНИЕМ  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$

© 2021 г. А. А. Родина<sup>a, b</sup>, А. Д. Япрынец<sup>a</sup>, А. В. Чураков<sup>a</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2020 г.

После доработки 08.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Впервые изучена долговременная (более 30 сут) стабильность дисперсий в формамиде слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd и Eu), интеркалированных додецилсульфат-анионом. Показано, что слоистые гидроксиды иттрия, гадолиния и европия, интеркалированные додецилсульфат-анионом, взаимодействуют с формамидом с образованием соединений состава  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$  (Ln = Y, Gd и Eu). Структура полученных соединений определена методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Полученные данные свидетельствуют о том, что коллоидные растворы квазидвумерных кристаллов слоистых гидроксидов РЗЭ в формамиде остаются стабильными в течение нескольких суток.

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, эксфолиация, рассеяние света, монокристаллическая дифракция

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020161

## ВВЕДЕНИЕ

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) представляют собой новый класс неорганических анионообменных соединений [1] и являются структурными аналогами слоистых двойных гидроксидов [2–4]. В общем виде состав слоистых СГ РЗЭ может быть представлен как  $\text{Ln}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A – анион,  $m$  – заряд аниона,  $x = 1-2$ ,  $n = 0-2$ , Ln – РЗЭ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми расположены анионы, которые могут быть заменены на кислотные остатки различных органических и неорганических кислот [5, 6]. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленных их электронным строением, и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов с целью создания многофункциональных материалов на основе данных соединений [1].

Мерой ионообменной емкости материала служит поверхностная плотность заряда, которую можно рассчитать из кристаллографических данных [1]. СГ РЗЭ обладают рекордными значениями поверхностной плотности заряда (до  $0.087 \text{ e}/\text{Å}^2$ ) [7]

среди слоистых неорганических анионообменных материалов, что позволяет ожидать от них высоких значений ионообменной емкости. Наиболее известными примерами органических анионов, интеркалирующихся в структуру СГ РЗЭ, являются алкилсульфонаты и алкилсульфаты, в том числе додецилсульфат-анион [8, 9]. Интеркалирование таких анионов приводит к значительному увеличению межслоевого пространства в СГ РЗЭ (до 20–35 Å), в результате сила взаимодействия между металл-гидроксидными слоями существенно уменьшается, что дает возможность расщепить полученную структуру до квазидвумерных кристаллов [8, 10, 11].

Как правило, расщепление (эксфолиацию) предварительно интеркалированных додецилсульфат-анионами СГ РЗЭ проводят диспергированием в формамиде [8], описаны также методики эксфолиации в воде [12], бутаноле [13], толуоле [14] и с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$  [15]. Диспергирование суспензий СГ РЗЭ в формамиде (0.5–3 г/л) приводит к увеличению базального межплоскостного расстояния до ~35 Å за счет проникновения молекул формамида в межслоевое пространство СГ РЗЭ и в конечном итоге к расщеплению слоев и образованию коллоидных растворов 2D-частиц с выходом до 50% [8]. Толщина получаемых 2D-частиц составляет 16–17 Å,

что превышает кристаллографическую толщину металл-гидроксидного слоя (9.3 Å) из-за присутствия додецилсульфат-анионов на их поверхности. Эксфолиацию в формамиде предложено использовать для получения коллоидных растворов СГ РЗЭ с заданными люминесцентными характеристиками [10, 16–19].

С точки зрения практического применения важнейшей характеристикой коллоидных растворов является их долговременная стабильность (включая химическую и агрегативную стабильность компонентов коллоидной системы). Анализ литературы показал, что вопрос долговременной (более нескольких суток) стабильности дисперсий СГ РЗЭ в формамиде и других полярных растворителях остается неисследованным. В то же время известно, что при относительно невысоких температурах формамид гидролизует с заметной скоростью [20, 21] с образованием реакционноспособных соединений (в частности, муравьиной кислоты), которые могут вступать во взаимодействие с СГ РЗЭ.

Цель работы – анализ долговременной стабильности дисперсий в формамиде слоистых гидроксидов иттрия, гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-анионом, и установление состава и структуры образующихся при этом соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза СГ РЗЭ в качестве исходных соединений использовали  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Ланхит),  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Ланхит),  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%, Ланхит),  $NH_4NO_3$  (х. ч., РеаХим),  $NaCl$  (х. ч., Компонент-Реактив), гексаметиленetetрамин (ГМТА, 99%, Alfa Aesar), додецилсульфат натрия ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), формамид ( $\geq 99.5\%$ , Мерск). Все эксперименты проводили с использованием деионизованной воды.

Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd, Eu) использовали метод гомогенного гидролиза. К 90 мл 1 М водного раствора соли РЗЭ (Y, Gd, Eu), 10 М нитрата аммония (для синтеза слоистых гидроксонитратов РЗЭ) или хлорида натрия (для синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ) добавляли 1820 мл 0.07 М водного раствора ГМТА так, что в полученной смеси мольное соотношение РЗЭ : ( $NO_3^-$  или  $Cl^-$ ) : ГМТА составляло 1 : 10 : 1.43. Полученный раствор помещали в трехгорлую колбу с обратным холодильником, нагревали до 100°C и выдерживали в течение 1 ч. Осадок отделяли фильтрованием на фильтре Шотта (класс 4), промывали несколько раз деионизованной водой и сушили при относительной влажности 75% и температуре 60°C в течение суток.

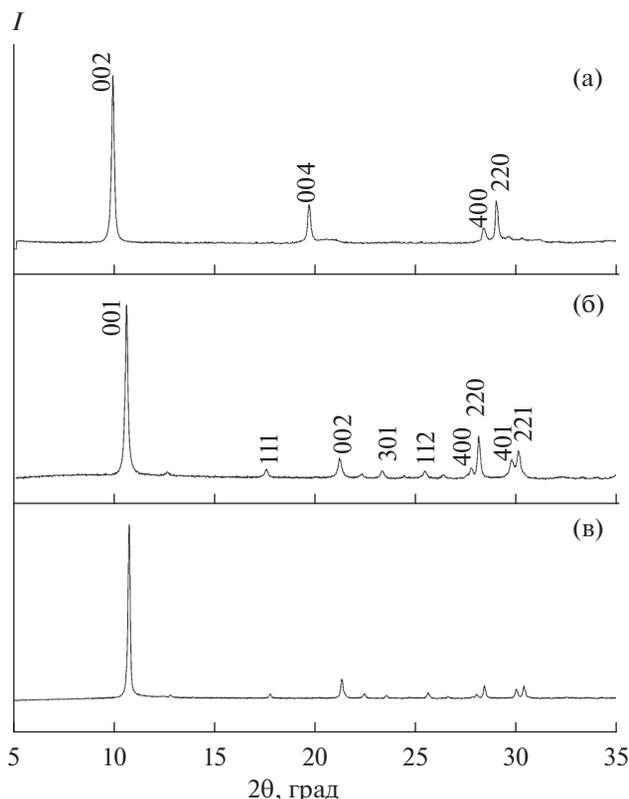
Для синтеза додецилсульфат-интеркалированных СГ РЗЭ навески гидроксонитрата иттрия,

гидроксохлорида европия или гидроксохлорида гадолиния (200 мг) диспергировали в 250 мл водного раствора додецилсульфата натрия (при мольном отношении РЗЭ : додецилсульфат = 1 : 3). Полученные суспензии перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение суток, осадки отделяли центрифугированием, промывали и сушили при 60°C в течение суток.

Для анализа взаимодействия слоистых гидроксидов РЗЭ с формамидом навески (10 мг) порошков слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных додецилсульфат-анионом, смешивали с 2 мл формамида в стеклянных виалах объемом 3.5 мл. Полученные суспензии подвергали ультразвуковой обработке (ультразвуковой генератор Vandelin Sonopuls 3200 с волноводом погружного типа, удельная поглощенная акустическая мощность около 10 Вт/см<sup>2</sup>) в течение 15 мин, после чего виалы герметично закрывали. Кристаллы соединений, образовавшихся из суспензий в формамиде слоистых гидроксидов иттрия, гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-анионами, далее обозначены **1**, **2** и **3** соответственно.

Рентгеноструктурный анализ соединения **1** выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 150 К (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Кристаллы соединения **1** ( $C_3H_9N_2O_8Y$ ,  $F_w = 314.05$ ) моноклинные, пр. гр. C2,  $a = 11.2697(13)$ ,  $b = 7.0632(8)$ ,  $c = 6.5440(7)$  Å,  $\beta = 109.097(1)^\circ$ ,  $V = 492.24(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.119$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 5.957$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 312$ . Интенсивности 2544 отражений (из них 1180 независимых,  $R_{\text{int}} = 0.0166$ ) измерены методом  $\omega$ -сканирования в интервале  $3.29^\circ < \theta < 27.92^\circ$  ( $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-9 \leq k \leq 9$ ,  $-8 \leq l \leq 8$ ). Адсорбционная коррекция проведена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [22]. Структура расшифрована прямым методом; все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по  $F^2$  (SHELXTL [23]). Атомы водорода, связанные с атомами углерода, помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы “наездника”; амидные атомы Н11 и Н12 найдены объективно и уточнены в изотропном приближении. Окончательное значение факторов расходимости составило  $R_1 = 0.0212$  для 1180 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2 = 0.0531$  по всему массиву данных с использованием 82 параметров уточнения.  $GOF = 1.047$ ,  $\Delta\rho_{\text{min/max}} = -0.492/-0.330$ , параметр абсолютной структуры 0.028(6).

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK<sub>α</sub>-излучение) в диапазоне углов  $2\theta$  3°–55° с шагом 0.02° и выдержкой не менее 0.3 с на шаг. Уточнение параметров кристаллической



**Рис. 1.** Рентгенограммы слоистого гидроксонитрата иттрия  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  (а), слоистых гидроксохлоридов европия  $Eu_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (б) и гадолиния  $Gd_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (в), полученных методом гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина.

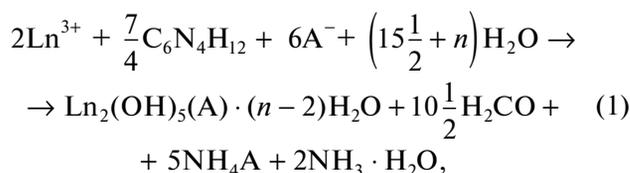
структуры соединений **2** и **3** проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Растровую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм<sup>2</sup>).

Анализ суспензий в формамиде методом динамического рассеяния света проводили с использованием спектрометра динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (ООО “Фотокор”, Россия). Измерения проводили на угле рассеяния 90° в термостатируемой ячейке при температуре 25°C. В качестве источника света выступал полупроводниковый лазер с длиной волны 638 нм. Среднюю интенсивность рассеяния суспензии находили усреднением 20 измерений, полученных с накоплением в течение 10 с. Измерения проводили раз в 1–2 сут в течение месяца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

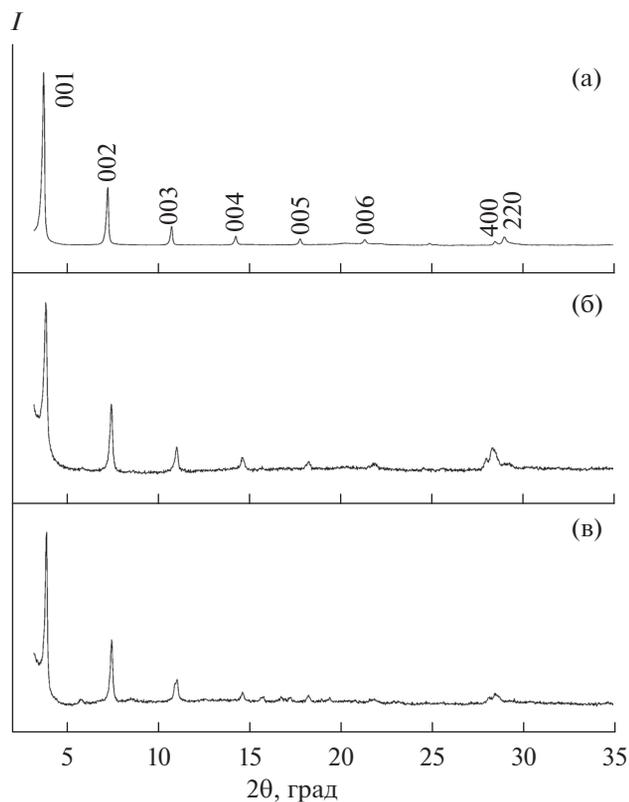
В результате кипячения с обратным холодильником смешанных водных растворов ГМТА и солей РЗЭ происходит гидролиз катионов РЗЭ с образованием осадков белого цвета. Схему соответ-

ствующей реакции можно представить следующим образом:



где Ln = РЗЭ (Y, Gd, Eu), А – однозарядный анион (нитрат или хлорид).

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных соединений. Рентгенограммы проиндексированы согласно данным [24, 25] и соответствуют слоистому гидроксонитрату иттрия, слоистым гидроксохлоридам европия и гадолиния с базальными межплоскостными расстояниями 9.0, 8.3 и 8.4 Å соответственно. Полученные значения близки к литературным данным для соответствующих соединений: 9.2 [26], 8.4 [24] и 8.5 [24] соответственно. Уточненные параметры решетки для гидроксохлоридов европия и гадолиния составили  $a = 12.92(1)$ ,  $b = 7.33(1)$ ,  $c = 8.44(9)$  Å и  $a = 12.88(1)$ ,  $b = 7.30(1)$ ,  $c = 8.45(5)$  Å соответственно. Эти значения близки к литературным для слоистого гидроксохлорида европия  $Eu_2(OH)_5Cl \cdot 1.6H_2O$  ( $a = 12.92(1)$ ,  $b = 7.38(1)$ ,  $c = 8.71(1)$  Å) [27]

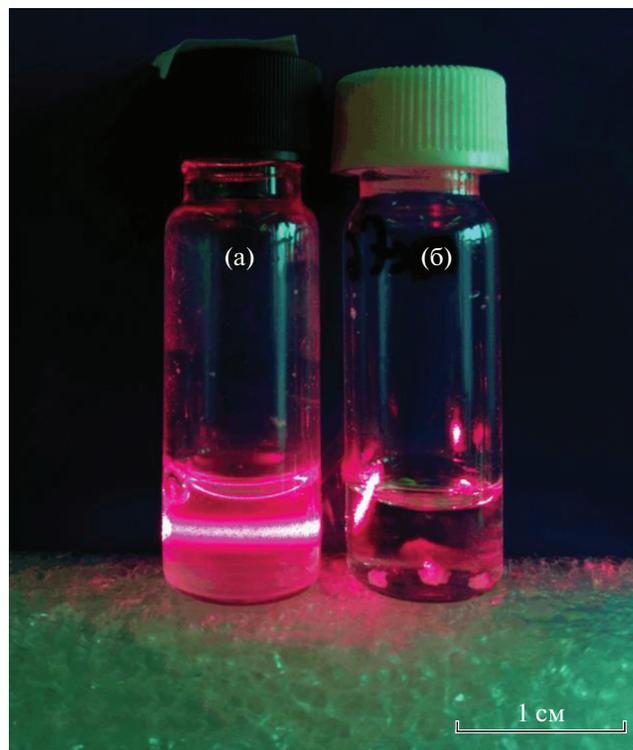


**Рис. 2.** Рентгенограммы продуктов взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия (а), слоистых гидроксидов европия (б) и гадолиния (в) с додецилсульфатом натрия.

и гадолиния  $\text{Gd}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 12.8787(1)$ ,  $b = 7.3025(1)$ ,  $c = 8.4551(3)$  Å) [24] соответственно. Заниженное значение параметра  $c$  для синтезированного гидроксохлорида европия по сравнению с литературными данными можно объяснить тем, что нами была получена низкогидратированная фаза слоистого гидроксохлорида европия, характеризующаяся меньшим межслоевым расстоянием (в котором находятся хлорид-анионы и молекулы воды).

Согласно данным РСМА, состав полученных слоистых гидроксидов европия и гадолиния отвечает формулам  $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.16}\text{Cl}_{0.84} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}_2(\text{OH})_{5.07}\text{Cl}_{0.93} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на принадлежность данных СГ РЗЭ к классу LREN-I [1], для которого анионы в межслоевом пространстве удерживаются только за счет электростатических взаимодействий.

На рис. 2 представлены рентгенограммы продуктов взаимодействия слоистых гидроксидов иттрия, гадолиния и европия с додецилсульфатом натрия. Для них рефлексы серии (001) существенно сдвинуты в область меньших углов по сравнению с рентгенограммами исходных гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ (рис. 1). Такой

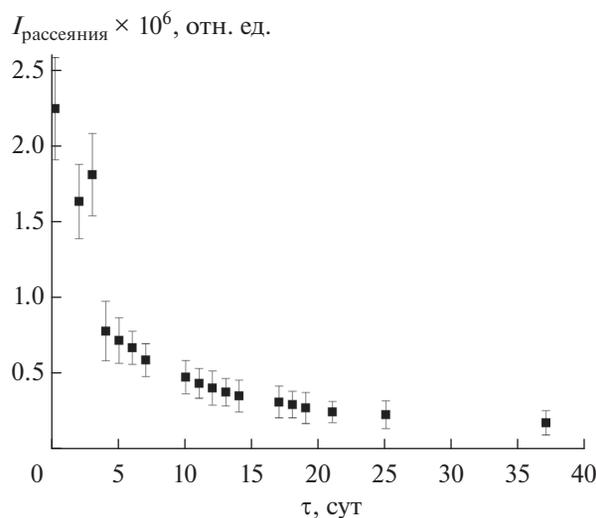


**Рис. 3.** Внешний вид суспензий в формамиде слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом: а – свежеприготовленная суспензия, б – суспензия, выдержанная в течение месяца.

сдвиг соответствует увеличению базального межплоскостного расстояния  $d_{\text{basal}}$  с 8–9 Å для исходных основных солей до 24–25 Å для продуктов интеркаляции, что удовлетворительно согласуется с литературными данными для додецилсульфат-интеркалированных слоистых гидроксидов иттрия [28], гадолиния [29] и европия [30]. Полученные данные позволяют оценить величину межплоскостного расстояния в додецилсульфат-интеркалированных СГ РЗЭ, которая составила 18–19 Å, что приблизительно соответствует размеру додецилсульфат-аниона (~18 Å) [31].

Данные РСМА также подтверждают интеркаляцию додецилсульфат-аниона в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ. Так, для слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, значение мольного соотношения S : Y составило 0.47. Таким образом, состав продукта соответствует формуле  $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_{0.95}(\text{NO}_3)_{0.05} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 3 представлен внешний вид суспензий, полученных диспергированием слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, в формамиде. Свежеприготовленная суспензия (рис. 3а) демонстрирует эффект Тиндаля, указывающий на образование коллоидных частиц в процессе эксфолиации. В то же время



**Рис. 4.** Зависимость от времени интенсивности рассеяния света суспензией слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, в формамиде.

в аналогичной суспензии, выдержанной в течение месяца (рис. 3б), эффект Гиндаля отсутствует, и в ней наблюдаются одиночные достаточно крупные (0.1–0.5 мм) бесцветные кристаллы (рис. 3б). Данные наблюдения однозначно указывают на то, что при контакте формамида со слоистым гидроксидом иттрия, интеркалированным додецилсульфат-анионом, происходит химическое взаимодействие.

Динамику растворения коллоидных частиц слоистого гидроксида иттрия можно отслеживать по данным динамического рассеяния света (рис. 4). Интенсивность рассеяния света суспензий со временем постепенно уменьшается, что указывает на уменьшение концентрации коллоидных частиц [32]. Через месяц эксперимента интенсивность рассеяния уменьшилась примерно на порядок. Отметим, что двукратное уменьшение интенсивности рассеяния света происходит уже через трое суток хранения суспензии.

Кристаллы, образовавшиеся в суспензии в формамиде слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, проанализированы методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5, табл. 1). Установлено, что кристаллы отвечают сольватированному формамидом формиату иттрия состава  $Y(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)$ , изоструктурному ранее описанному сольватированному формамидом формиатам эрбия и диспрозия [33].  $Y(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2$ ,  $a = 11.2697(13)$ ,  $b = 7.0632(8)$ ,  $c = 6.5440(7)$  Å,  $\beta = 109.097(1)^\circ$ ,  $V = 492.24(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ).

Координационная сфера РЗЭ в указанных соединениях представляет собой 8-координационный полиэдр (квадратную антипризму), образо-

ванный атомами кислорода шести формиат-ионов и от двух молекул формамида. Формиат-ионы в элементарной ячейке занимают две неэквивалентные позиции и являются мостиковыми лигандами по отношению к катионам иттрия, соединяющими полиэдры  $[YO_8]$  в трехмерный каркас. Отметим, что в металлорганическом каркасе можно выделить два типа каналов (в направлениях  $b$  и  $c$ ), в которых находятся молекулы формамида, координированного с катионами иттрия.

Аналогичным образом кристаллы образовались и в суспензиях в формамиде слоистых гидроксидов гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-анионами. На рис. 6а–6в представлены порошковые дифрактограммы соединений **2** и **3** в сравнении с дифрактограммой соединения **1**. Анализ дифракционных данных указывает на изоструктурность полученных соединений. Таким образом, слоистые гидроксиды европия и гадолиния так же, как слоистый гидроксид иттрия, взаимодействуют с формамидом с образованием соответствующих формиатов, сольватированных формамидом. В табл. 2 приведены уточненные параметры кристаллической решетки полученных соединений. Из рис. 6г следует, что объем элементарной ячейки формиатов РЗЭ, сольватированных формамидом, линейно возрастает с увеличением радиуса катиона РЗЭ (для КЧ 8 [34]), что дополнительно подтверждает изоструктурность полученных соединений.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что взаимодействие с формамидом слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных додецилсульфат-анионом, протекает по следующей схеме:

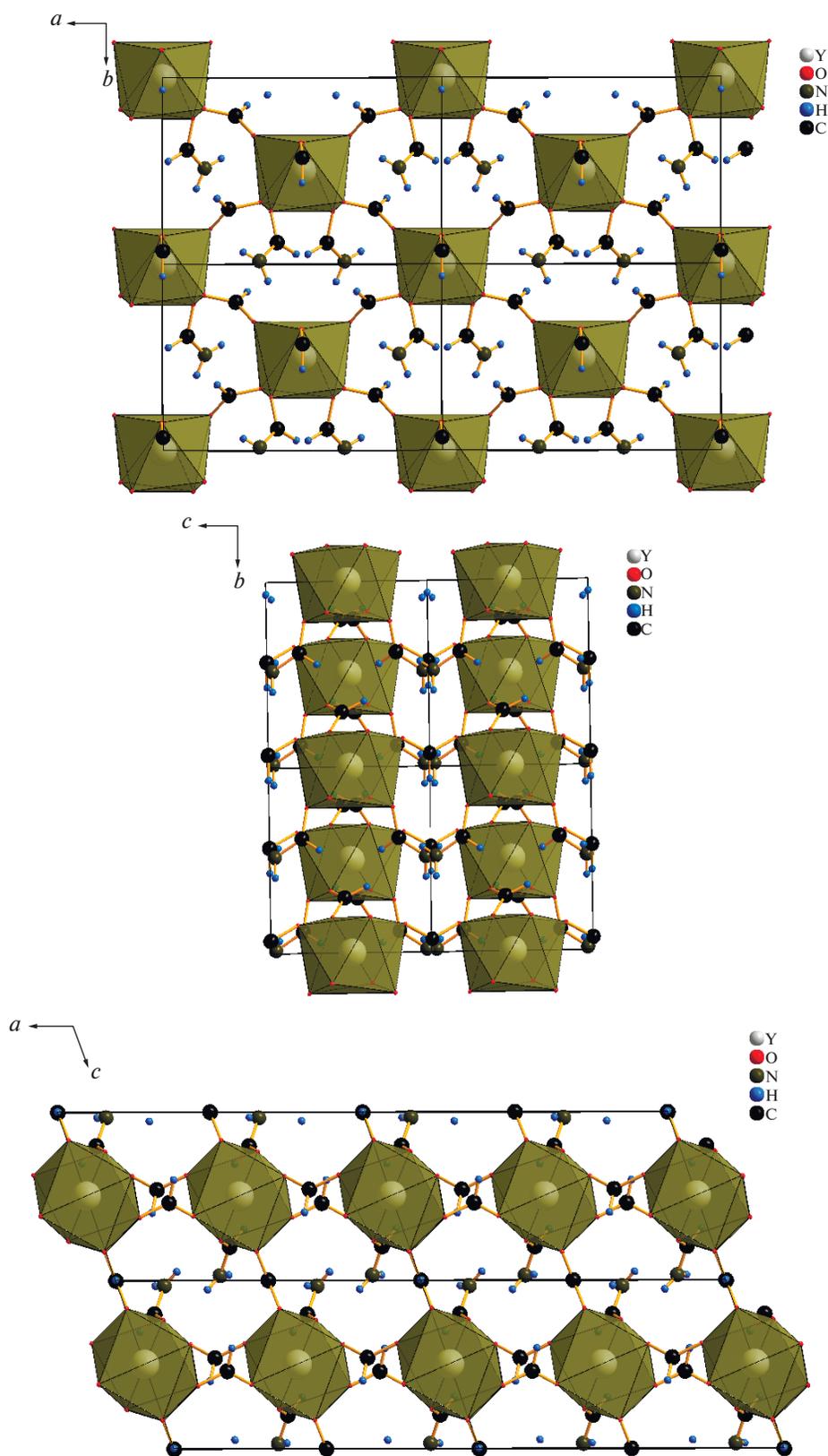
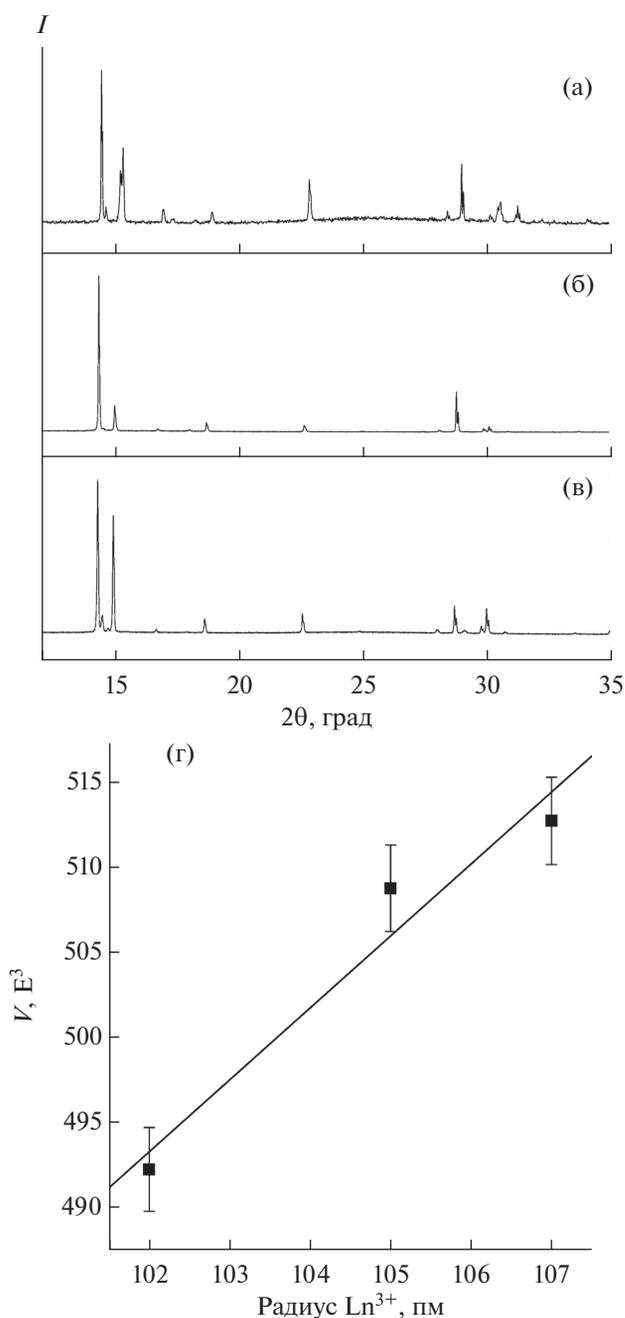


Рис. 5. Структура  $[Y(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$  в направлениях  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

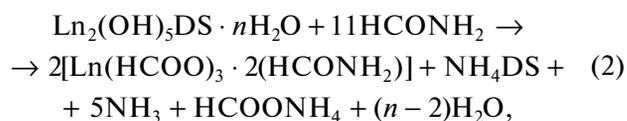
**Таблица 1.** Кристаллографические данные для  $[\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]^1$ 

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_8\text{Y}$
$M$ , а.е.м.	314.05
$T$ , К	150(2)
$\lambda$ , Å, излучение	0.71073, $\text{MoK}\alpha$
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2$
$a$ , Å	11.2697(13)
$b$ , Å	7.0632(8)
$c$ , Å	6.5440(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 109.097(1), 90
$V$ , Å <sup>3</sup>	492.24(10)
$Z$	2
$\rho_{\text{теор}}$ , г/см <sup>-3</sup>	2.119
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	5.957
$F(000)$	312
Размер кристалла, мм	$0.35 \times 0.15 \times 0.04$
Диапазон $\theta$ , град	3.29–27.92
Диапазон $hkl$ -индексов	$-14 < h < 14$ $-9 < k < 9$ $-8 < l < 8$
Количество рефлексов	2544
Независимые рефлексы	1180
max/min пропускание	0.2296/0.7966
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0212
$wR_2$	0.0531
GOF	1.047
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0.492/-0.330
Параметр абсолютной структуры	-0.028(6)

<sup>1</sup> Экспериментальные данные получены авторами в 2014 г. Независимо полученные кристаллографические данные опубликованы в [35].



**Рис. 6.** Рентгенограммы продуктов взаимодействия с формамидом слоистых гидроксидов иттрия (а), гадолиния (б) и европия (в), интеркалированных додецилсульфат анионом.



где DS – додецилсульфат-анион, Ln = Y, Gd и Eu. Ключевым компонентом, обуславливающим возможность гидролиза формамида и разрушения дисперсий слоистых гидроксидов РЗЭ в фор-

**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки для соединений  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$ , где Ln = Y, Gd, Eu, пр. гр. C2

Ln	R, пм	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град	V, Å <sup>3</sup>
Y	102	11.2697	7.0632	6.544	109.097	492.24
Gd	105	11.36161	7.18533	6.62141	109.7425	508.778
Eu	107	11.39707	7.2045	6.63906	109.8524	512.738

мамиде, по-видимому, является вода, находящаяся в межслоевом пространстве СГ РЗЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что слоистые гидроксиды иттрия, гадолиния и европия, интеркалированные додецилсульфат-анионом, взаимодействуют с формамидом с образованием соединений состава  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$  (Ln = Y, Gd и Eu), при этом ключевым компонентом, обуславливающим возможность гидролиза формамида и разрушения дисперсий слоистых гидроксидов РЗЭ в формамиде, по-видимому, является вода, находящаяся в межслоевом пространстве СГ РЗЭ. Стабильность коллоидных растворов 2D-частиц СГ РЗЭ, получаемых широко распространенной методикой диспергирования в формамиде, ограничена во времени несколькими сутками.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа подготовлена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований 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. *Yapryntsev A.D., Baranchikov A.Y., Ivanov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. <https://doi.org/10.1070/RCR4920>
2. Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding. V. 119.) / Eds. Duan X., Evans D.G.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. <https://doi.org/10.1007/b100426>
3. *Krasnobaeva O.N., Nosova T.A., Kondakov D.F., Danilov V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63(9). P. 1122. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090085>
4. *Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64(8) P. 1010. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080060>
5. *Yapryntsev 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>
6. *Yapryntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48(18). P. 6111. <https://doi.org/10.1039/C9DT00390H>
7. *Geng F., Ma R., Matsushita Y. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50(14). P. 6667. <https://doi.org/10.1021/ic200578r>
8. *Hu L., Ma R., Ozawa T.C., Sasaki T.* // Chem. Asian J. 2010. V. 5(2). P. 248. <https://doi.org/10.1002/asia.200900475>
9. *Feng P., Shao B., Wang X., Yang X.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017(41). P. 4861. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700825>
10. *Xie L., Liu C., Ma L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46(10). P. 3110. <https://doi.org/10.1039/C6DT04870F>
11. *Wang X., Feng P., Zhao Y. et al.* // Chem. Select. 2016. V. 1(1). P. 17. <https://doi.org/10.1002/slct.201500012>
12. *Wu L., Chen G., Li Z.* // Small. 2017. V. 13(23). P. 1604070. <https://doi.org/10.1002/smll.201604070>
13. *Zhang L., Jiang D., Xia J. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4(34). P. 17856. <https://doi.org/10.1039/c4ra01637h>
14. *Lee B.-I., Bae J.-S., Lee E.-S., Byeon S.-H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33(2). P. 601. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.2.601>
15. *Yapryntsev A.D., Ustinovich K.B., Rodina A.A. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 150. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.012>
16. *Gu Q., Liu X., Hu Y. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2017. V. 335. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.011>
17. *Gu Q., Yuan M., Ma S., Sun G.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1211. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.059>
18. *Su F., Liu C., Yang Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 496. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.039>
19. *Ma L., Yuan M., Liu C. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46(37). P. 12724. <https://doi.org/10.1039/C7DT02662E>
20. *Hine J., King R.S.M., Midden W.R., Sinha A.* // J. Org. Chem. 1981. V. 46(16). P. 3186. <https://doi.org/10.1021/jo00329a007>
21. *Slebocka-Tilk H., Sauriol F., Monette M., Brown R.S.* // Can. J. Chem. 2002. V. 80(10). P. 1343. <https://doi.org/10.1139/v02-166>
22. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. Germany: University of Göttingen, 1997.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
24. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130(48). P. 16344. <https://doi.org/10.1021/ja807050e>

25. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48(14). P. 6724.  
<https://doi.org/10.1021/ic900669p>
26. *Mcintyre L.J., Jackson L.K., Fogg A.M.* // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 335.  
<https://doi.org/10.1021/cm7019284>
27. *Geng F., Xin H., Matsushita Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14(30). P. 9255.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200800127>
28. *Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2015. V. 17(13). P. 2667.  
<https://doi.org/10.1039/C4CE02303J>
29. *Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Zabolotskaya A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59(12). P. 1383.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120286>
30. *Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D., Goldt A.E. et al.* // *Curr. Microw. Chem.* 2015. V. 2(1). P. 1.  
<https://doi.org/10.2174/2213335602666150119220922>
31. *Duplâtre G., Ferreira Marques M.F., da Graça Miguel M.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100(41). P. 16608.  
<https://doi.org/10.1021/jp960644m>
32. *Vysotskii V.V., Uryupina O.Y., Gusel'nikova A.V., Roldugin V.I.* // *Colloid J.* 2009. V. 71(6). P. 739.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X09060027>
33. *Legendziewicz J., Głowiak T., Oczko G., Ngoan D.C.* // *J. Less Common Met.* 1986. V. 125. P. 45.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90079-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90079-2)
34. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32(5). P. 1427.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80629-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80629-7)
35. *Samarasekere P., Wang X., Kaveevivitchai W., Jacobson A.J.* // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 1119.  
<https://doi.org/10.1021/cg501421u>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.38+546.87

БРОМОВИСМУТАТЫ МЕТИЛВИОЛОГЕНА<sup>1</sup>

© 2021 г. П. А. Буйкин<sup>a, b, c</sup>, А. Б. Илюхин<sup>a</sup>, В. К. Лауринавичюте<sup>d</sup>, В. Ю. Котов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Научно-исследовательский университет “Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

<sup>c</sup>Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

<sup>d</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vyukotov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 27.03.2020 г.

Принята к публикации 31.03.2020 г.

Получен из водного раствора и структурно охарактеризован новый бромовисмутат метилвиологена ( $MV^{2+}$ )  $[MV]_3[BiBr_6]_2 \cdot 2H_2O$  (I), изоструктурный известному хлоровисмутату  $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$ . Взаимодействие I с концентрированной HBr приводит к образованию кислого бромовисмутата-бромид метилвиологена  $[H_3O]_2[MV][BiBr_6]Br \cdot 4H_2O$  (II) и минорной примеси бромовисмутата-трибромид  $[MV]_3[Bi_2Br_9][Br_3]_3$  (III). Показано, что образующийся в аналогичных условиях кислый бромовисмутат этилвиологена ( $EtV^{2+}$ )  $[H_3O][EtV][BiBr_6] \cdot 1.34H_2O$  (IV) имеет отличный состав. Термическое разложение II приводит к образованию однофазного  $[MV][BiBr_5]$ , обладающего низким значением оптической ширины запрещенной зоны. Проведено сравнение электрохимических характеристик I и близкого ему по составу иодовисмутата  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ .

**Ключевые слова:** гибридные бромовисмутаты, метилвиологен, кристаллическая структура, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21020045

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекает химия органических-неорганических гибридных соединений [1–4]. Существенное внимание уделяется изучению гибридных галовисмутатов [5–7], обладающих полупроводниковыми и пьезоэлектрическими свойствами, а также характерными для данного класса соединений фотохромизмом, термохромизмом и люминесценцией [8–12]. Одни из наиболее изучаемых галовисмутатов – галовисмутаты метилвиологена ( $MV^{2+}$ ). Хлоровисмутаты метилвиологена характеризуются фотохромизмом [9, 13, 14]. Иодовисмутат  $[MV][BiI_5]$  [15] и смешанные галовисмутаты метилвиологена  $[MV][BiCl_2I_3]$  [16] и  $[MV][BiBr_{3.8}I_{1.2}]$  [17] имеют необычные оптические свойства, связанные с аномально низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ). Узкая энергетическая щель между валентной зоной  $5p$  I и зоной проводимости  $6p$  Bi, связанная с наличием в кристаллической структуре этих соединений

линейных цепей с *транс-транс*-расположением атомов Bi–I–Bi–I [18], обуславливает их черную окраску и потенциальную возможность использования этих соединений в качестве светопоглощающих материалов в солнечной энергетике. Ранее [19] нами был предложен способ нанесения  $[MV][BiI_5]$  на оксидные подложки, основанный на термическом разложении сольвата  $[MV]_3[Bi_2I_9]_2 \cdot 3DMF \cdot H_2O$ , кристаллизующегося из раствора ДМФА/ $H_2O$ .

Среди галовисмутатов метилвиологена, содержащих атомы галогена одного вида, наиболее изучены хлоровисмутаты. Известно 12 соединений, в которых отношение  $MV : Bi$  изменяется от 3 : 2 до 2 : 3 [9, 13, 14, 17, 20]. Среди иодовисмутатов метилвиологена структурно охарактеризованы четыре соединения с отношением  $MV : Bi$  от 3 : 2 до 3 : 4 [15, 19, 21]. И, наконец, известны два полиморфа  $[MV][BiBr_5]$  [22]. В рамках данной работы мы изучили условия получения новых бромовисмутатов метилвиологена из водных и диметилформамидных растворов, а также их свойства для определения возможности применения этих

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020045.

соединений в качестве прекурсоров для получения [MV][BiBr<sub>3</sub>].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез [MV]I<sub>2</sub>.** К раствору 4,4'-бипиридина (25.0 г, 0.160 моль, Aldrich, 98%) в 50 мл этанола добавляли CH<sub>3</sub>I (19.6 мл, 0.315 моль, Sigma-Aldrich, чистота ≥99%) и оставляли перемешиваться в течение суток в закрытом сосуде при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход 62.6 г (90%). <sup>1</sup>H ЯМР (D<sub>2</sub>O, 600 МГц), δ, ppm: 9.06 (d, 4H, Py), 8.54 (d, 4H, Py), 4.51 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**Синтез [MV]Br<sub>2</sub>.** К раствору [MV]I<sub>2</sub> (4.50 г, 10.2 ммоль) в 20 мл H<sub>2</sub>O добавляли при тщательном перемешивании AgBr (4.98 г, 26.4 ммоль). Выпавший оранжево-красный осадок отфильтровывали, а оставшийся раствор [MV]Br<sub>2</sub> упарили до образования сухого [MV]Br<sub>2</sub>. Выход 1.70 г (48%).

**Синтез I.** К раствору [MV]Br<sub>2</sub> (1.67 г, 4.83 ммоль) и KBr (6.00 г, 50.4 ммоль) в 30 мл H<sub>2</sub>O приливали раствор Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 7 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший оранжевый осадок [MV]<sub>3</sub>[BiBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (I) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход 1.43 г (45%). Монокристаллы I получены при высыхании раствора, содержащего [MV]Br<sub>2</sub> (0.25 г, 0.72 ммоль) и BiBr<sub>3</sub> (0.43 г, 0.96 ммоль) в 15 мл смеси ДМФА и H<sub>2</sub>O, взятых в соотношении 2 : 1. Показано (рис. S1), что продукт, образующийся из смеси ДМФА и H<sub>2</sub>O, в отличие от продукта, выпадающего из водного раствора (рис. S2), неоднородный и содержит неидентифицированную примесь.

Кристаллы II и III (минорная фаза) получены при взаимодействии I (0.50 г, 0.25 ммоль) с 7 мл концентрированной HBr при 90°C с последующим охлаждением раствора до комнатной температуры и выдерживанием его на воздухе практически до полного высыхания.

Кристаллы IV отобраны из продукта взаимодействия раствора [EtV]I<sub>2</sub> (0.70 г, 1.50 ммоль) в 10 мл H<sub>2</sub>O, подкисленного HBr до pH 1, с раствором Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 10 мл H<sub>2</sub>O.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Экспериментальные данные для соединений I–IV получены на дифрактометре Bruker SMART APEX3 (λ(MoK<sub>α</sub>), графитовый монохроматор) (табл. 1). Поглощение I–IV учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS [23]). Псевдомороздрическое и центросимметричное двойникование в структуре III (два параметра

ромбической ячейки практически одинаковы, соотношение доменов 0.30 : 0.28 : 0.22 : 0.20) приводит к невозможности корректного учета поглощения. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточнялись. Структуры I, II и IV уточнены полноматричным анизотропным МНК. В структуре III анизотропно уточнены лишь атомы Bi и Br. Атомы водорода частично локализованы из разностных синтезов Фурье, частично рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [24]. Экспериментальные данные для структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1982671–1982674).

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK<sub>α</sub>, позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений 2θ = 5°–55° для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проводили с помощью программы TOPAS 4.2 [25]. Уточнение по Ритвельду выполняли с использованием структурных моделей I и CCDC 829529 [22] (рис. S2).

**Спектры диффузного отражения** регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics модель QE65000 в диапазоне частот 11000–50000 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах функция Кубелки–Мунка [26]—энергия квантов света. Для получения функции Кубелки–Мунка использовали уравнение:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d},$$

где  $F(R_d)$  — абсолютное отражение слоя образца. Ширину запрещенной зоны оценивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на  $F(R_d) = 0$ .

**Термогравиметрический анализ** образцов проводили с помощью теплоанализатора SDT Q600 V8.3 Build 101 Module DSC-TGA. Образец нагревали со скоростью 10 град/мин от 25 до 320°C с потоком воздуха 250 мл/мин в открытой алюминиевой посуде.

**Спектры <sup>1</sup>H ЯМР** регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III (600.31 МГц) в D<sub>2</sub>O при 303 К.

**Электрохимические измерения** проводили в трехэлектродной ячейке, содержащей платиновую пластинку в качестве вспомогательного электрода и пластинку FTO с нанесенной пастой из

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV

Параметр	I	II	III	IV
Формула	$C_{36}H_{46}Bi_2Br_{12}N_6O_2$	$C_{12}H_{28}BiBr_7N_2O_6$	$C_{18}H_{21}BiBr_9N_3$	$C_{14}H_{23.68}BiBr_6N_2O_{2.34}$
$M$	1971.67	1064.71	1207.55	945.91
$T$ , К	296(2)	294(2)	296(2)	120(2)
Сингония	Триклинная	Тетрагональная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр., $Z$	$P\bar{1}$ , 1	$P\bar{4}n2$ , 2	$Pmn2_1$ , 4	$P2_1/c$ , 4
$a$ , Å	8.1691(5)	9.6292(3)	21.0339(8)	18.9675(11)
$b$ , Å	12.4871(7)	9.6292(3)	12.0033(4)	9.8611(6)
$c$ , Å	13.3837(8)	15.1101(5)	12.0068(4)	14.0499(9)
$\alpha$ , град	88.139(2)	90	90	90
$\beta$ , град	82.580(2)	90	90	103.362(2)
$\gamma$ , град	76.417(2)	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1315.95(14)	1401.03(10)	3031.43(18)	2556.8(3)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.488	2.524	2.646	2.457
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	15.823	16.301	17.692	16.285
$F(000)$	906	980	2192	1734
Размер образца, мм	0.12 × 0.10 × 0.04	0.24 × 0.24 × 0.20	0.38 × 0.32 × 0.02	0.26 × 0.22 × 0.20
Интервал $\theta$ , град	2.271, 30.080	2.508, 30.497	2.399, 28.309	2.207, 28.282
Пределы $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-18 \leq l \leq 18$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 21$	$-28 \leq h \leq 28$ $-16 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$	$-25 \leq h \leq 25$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 18$
Число измеренных отражений	28021	20946	50683	58545
Число независимых отражений, $R_{int}$	7738, 0.0487	2151, 0.0450	8060, 0.0681	6349, 0.0667
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	100.0%	99.4%	99.8	99.9%
Пропускание max, min	0.0991, 0.0346	0.0998, 0.039	0.0962, 0.0364	0.7458, 0.3488
Число параметров	7738/0/268	2151/0/72	8060/41/143	6349/90/308
$S$	1.006	1.057	1.507	1.289
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0362, 0.0822	0.0206, 0.0404	0.0752, 0.2039	0.0422, 0.1010
$R1, wR2$ (все данные)	0.0611, 0.0908	0.0294, 0.0428	0.0863, 0.2115	0.0615, 0.1090
Параметр Флэка	—	-0.038(8)	—	—
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , e/Å <sup>3</sup>	0.887, -0.984	0.375, -0.390	5.957, -1.538	1.672, -1.586

графитового порошка (30 мг), соединения I (20 мг) и нафьона (10 мкл) в качестве рабочего электрода. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 0.7 см<sup>2</sup>. Электрод сравнения

(Ag/AgCl, KCl<sub>нас</sub>) был помещен в насыщенный раствор KCl, а контакт с основным раствором осуществлялся с помощью солевого мостика. Измерения проводили в 0.1 М фосфатном буферном

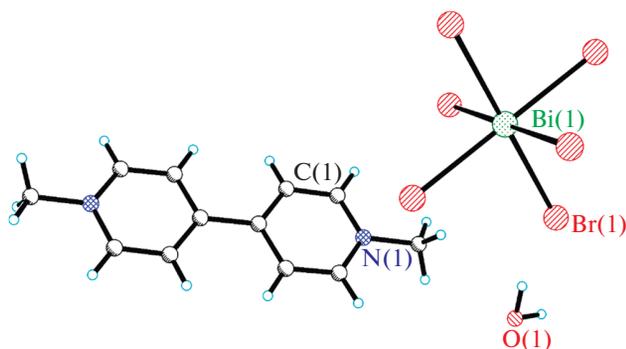


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

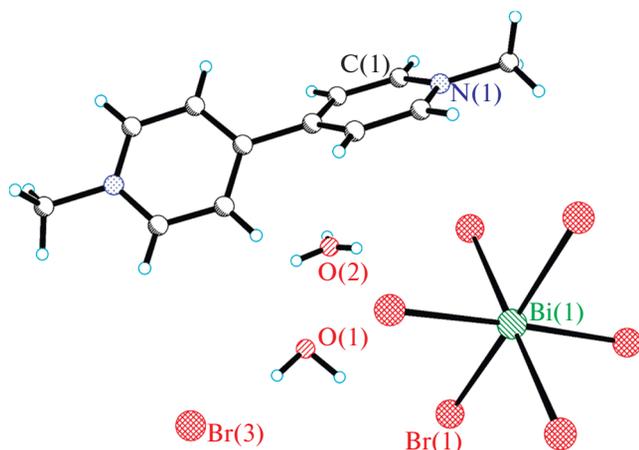


Рис. 2. Фрагмент структуры II.

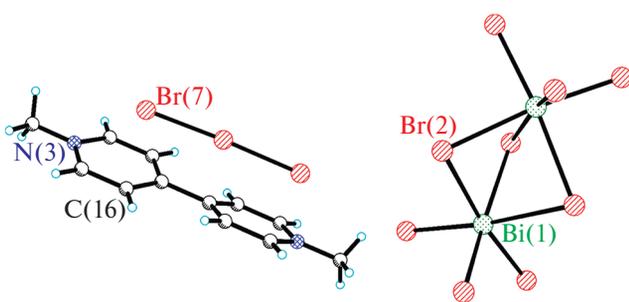


Рис. 3. Фрагмент структуры III.

растворе с pH 7.5. Скорость сканирования потенциала составляла 50 мВ/с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

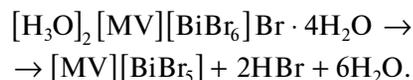
При взаимодействии водных растворов  $[MV]Br_2$  и бромовисмутата калия (раствор, содержащий  $Bi(NO_3)_3$  и  $KBr$ ) в мольном соотношении

3 : 1 ( $MV^{2+} : Bi^{3+}$ ) образуется мелкокристаллический однофазный (по данным РФА, рис. S2a) продукт I. Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.1771(2)$ ,  $b = 12.5077(3)$ ,  $c = 13.3979(4)$  Å,  $\alpha = 88.302(2)^\circ$ ,  $\beta = 82.765(2)^\circ$ ,  $\gamma = 76.270(2)^\circ$ ,  $R_{exp} = 1.28\%$ ,  $R_{wp} = 3.75\%$ ,  $R_p = 2.88\%$ ,  $GOF = 2.94$ . Монокристаллы I получены при высыхании на воздухе раствора  $BiBr_3$  и  $MVBr_2$  в смешанном растворителе ДМФА/ $H_2O$ . Структура I представлена кристаллографически независимыми катионами  $MV^{2+}$  и двумя анионами  $[BiBr_6]^{3-}$  с кристаллографической симметрией  $-1$  (рис. 1). Кратчайший контакт  $Br...Br$  (3.75 Å) связывает анионы в 1D-цепочку. Соединение I изоструктурно  $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$  [20].

Взаимодействие I с концентрированной  $HBr$  приводит к выделению бесцветных кристаллов II в качестве основной фазы. Структура II образована катионами  $[MV]^{2+}$  и  $H_3O^+$ , анионами  $[BiBr_6]^{3-}$ ,  $Br^-$  и молекулами кристаллизационной воды (рис. 2). Хотя объективно локализовать все атомы  $H$  иона  $H_3O^+$  не удалось (ион разупорядочен вокруг оси 2), расстояния  $O(2)...O$  (2.65 Å) и  $O(2)...Br$  (3.07 Å) позволяют однозначно выбрать расположение  $H_2O$  и  $H_3O^+$ . Атом  $Bi$  аниона  $[BiBr_6]^{3-}$  находится в особой точке оси  $-4$ , катион  $MV^{2+}$  обладает кристаллографической симметрией 222. Кратчайший контакт  $Br...Br$  равен 4.14 Å.

Наряду с фазой II обнаружена также минорная фаза III, образовавшаяся, по-видимому, в результате присутствия небольшого количества  $Br_2$  в  $HBr$ . Структура III содержит катионы  $[MV]^{2+}$ , анионы  $[Bi_2Br_9]^{3-}$  и  $Br_3^-$  (рис. 3). Один из двух кристаллографически независимых катионов разупорядочен около плоскости  $m$ . Кратчайшие контакты  $Br...Br$  (3.83–3.96 Å) образованы между атомами  $Br$  анионов разного типа.

Соединение II нестабильно при выдерживании на воздухе. Бесцветные кристаллы II медленно изменяют свою окраску на красную при комнатной температуре. По данным ТГА (рис. S3), соединение II начинает разлагаться при комнатной температуре и имеет максимальную скорость разложения при 110°C. Потеря массы отвечает потере двух молекул  $HBr$  и шести молекул  $H_2O$  (теоретическая потеря массы – 25.35%; наблюдаемая потеря массы – 25.02%) согласно уравнению:



Полученное при разложении II соединение, стабильное до 285°C, является, по данным РФА, бромовисмутатом метилвиологена  $[MV][BiBr_5]$  (рис. S26) [22]. Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 5.8626(1)$ ,  $b = 16.2766(4)$ ,  $c =$

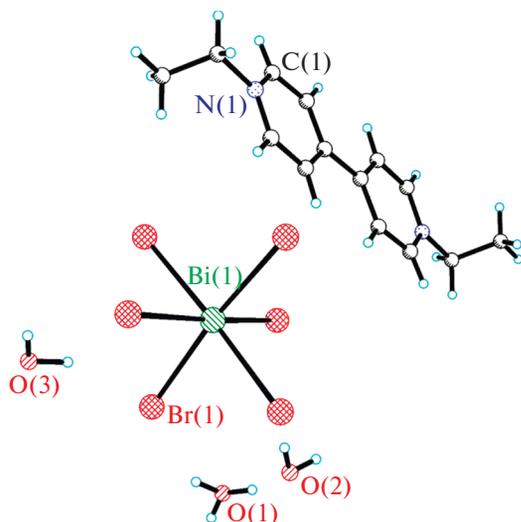


Рис. 4. Фрагмент структуры IV.

$= 10.3915(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.656(2)^\circ$ ,  $R_{exp} = 1.31\%$ ,  $R_{wp} = 2.78\%$ ,  $R_p = 2.19\%$ ,  $GOF = 2.12$ . Значение оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) полученного  $[MV][BiBr_5]$  составляет 2.12 эВ (рис. S4a), что на  $\sim 0.7$  эВ ниже значений  $E_g$  для островных бромовисмутатов, не содержащих катионов, обладающих высоким сродством к электрону, и ниже значения для соединения I ( $E_g = 2.35$  эВ) (рис. S4б). Столь низкие значения ширины запрещенной зоны характерны для всех соединений с линейными 1D-анионами  $[BiX_5]^{2n-}$  [15–18, 27]. Возможность получения  $[MV][BiBr_5]$  из сольвата II наряду с ранее обнаруженной возможностью получения  $[MV][BiI_3]$  из сольвата  $[MV]_3[Bi_2I_9]_2 \cdot 3DMF \cdot H_2O$  открывает перспективы для нанесения галовисмутатов на оксидные подложки в качестве светопоглощающих материалов.

Нами была предпринята попытка получить кислый бромовисмутат этилвиологена (Et – этилвиологен), аналогичный кислому бромовисмутату метилвиологена. Был выделен плохо закристаллизованный образец, содержащий кристаллы кислого бромовисмутата  $[H_3O][EtV][BiBr_6] \cdot 1.34H_2O$  (IV). В структуре IV оба кристаллографически независимых катиона этилвиологена  $EtV^{2+}$  имеют симметрию  $-1$  (в одном из них этиловый фрагмент разупорядочен в соотношении 0.70 : 0.30), анион  $[BiBr_6]^{3-}$  разупорядочен в соотношении 0.81 : 0.19, заселенность позиций атомов O катионов  $H_3O^+$  и кристаллизационных молекул  $H_2O$  равна 0.81, 0.72, 0.81 (рис. 4). Около атома O(1) (заселенность 0.81) однозначно локализованы три позиции атомов H. Таким образом, позиции O(2,3) (одна из них или обе) частично заселены ионом оксония. По-

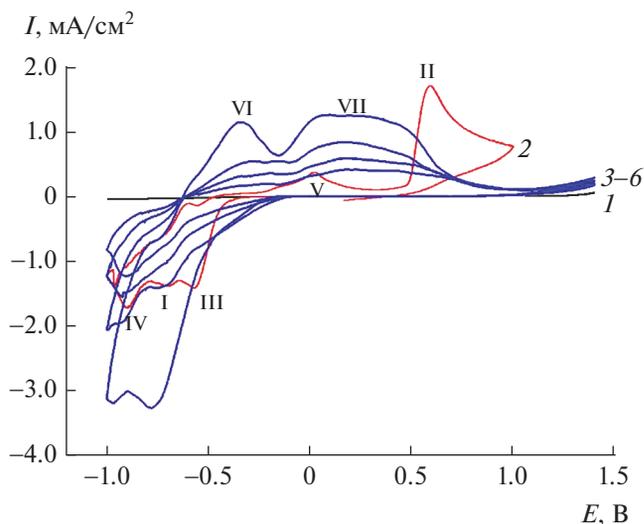


Рис. 5. Последовательные циклические вольтамперограммы I в 0.1 М фосфатном буферном растворе, показаны циклы 1–4 (кривые 3–6). Для сравнения приведены первые циклы циклических вольтамперограмм  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$  (2) и пластинки FTO (1), полученные в аналогичных условиях.

лученное соединение медленно разлагается при комнатной температуре. Образование при этом продуктов с низкими величинами  $E_g$  не наблюдается.

Электрохимическое поведение I, нанесенного в виде пасты на графитовый электрод, в фосфатном буферном растворе близко к наблюдавшемуся для иодовисмутатов метилвиологена, в частности для  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$  [16], но имеет свои отличия. В области потенциалов от  $-0.5$  до  $-1.0$  В наблюдаются три пика восстановления (I, III и IV на рис. 5). Эти пики для  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$  отнесены [16] к пикам восстановления висмута и метилвиологена. Особенностью циклических вольтамперограмм I является более раннее начало восстановления (пик III,  $-0.2$  В) по сравнению с  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$  ( $-0.45$  В). На кривой окисления наблюдаются выраженные пики неправильной формы (VI и VII) в той же области потенциалов, что и пик V для  $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ . Окисление I происходит при потенциалах более  $+1.0$  В, и в этом отношении он значительно устойчивее иодовисмутата, который окисляется уже при потенциале  $+0.5$  В (пик II, рис. 5). В процессе циклирования I происходит значительное уменьшение токов, по-видимому, связанное с его электрохимическим разложением при восстановлении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы четыре новых гибридных бромовисмутата виологе-

нов. Соединение I изоструктурно хлоровисмутату метилвиологена  $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$ . В структуре III обнаружены полибромид-анионы  $Br_3^-$  и анионы  $[Bi_2Br_9]^{3-}$ . Установлено, что разложение кислого бромовисмутата-бромиды II приводит к образованию ранее известного бромовисмутата  $[MV][BiBr_5]$  с относительно низким значением оптической ширины запрещенной зоны. Аналогичные продукты при разложении кислого бромовисмутата этилвиологена IV не обнаружены. Принципиальная возможность получения галовисмутатов метилвиологена в результате термического разложения прекурсоров [16] и показанная в данной работе возможность получения в результате термического разложения прекурсора однофазного бромовисмутата  $[MV][BiBr_5]$  открывают перспективы для нанесения галовисмутатов с низкими значениями ширины запрещенной зоны на оксидные подложки. В то же время реальные методики нанесения светопоглощающих слоев из гибридных галовисмутатов отсутствуют, что требует дальнейших исследований в этой области.

#### 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.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. XRD pattern of I (from DMF/H<sub>2</sub>O).

Fig. S2. X-ray Rietveld refinement profiles for I (from H<sub>2</sub>O) and  $[MV][BiBr_5]$ .

Fig. S3. DSC-TGA curves for II.

Fig. S4. The reflectance spectra of  $[MV][BiBr_5]$  and I.

Cif-файлы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Correa-Baena J.-P., Abate A., Saliba M. et al.* // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 3. P. 710. <https://doi.org/10.1039/C6EE03397K>
2. *Semenova A.A., Tarasov A.B., Goodilin E.A.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 479. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.001>
3. *Yan K.Y., Long M.Z., Zhang T.K. et al.* // JACS. 2015. V. 137. № 13. P. 4460. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00321>
4. *Zhidkova M.N., Aysina K.E., Kotov V.Y. et al.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 219. P. 673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.065>
5. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 10. P. 1655. <https://doi.org/10.1134/S0022476619100111>
6. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
7. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373. <https://doi.org/10.1134/s1070328418060015>
8. *García-Fernández A., Marcos-Cives I., Platas-Iglesias C. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 13. P. 7655. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00629>
9. *Leblanc N., Bi W., Mercier N. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 13. P. 5824. <https://doi.org/10.1021/ic901525p>
10. *Lin R.-G., Xu G., Wang M.-S. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 3. P. 1199. <https://doi.org/10.1021/ic301181b>
11. *Piecha-Bisiorek A., Mencil K., Kinzhybalov V. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 15. P. 2112. <https://doi.org/10.1039/C8CE00140E>
12. *Jakubas R., Gagor A., Winiarski M.J. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59(6). P. 3417. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03193>
13. *Xu G., Guo G.-C., Wang M.-S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 18. P. 3249. <https://doi.org/10.1002/anie.200700122>
14. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 6. P. 2064. <https://doi.org/10.1021/cg2003244>
15. *Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>
16. *Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al.* // JACS. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. <https://doi.org/10.1021/ja206171s>
17. *Leblanc N., Mercier N., Allain M. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
18. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. <https://doi.org/10.1039/c7nj04948j>
19. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 430. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.08.017>
20. *Blachnik R., Jaschinski B., Reuter H. et al.* // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. № 12. P. 874. <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.12.874>
21. *Wang P., Chen Z.-R., Li H.-H.* // J. Cluster Sci. 2020. V. 31. P. 943. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01699-1>
22. *Bi W.H., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. <https://doi.org/10.1021/cm9016003>
23. *Sheldrick G.M.* // SADABS, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
25. *Caelho A.* // TOPAS 4.2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, 2009.
26. *Kubelka P., Munk F.* // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
27. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. <https://doi.org/10.1002/chem.201703747>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКА-  
И ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНОВ  $[B_nH_{n-1}NCR]^-$  ( $n = 10, 12$ )  
МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. А. В. Нелюбин<sup>а</sup>, И. Н. Клюкин<sup>а</sup>, А. П. Жданов<sup>а, \*</sup>, М. С. Григорьев<sup>б</sup>,  
К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Предложены методы получения нитрилиевых производных высших кластерных анионов бора с помощью методологии СВЧ-синтеза. Предложенные подходы использованы для синтеза производных на основе высококипящих и твердых органических нитрилов. Впервые получены производные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  на основе динитрилов и выделены в индивидуальном виде производные  $[B_{12}H_{11}NCCCH_3]^-$  и  $[B_{12}H_{11}NCC_2H_5]^-$ . Полученные соединения исследованы методами мультядерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии поглощения, элементного анализа.

**Ключевые слова:** кластерные анионы бора, нитрилиевые производные, микроволновый синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21020136

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых и усовершенствование уже существующих синтетических методов – ключевая задача экспериментальной неорганической химии [1]. В настоящее время разработано множество подходов к функционализации кластерных соединений бора и их аналогов: карборанов, металлоборанов и гетероборанов [2]. Данные методы лежат на стыке самых современных разработок в области неорганической и элементорганической химии. Основной целью экспериментальных исследований является создание универсальных и высокоселективных синтетических протоколов, позволяющих получать кластерные соединения с заданными свойствами. Интерес к химии борсодержащих кластеров продиктован возможностью применения данных соединений в медицине, катализе, создании материалов для нелинейной оптики [3, 4].

Химия кластерных соединений бора включает в себя множество разнообразных синтетических методов благодаря разнообразию строения борных полиэдров, а также возможности включения в молекулярный остов гетероатомов. Так, для карборанов характерны подходы к функционализации, основанные на гетеро- или гомологическом разрыве связи С–Н [5]. Для металлоборанов разработаны методы, связанные с изменением

лигандного окружения центрального атома металла [6, 7]. Для химии кластерных анионов бора общего вида  $[B_nH_n]^{2-}$ , где  $n = 6–12$ , наиболее характерны процессы, происходящие с разрывом экзополитрических связей В–Н [8]. Эти процессы могут реализовываться по механизму электрофильного, радикального или электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) [9]. Последний класс процессов получил наибольшее распространение благодаря возможности введения широкого круга экзополитрических заместителей, высокой регио- и стереоселективности, а также простоте аппаратного оформления.

В настоящее время разработаны подходы к получению клозо-боратных анионов с экзополитрическими связями В–О, В–S, В–N [10, 11]. Особый интерес представляют нитрилиевые производные на основе клозо-декаборатного аниона общего вида  $[B_{10}H_9NCR]^-$ . Данный класс соединений содержит в своем составе активированную кратную связь С–N, способную вступать в реакции нуклеофильного присоединения [12–14]. Процесс получения нитрилиевых производных клозо-боратного аниона основан на взаимодействии клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с органическими нитрилами в присутствии трифторуксусной кислоты  $CF_3COOH$  [15–17] в качестве электрофильного индуктора. Альтернативный

подход основан на использовании аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  в качестве стартового борсодержащего синтона [18]. Данный метод позволяет проводить реакцию без дополнительного электрофильного индуктора.

Микроволновое излучение (нагревание) успешно применяется для синтеза неорганических, органических и координационных соединений и получения материалов на их основе [19–24]. В химии борных кластеров применение СВЧ-синтеза на данный момент не так широко распространено и чаще применяется для модификации карборанов [25, 26], металлоборанов [27] и додекаборатных анионов с исчерпывающей степенью замещения [28–30]. Известно несколько примеров использования методологии микроволнового синтеза для направленной модификации карборанов [31] и кластерных анионов бора [32, 33].

Настоящая работа посвящена направленному синтезу нитрилиевых производных клозо-дека- и додекаборатного анионов с использованием СВЧ-нагревания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Элементный анализ** на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора и гафния 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 ФТ08 (НПФ АП “Люмекс”) в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

**Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$**  растворов исследуемых веществ в  $CD_3CN$  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.

**Рентгеноструктурный анализ  $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC^*C_3H_7]$**  выполнен в ЦКП ИФХЭ РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение  $MoK_{\alpha}$ ) [34] с использованием фрагмента кристалла размерами  $0.30 \times 0.20 \times 0.08\text{ мм}$  при температуре 100 К.

Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [35]. Структура расшифрована прямым методом [36] и уточнена полнома-

ричным методом наименьших квадратов [37] по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если такие имеются). Атомы Н кластера бора локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы Н групп  $CH$ ,  $CH_2$  и  $CH_3$  размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2U_{экр}$  атома С для  $CH$ ,  $CH_2$  и  $1.5U_{экр}$  атома С для  $CH_3$ . Координаты атомов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC 201227).

**Растворители и реагенты** марки “х. ч.” и “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки.

**Синтез нитрилиевых производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ .** Растворяли 0.361 г (1.0 ммоль)  $(NBu_4)[B_{10}H_{11}]$  в 50 мл  $CH_2Cl_2$ . Полученный раствор помещали в реактор и добавляли 1.0 мл в случае пропионитрила и бутиронитрила или 1.1 ммоль в случае сукцино-, глутаро-, адипонитрила, 1-цианоадамантина. Реактор продували сухим аргоном и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в течение 1.5 ч под давлением при  $50^\circ C$  и мощности микроволнового излучения 100 Вт. После завершения процесса синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и упаривали на роторном испарителе. К полученному продукту добавляли 20 мл петролейного эфира и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Целевой продукт отделяли декантацией и сушили в эксикаторе над  $P_2O_5$ .

**Синтез нитрилиевых производных аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .** Растворяли 0.626 г (1.0 ммоль)  $(NBu_4)_2[B_{12}H_{12}]$  в 50 мл соответствующего нитрила. Полученный раствор помещали в реактор и добавляли 0.19 мл (2.5 ммоль)  $CF_3COOH$ . Реактор продували сухим аргоном и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в течение 2 ч под давлением при  $80^\circ C$  и мощности микроволнового излучения 100 Вт. После завершения процесса синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, концентрировали на роторном испарителе до сиропообразного состояния и добавляли 20 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный продукт отфильтровывали, промывали на фильтре холодным диэтиловым эфиром и сушили в эксикаторе над  $P_2O_5$ .

**$(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC(CH_2)_2CN]$  (1).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ): 2489  $\nu(B-H)$ , 2359  $\nu(C\equiv N (B-N))$ , 2260  $\nu(C\equiv N)$ , 1032  $\delta(B-B-H)$ ;  $^{11}B$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-0.1$  (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 149$  Гц),  $-2.9$  (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 150$  Гц),  $-22.6$  (с, 1В, В(2)),  $-26.6$  (д, 3В, В(4,7,8),  $J^{B-H} = 108$  Гц),  $-29.1$  (д, 4В, В(3,5,6,9),  $J^{B-H} = 134$  Гц);  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,

$\delta$ , м.д.):  $-1.01-1.55$  (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ),  $3.22$  (т, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-CN$ ,  $J = 7$  Гц),  $3.15$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $2.77$  (т, 2H,  $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ,  $J = 6$  Гц),  $1.60$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $1.35$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $0.95$  (м, 12H,  $NBu_4$ );  $^{13}C$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $126.2$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CN$ ),  $119.2$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CN$ ),  $59.4$  ( $NBu_4$ ),  $35.6$  ( $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$ ),  $27.4$  ( $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ),  $24.5$  ( $NBu_4$ ),  $20.4$  ( $NBu_4$ ),  $14.0$  ( $NBu_4$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	54.91;	11.21;	9.61;	23.9.
Для $C_{20}H_{49}B_{10}N_3$ ( $M = 439.7$ )				
вычислено, %:	54.63;	11.23;	9.55;	24.6.

**(NBu<sub>4</sub>)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN] (2).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2487$   $\nu(B-H)$ ,  $2327$   $\nu(C\equiv N (B-N))$ ,  $2249$   $\nu(C\equiv N)$ ,  $1029$   $\delta(B-B-H)$ ;  $^{11}B$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-0.8$  (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 146$  Гц),  $-3.5$  (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 153$  Гц),  $-22.9$  (с, 1В, В(2)),  $-27.5$  (д, 3В, В(4,7,8),  $J^{B-H} = 120$  Гц),  $-29.8$  (д, 4В, В(3,5,6,9),  $J^{B-H} = 120$  Гц);  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-1.01-1.55$  (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ),  $3.09$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $2.92$  (т, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ ,  $J = 8$  Гц),  $1.98$  (квин., 2H,  $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-CN$ ,  $J = 8$  Гц),  $1.60$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $1.34$  (м, 8H,  $NBu_4$ ), (т, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ,  $J = 7$  Гц),  $0.96$  (м, 12H,  $NBu_4$ );  $^{13}C$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $119.8$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ ),  $119.2$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-\underline{CN}$ ),  $59.3$  ( $NBu_4$ ),  $24.3$  ( $NBu_4$ ),  $22.4$  ( $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$ ),  $21.3$  ( $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-CN$ ),  $20.3$  ( $NBu_4$ ),  $18.6$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ),  $27.4$  ( $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ),  $13.8$  ( $NBu_4$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	55.80;	11.82;	9.25;	23.1.
Для $C_{21}H_{51}B_{10}N_3$ ( $M = 453.8$ )				
вычислено, %:	55.59;	11.33;	9.26;	23.8.

**(NBu<sub>4</sub>)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CN] (3).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2481$   $\nu(B-H)$ ,  $2323$   $\nu(C\equiv N (B-N))$ ,  $2258$   $\nu(C\equiv N)$ ,  $1031$   $\delta(B-B-H)$ ;  $^{11}B$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-0.9$  (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 149$  Гц),  $-3.7$  (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 151$  Гц),  $-23.1$  (с, 1В, В(2)),  $-27.6$  (д, 3В, В(4,7,8),  $J^{B-H} = 107$  Гц),  $-30.0$  (д, 4В, В(3,5,6,9),  $J^{B-H} = 128$  Гц);  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-1.01-1.55$  (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ),  $3.09$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $2.86$  (т, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ ,  $J = 6.42$  Гц),  $2.43$  (м, 4H,  $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-CH_2-CN$ ,  $J = 6.79$  Гц),  $1.71$  (м, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ,  $J = 7.89$  Гц),  $1.60$  (м, 8H,

$NBu_4$ ),  $1.34$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $1.11$  (т, 2H,  $B-NC-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ,  $J = 6$  Гц),  $0.95$  (м, 12H,  $NBu_4$ );  $^{13}C$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $120.1$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ ),  $116.8$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-\underline{CN}$ ),  $59.3$  ( $NBu_4$ ),  $24.6$  ( $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ ),  $24.4$  ( $NBu_4$ ),  $24.1$  ( $B-NC-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$ ),  $20.3$  ( $NBu_4$ ),  $18.7$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-CN$ ),  $17.0$  ( $B-NC-CH_2-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-CN$ ),  $13.8$  ( $NBu_4$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	56.28;	11.43;	8.95;	23.3.
Для $C_{22}H_{53}B_{10}N_3$ ( $M = 439.7$ )				
вычислено, %:	56.49;	11.42;	8.98;	23.1.

**(NBu<sub>4</sub>)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCC<sub>10</sub>H<sub>15</sub>] (4).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2487$   $\nu(B-H)$ ,  $2311$ ,  $\nu(C\equiv N)$ ,  $1031$   $\delta(B-B-H)$ ;  $^{11}B$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-0.1$  (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 148$  Гц),  $-3.0$  (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 146$  Гц),  $-22.5$  (с, 1В, В(2)),  $-26.4$  (д, 3В, В(4,7,8),  $J^{B-H} = 115$  Гц),  $-28.9$  (д, 4В, В(3,5,6,9),  $J^{B-H} = 132$  Гц);  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-1.01-1.55$  (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ),  $3.15$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $2.1-1.6$  (м, 15H,  $NCC_{10}H_{15}$ ),  $1.60$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $1.35$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $0.95$  (м, 12H,  $NBu_4$ );  $^{13}C$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $119.7$  ( $B-NC-Ad$ ),  $59.4$  ( $NBu_4$ ),  $40.4$  ( $Ad$ ,  $C(2,8,9)$ ),  $36.3$  ( $Ad$ ,  $C(4,6,10)$ ),  $32.6$  ( $Ad$ ,  $C(1)$ ),  $27.4$  ( $Ad$ ,  $C(3,5,7)$ ),  $24.5$  ( $NBu_4$ ),  $20.4$  ( $NBu_4$ ),  $14.0$  ( $NBu_4$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	62.38;	11.82;	5.35;	20.2.
Для $C_{27}H_{60}B_{10}N_2$ ( $M = 520.9$ )				
вычислено, %:	62.26;	11.61;	5.38;	20.7.

**(NBu<sub>4</sub>)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>3</sub>] (5).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2479$   $\nu(B-H)$ ,  $2339$ ,  $\nu(C\equiv N)$ ,  $1032$   $\delta(B-B-H)$ ;  $^{11}B$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-12.1$  (с, 1В, В(1)),  $-15.2$  (д, 10В, В(2-11),  $J^{B-H} = 129$  Гц),  $-17.4$  (д, 1В, В(12),  $J^{B-H} = 127$  Гц);  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-1.01-1.55$  (м, 11H,  $B_{12}H_{11}$ ),  $3.09$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $2.51$  (с, 3H,  $C-CH_3$ ),  $1.60$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $1.35$  (м, 8H,  $NBu_4$ ),  $0.96$  (т, 12H,  $NBu_4$ );  $^{13}C$  ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.):  $125.3$  ( $\underline{CN}-B$ ),  $59.3$  ( $NBu_4$ ),  $24.3$  ( $NBu_4$ ),  $20.3$  ( $NBu_4$ ),  $19.2$  ( $\underline{CH_3}-CN-B$ ),  $13.8$  ( $NBu_4$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	51.11;	11.97;	6.55;	30.0.
Для $C_{18}H_{50}B_{12}N_2$ ( $M = 424.3$ )				
вычислено, %:	50.95;	11.88;	6.60;	30.6.

**(NBu<sub>4</sub>)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (6).** ИК-спектр ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $2474$   $\nu(B-H)$ ,  $2343$   $\nu(C\equiv N)$ ,  $1025$   $\delta(B-B-H)$ ;

$^{11}\text{B}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-13.3$  (с, 1В, В(1)),  $-15.9$  (д, 11В, В(2–12)),  $J^{\text{B-H}} = 125$  Гц);  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-1.01$ – $1.65$  (м, 11Н, В $_{12}\text{H}_{11}$ ),  $3.10$  (м, 8Н,  $\text{NBu}_4$ ),  $2.90$  (м, 2Н,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7$  Гц),  $1.60$  (м, 8Н,  $\text{NBu}_4$ ),  $1.35$  (м, 8Н,  $\text{NBu}_4$ ),  $1.18$  (т, 3Н,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 8$  Гц),  $0.96$  (т, 12Н,  $\text{NBu}_4$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $120.1$  ( $\text{CN-B}$ ),  $59.3$  ( $\text{NBu}_4$ ),  $28.6$  ( $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $24.3$  ( $\text{NBu}_4$ ),  $20.3$  ( $\text{NBu}_4$ ),  $13.8$  ( $\text{NBu}_4$ ),  $11.5$  ( $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	52.18;	12.07;	6.35;	29.2.
Для $\text{C}_{19}\text{H}_{52}\text{B}_{12}\text{N}_2$ ( $M = 521.5$ )				
вычислено, %:	52.06;	11.96;	6.39;	29.6.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент методы, позволяющие создавать производные общего вида  $[\text{V}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$  с простыми алкильными и арильными заместителями, надежно отработаны. Однако введение более сложных органических фрагментов осложнено нежелательными побочными процессами. Для устранения этого ограничения мы предложили проводить взаимодействие между анионом  $[\text{V}_{10}\text{H}_{11}]^-$  и органическими нитрилами в условиях микроволнового синтеза. Такой подход позволяет получать целевые вещества в мягких условиях и с высоким выходом. Следует отметить, что не известны случаи использования ранее микроволнового излучения для синтеза производных нитрилов, есть только несколько примеров применения СВЧ-излучения для модификации нитрильных комплексов платины [38, 39] и нитрильных производных кластеров бора [33]. Эффективность СВЧ-синтеза связывают со снижением энергии активации реакций различных типов [19].

С помощью разработанного метода получен ряд нитрильных производных клозо-декаборатного аниона на основе твердых и высококипящих органических нитрилов (схема 1). Реакция протекает в мягких условиях и отличается легкостью выделения конечного продукта. Использование СВЧ-нагревания позволяет достичь достаточной скорости протекания процесса при незначительном избытке органического нитрила. Предложенная методика распространена также на получение известных ранее производных на основе пропио- и бутиронитрила.

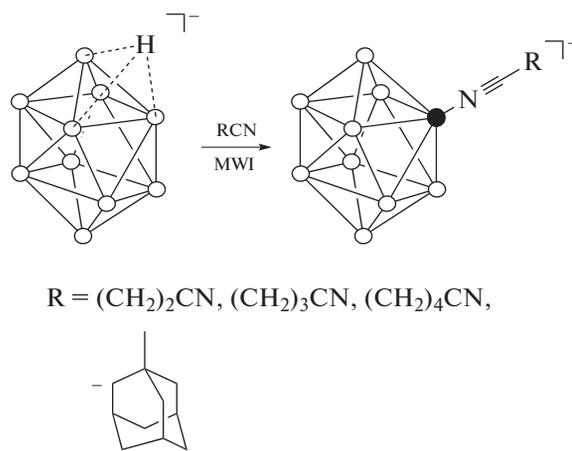


Схема 1. Общая схема нитрильных производных клозо-декаборатного аниона.

Степень протекания процесса оценивали по данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии. Так, в  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектрах  $[\text{V}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$  наблюдаются сигналы от апикальных борных атомов в области  $-0.1$ ... $-0.9$  м.д. ( $I = 1$ , В(10)) и  $-2.9$ ... $-3.7$  м.д. ( $I = 1$ , В(1)), сигнал от замещенного атома бора – в области  $-22.5$ ... $-23.1$  м.д. ( $I = 1$ , В(2)), сигналы от незамещенных экваториальных атомов бора – в области  $-26.6$ ... $-27.6$  м.д. ( $I = 3$ , В(4,7,8)) и  $-28.9$ ... $-30.0$  м.д. ( $I = 4$ , В(3,5,6,9)). В отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия сигналы от незамещенных атомов бора проявляются в виде дублетов.

Строение заместителя в полученных соединениях определяли с помощью методов мультиядерной ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии поглощения. Так, в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах продуктов на основе динитрилов характерными являются сигналы от метиленовых протонов, связанных с активированной тройной связью азот-углерод. Они проявляются в виде триплетов в области  $3.22$ – $2.96$  м.д. Кроме того, в спектрах продуктов регистрируются сигналы протонов тетрабутиламмониевого катиона и метиленовых групп в  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -положениях к активированной нитрильной группе. В случае соединения 4 в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре наблюдаются сигналы протонов алмагантильного заместителя в виде серии мультиплетов в области  $2.1$ – $1.6$  м.д.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах соединений 1–3 наиболее информативными являются сигналы атомов углерода связанных нитрильных групп в области  $126.2$ – $119.8$  м.д., сигналы атомов углерода свободных нитрильных групп наблюдаются в области  $119.2$ – $116.8$  м.д. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре соединения 4 сигнал атома углерода нитрильной группы присутствует при  $119.7$  м.д., в спектре также наблюдаются сигналы атомов алмагантильного фрагмента.

Применение микроволнового излучения впервые позволило получить в индивидуальном виде нитрильные производные аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (схема 2),

хотя ранее сообщалось, что ввиду их высокой реакционной способности могут быть выделены только продукты иминольного и амидного типа [40].

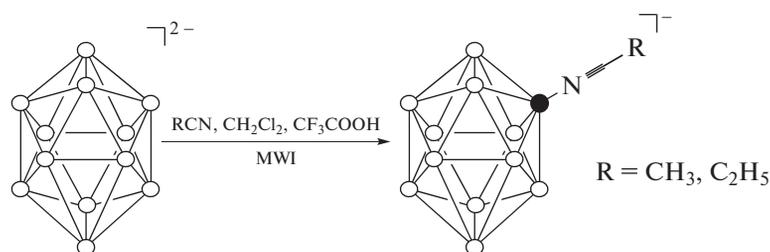


Схема 2. Общая схема нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона.

За ходом процесса замещения следили с помощью  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии. Так, в  $^{11}B$  ЯМР-спектре соединения **5** наблюдаются три сигнала: сигнал от замещенного атома бора при  $-12.1$  м.д. ( $I = 1$ , В(1)), сигнал от незамещенных экваториальных атомов бора при  $-15.2$  м.д. ( $I = 10$ , В(2–11)) и сигнал от атома бора, находящегося в *para*-положении к заместителю, при  $-17.4$  м.д. ( $I = 1$ , В(12)).

Строение заместителя определяли с помощью методов мультаядерной ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии поглощения. В  $^1H$  ЯМР-спектре соединения **5** наряду с сигналами протонов тетрабутиламмониевого катиона наблюдается синглет от протона метильной группы при  $2.51$  м.д. Ацетонитрильная группа в  $^{13}C$  ЯМР-спектре проявляется в виде двух сигналов при  $125.3$  и  $19.2$  м.д.

Для соединения  $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC^nC_3H_7]$  структура определена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1, рис. 1). Структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и анионов  $[2-B_{10}H_9NCC_3H_7]^-$ . Заместитель в анионной части располагается в экваториальном поясе. Экзополлиэдрическая связь бор–азот ординарная, ее длина составляет  $1.514(9)$  Å. Параметры связей в нитрильном заместителе соответствуют таковым в ранее описанных производных на основе ацетонитрила [15, 18]. Связь N(1)–C(1) незначительно укорочена относительно свободной тройной связи и составляет  $1.129(8)$  Å [41]. Величины углов В(2)N(1)C(1) и N(1)C(1)C(2) составляют  $177.8^\circ$  и  $173.6^\circ$  соответственно. Кроме того, в структуре наблюдается образование коротких межмолекулярных контактов – диводородных связей между атомами  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> заместителя и атомами водорода соседнего кластера ( $2.14$  и  $2.47$  Å). Наличие этих контактов обуславливает ориентацию анионов в структуре в бесконечные цепи.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры

Соединение	$(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC^nC_3H_7]$
Эмпирическая формула	$C_{20}H_{52}B_{10}N_2$
<i>M</i>	428.7
<i>T</i> , К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1$
<i>a</i> , Å	16.5735(12)
<i>b</i> , Å	20.1342(15)
<i>c</i> , Å	18.1569(12)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	109.993(5)
$\gamma$ , град	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3576.87
<i>Z</i>	8
$\rho_x$ , мг/м <sup>3</sup>	1.000
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.052
Размер кристалла, мм	$0.300 \times 0.200 \times 0.080$
Интервал $\theta$ , град	4.10–27.50
Общее число рефлексов независимых ( <i>N</i> )	45207
$[R_{int}]$ ,	24864
в том числе с $I > 2\sigma(I)$ ( $N_0$ )	[0.1206]
$T_{max}$ , $T_{min}$	10994
Данные/ограничения/параметры	–
GOOF ( $F^2$ )	24864/1/1153
<i>R1</i> , <i>wR2</i> для $N_0$	0.952
<i>R1</i> , <i>wR2</i> для <i>N</i>	0.2062, 0.1855
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , e/Å <sup>3</sup>	0.0871, 0.1374
	0.238/–0.277

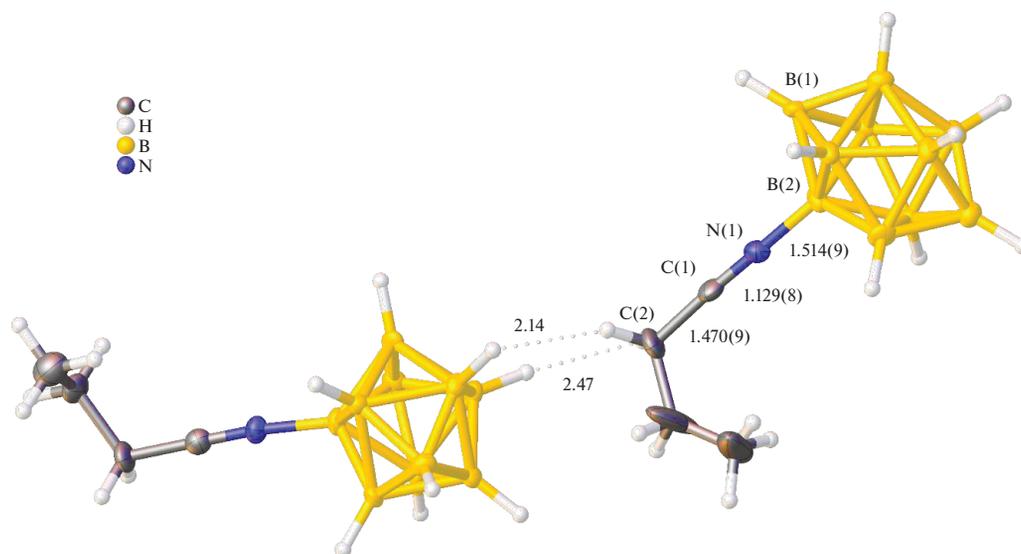


Рис. 1. Строение аниона  $[2-B_{10}H_9NCC_3H_7]^-$  (по данным PCA) и образование диводородных связей в структуре.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод синтеза нитрильных производных кластерных анионов бора, основанный на использовании микроволнового излучения. Впервые получены производные клозо-декаборатного аниона на основе динитрилов, а также выделены в индивидуальном виде производные  $[B_{12}H_{11}NCC_3H_7]^-$  и  $[B_{12}H_{11}NCC_2H_5]^-$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00218\_a) и Совета по грантам Президента РФ МК-2403.2019.3 и НШ-2845.2018.3.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu R. // Introduction – frontiers in modern inorganic synthetic chemistry. Elsevier B.V., 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10001-0>
- Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
- Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/c9cs00197b>
- Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
- Quan Y., Xie Z. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3660. <https://doi.org/10.1039/c9cs00169g>
- Kiremire E.M.R. // Int. J. Chem. 2016. V. 8. № 3. P. 62. <https://doi.org/10.5539/ijc.v8n3p62>
- Hansen B.R.S., Paskevicius M., Li H.W. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 323. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.003>
- Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
- Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 2. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01628-2>
- Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
- 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>
- 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>
- Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. № 20. P. 3612. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678>
- Dou D., Mavunkal I.J., Bauer J.A.K. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 26. P. 6432. <https://doi.org/10.1021/ic00104a069>

16. *Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al.* // 2019. V. 64. № 7. P. 841.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070180>
17. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
18. *Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Мамвеев Е.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2003. V. 48. № 5. P. 760.
19. *André L.* // *Microwaves in Organic Synthesis*, Second Edi, Weinheim, 2006.  
<https://doi.org/10.1002/9783527619559>
20. *Zhu Y.J., Chen F.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 12. P. 6462.  
<https://doi.org/10.1021/cr400366s>
21. *Takkellapati S.* // Curr. Org. Chem. 2013. V. 17. № 20. P. 2305.  
<https://doi.org/10.2174/13852728113179990042>
22. *Abe T., Miyazawa A., Kawanishi Y. et al.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2011. V. 8. № 3. P. 315.  
<https://doi.org/10.2174/157019311796197346>
23. *Schwenke A.M., Hoepfener S., Schubert U.S.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 28. P. 4113.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201500472>
24. *Yapryntsev A.D., Vykov A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3421.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
25. *Nakamura H., Tasaki L., Kanoh D. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 13. P. 4941.  
<https://doi.org/10.1039/c3dt52828f>
26. *Gona K.B., Thota J.L.V.N.P., Baz Z. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 21. P. 9915.  
<https://doi.org/10.1039/c5dt01049g>
27. *Armstrong A.F., Valliant J.F.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 6. P. 2148.  
<https://doi.org/10.1021/ic0617543>
28. *Wixtrom A.I., Shao Y., Jung D. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. № 5. P. 711.  
<https://doi.org/10.1039/c5qi00263j>
29. *Kamin A.A., Juhasz M.A.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 1. P. 189.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03037>
30. *Valášek M., Štursa J., Pohl R. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 22. P. 10247.  
<https://doi.org/10.1021/ic101234p>
31. *Hsu M.H., Hsieh C.Y., Kapoor M. et al.* // Bioorg. Chem. 2020. V. 98. № December. 2019. P. 103729.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103729>
32. *Dopke J.A., Lincoln Z.S., Blazejewski J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 263.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.12.027>
33. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.  
<https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
34. SAINT. Version 7.23A (Bruker, Madison, WI, 2003)
35. SADABS-2004/1 (Bruker, Madison, WI, 2003).
36. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
37. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
38. *Charmier M.A.J., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L.* // Dalton Trans. 2003. № 12. P. 2540.  
<https://doi.org/10.1039/b301892j>
39. *Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y., Kuznetsov M.L. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 11. P. 2981.  
<https://doi.org/10.1021/ic025554c>
40. *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>
41. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. P. S1.  
<https://doi.org/10.1039/p298700000s1>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.714-31

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ  
ДИОКСИДА МАРГАНЦА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  $\text{KMnO}_4$

© 2021 г. А. А. Егорова<sup>а</sup>, Т. М. Бушкова<sup>а</sup>, И. В. Колесник<sup>б</sup>, А. Д. Япрынцева<sup>а</sup>,  
С. Ю. Котцов<sup>а, б</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Показано, что гидротермальная обработка нейтральных и подкисленных растворов  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0.037–0.093 моль/л при температурах 120, 170, 220°C в течение 24 ч позволяет осуществлять селективный синтез трех различных полиморфных модификаций диоксида марганца:  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ . Показано, что температура гидротермальной обработки и кислотность среды оказывают существенное влияние на фазовый состав продуктов восстановления  $\text{KMnO}_4$  и выход реакции. Полученные образцы  $\text{MnO}_2$  охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, рэстровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии диффузного отражения.

*Ключевые слова:* гидротермальный синтез, перманганат калия, криптомелан, бирнессит, пиролюзит, голландит

DOI: 10.31857/S0044457X21020069

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид марганца, благодаря своим уникальным физическим и физико-химическим свойствам, является основой для создания широкого круга функциональных материалов: компонентов источников постоянного тока, суперконденсаторов, катализаторов и др. [1–6]. Одной из ярких особенностей диоксида марганца является его структурное разнообразие, это соединение образует целый спектр полиморфных модификаций, различающихся способом сочленения элементарных структурных единиц, октаэдров  $[\text{MnO}_6]$  [7]. Так,  $\delta\text{-MnO}_2$  (бирнессит) представляет собой слоистое соединение, структура  $\alpha\text{-MnO}_2$  (криптомелан) и  $\beta\text{-MnO}_2$  (пиролюзит) включает в себя туннели различного размера [8].

Фазовый состав материалов на основе диоксида марганца в значительной степени определяет их функциональные свойства и область практического применения. В частности,  $\delta\text{-MnO}_2$  проявляет высокую каталитическую активность в реакциях гетерогенного каталитического озонирования [9].  $\alpha\text{-MnO}_2$  рассматривается в качестве перспективного материала катодов литий-ионных источников тока [10], а также молекулярных

сит [11]. Структура  $\beta\text{-MnO}_2$  характеризуется наличием каналов наименьшего размера среди других полиморфных модификаций диоксида марганца, что обуславливает возможность получения данного соединения в высокочистом состоянии. В связи с этим  $\beta\text{-MnO}_2$  может быть использован для создания люминофоров [12, 13]. Кроме того, данное соединение применяется для эффективной очистки сточных вод и воздуха от техногенных отходов (в частности  $\text{SO}_2$ ) и загрязнений органической природы [14], для создания источников тока [15], каталитических систем [16, 17] и т.д.

Для направленного синтеза диоксида марганца(IV) с контролируемым фазовым составом используют различные методы, в том числе электроосаждение, гидротермальный синтез, методы растворной химии и др. [18–22]. Гидротермальный синтез является одним из наиболее гибких подходов мягкой химии, поскольку обеспечивает возможность получения веществ в высокодисперсном и нанокристаллическом состоянии с заданными химическим и фазовым составом, размером частиц и морфологией, определяющими их функциональные характеристики [23–28]. Синтез диоксида марганца с использованием

**Таблица 1.** Условия гидротермальной обработки водных растворов  $\text{KMnO}_4$  и выход продукта реакции

$t, ^\circ\text{C}$	pH 8.1		pH 1.3		
	$m(\text{KMnO}_4), \text{г}$	выход*, %	$m(\text{KMnO}_4), \text{г}$	$\text{HNO}_3, \text{мл}$	выход*, %
120	1.088	0.7	0.400	0.250	46
	1.508	0.9	0.600	0.376	48
	1.806	0.8	1.000	0.626	44
170	1.060	5.0	0.300	0.188	45
	1.500	5.0	0.500	0.313	66
	1.800	6.0	1.000	0.626	72
220	0.280	98.0	0.400	0.250	45
	0.400	99.0	0.600	0.376	86
	0.600	96.0	1.000	0.626	67

\* Для расчета значения выхода состав продуктов синтеза принят за  $\text{MnO}_2$ .

гидротермальной обработки, как правило, проводят восстановлением перманганата калия в присутствии органических (гексаметиленetetрамин [29], этанол [30]) или неорганических (нитрит натрия [31], сульфат марганца [32], соляная кислота [33]) восстановителей. В качестве восстановителя перманганата калия может выступать и вода. Известно, что в водном растворе перманганат калия постепенно разлагается с образованием оксидов марганца(IV) [34]. В гидротермальных условиях скорость восстановления перманганат-ионов значительно увеличивается. Показано, что при температуре  $>170^\circ\text{C}$  формируются твердофазные марганецсодержащие продукты состава  $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  со слоистой структурой (бирнесситоподобные фазы) [35]. Длительная гидротермальная обработка растворов перманганата калия в присутствии азотной кислоты при  $170^\circ\text{C}$  в течение 4 сут приводит к практически количественному превращению  $\text{KMnO}_4$  в  $\delta\text{-MnO}_2$  [35]. Гидротермальная обработка водных растворов  $\text{KMnO}_4$  в течение нескольких часов при более низких температурах ( $120\text{--}160^\circ\text{C}$ ) может быть использована для синтеза бирнесситоподобных фаз [9] и  $\alpha\text{-MnO}_2$  [36]. Отметим, что преимуществом синтеза  $\text{MnO}_2$  гидротермальной обработкой водных растворов перманганата калия является присутствие в реакционной системе только двух компонентов (перманганата калия и воды), что может обеспечить высокую воспроизводимость химического и фазового состава получаемых твердофазных продуктов. Анализ существующих публикаций показывает, что сведения об условиях формирования различных полиморфных модификаций диоксида марганца при гидротермальной обработке водных растворов  $\text{KMnO}_4$ , не содержащих дополнительных восстановителей, достаточно противоречивы и к настоящему времени их нельзя считать достоверно установленными.

Целью данной работы является анализ влияния условий проведения гидротермальной обработки (температура, концентрация и кислотность среды) водных растворов перманганата калия на фазовый состав получаемого при этом диоксида марганца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали перманганат калия “ос. ч.” (Реахим), азотную кислоту “ос. ч.” (Химмед), дистиллированную воду.

Для синтеза диоксида марганца навеску  $\text{KMnO}_4$  (от 0.280 до 1.806 г) растворяли в 70 мл дистиллированной воды (рН растворов составлял  $\sim 8$ ). Полученные растворы (табл. 1) перемешивали в течение 10 мин, затем помещали в тефлоновые автоклавы емкостью 100 мл. Автоклавы нагревали в сушильном шкафу при 120, 170 или  $220^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Затем автоклавы извлекали и охлаждали до комнатной температуры. Осадки отфильтровывали, несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч на воздухе.

Аналогичным способом проводили гидротермальную обработку водных растворов  $\text{KMnO}_4$ , подкисленных добавлением концентрированной азотной кислоты (табл. 1). Величина рН растворов перед проведением гидротермальной обработки составляла 1.3.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $2\theta$   $10^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и выдержкой не менее 0.5 с на шаг.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с использованием спектрометра Renishaw inVia Reflex (длина волны лазерного излучения 531 нм).

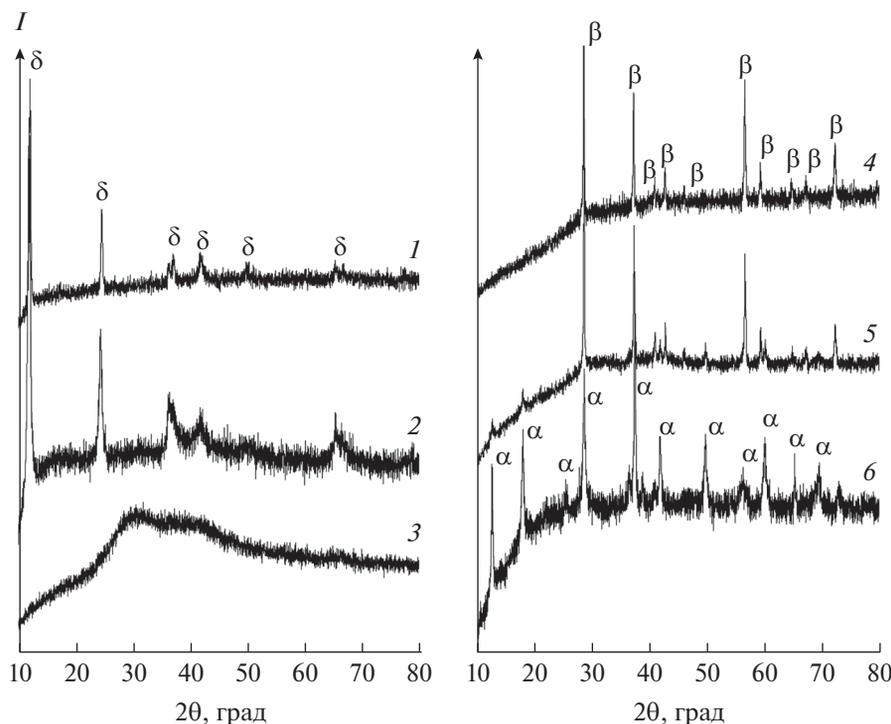


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{MnO}_2$ , полученных гидротермальной обработкой неподкисленных растворов  $\text{KMnO}_4$  при 120 (1), 170 (2), 220°C (3) и подкисленных  $\text{HNO}_3$  растворов  $\text{KMnO}_4$  при 120 (6), 170 (5), 220°C (4).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм<sup>2</sup>). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 7 кВ, методом РСМА – 20 кВ.

Анализ образцов методом спектроскопии диффузного отражения проводили с использованием модульного спектрометра Ocean Optics QE65000, снабженного интегрирующей сферой Ocean Optics ISP-50-8-R-GT и источником излучения Ocean Optics HPRX-2000.

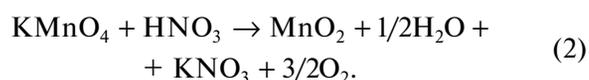
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате гидротермальной обработки водных растворов перманганата калия при температурах 120, 170, 220°C во всех случаях наблюдали образование осадков черного или темно-коричневого цвета. В результате гидротермальной обработки неподкисленных растворов (стартовое значение pH ~ 8) происходило значительное изменение кислотности маточных растворов (до pH ~ 12). Напротив, pH подкисленных растворов в ходе синтеза оставался практически неизменным – по окончании синтеза он составлял во всех случаях ~1.9. Эти наблюдения находятся в соответствии с уравнениями реакций формирования диоксида

марганца при взаимодействии перманганата калия и воды в нейтральной среде:

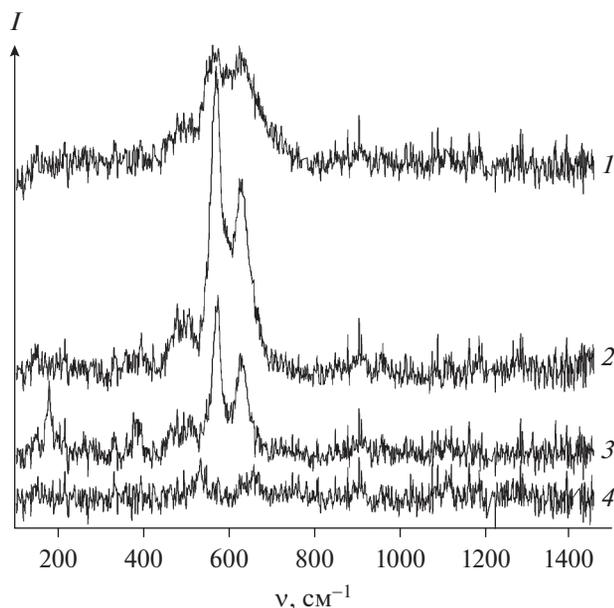


и в кислой среде:



Оценка величины окислительно-восстановительного потенциала по уравнению Нернста привела к значениям 0.64–0.68 и 1.69 для реакций (1) и (2) соответственно, это свидетельствует о том, что в обоих случаях равновесие в указанных системах сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой неподкисленных растворов  $\text{KMnO}_4$  при 120, 170, 220°C. Образец, полученный при наименьшей температуре, является рентгеноаморфным, на его дифрактограмме присутствует гало с максимумами в районе 30° и 37° 2θ. Отметим, что положение максимумов гало близко к положению рефлексов для пиролюзита. Данное наблюдение может свидетельствовать о том, что у рентгеноаморфной фазы  $\text{MnO}_2$ , полученной в ходе гидротермальной обработки при низкой температуре, есть ближний порядок, характерный для β- $\text{MnO}_2$ .



**Рис. 2.** Спектры КР образцов диоксида марганца, полученных гидротермальной обработкой неподкисленных водных растворов  $\text{KMnO}_4$  при 120 (1) и 220°C (2) и подкисленных  $\text{HNO}_3$  растворов  $\text{KMnO}_4$  при 120 (3) и 220°C (4).

Синтез при более высоких температурах (170 и 220°C) приводит к получению хорошо закристаллизованного  $\delta\text{-MnO}_2$ , бирнессита (PDF2 #80-1098). Отметим, что уширение рефлексов на дифрактограмме образца  $\delta\text{-MnO}_2$ , полученного при температуре 220°C, значительно меньше, чем на дифрактограмме аналогичного образца, полученного при температуре 170°C. Оценка размеров областей когерентного рассеяния для этих образцов по уравнению Шеррера привела к значениям 15 и 29 нм (для рефлекса с индексами Миллера 001) соответственно. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами РЭМ (рис. 3а–3в), согласно которым микроструктура образца  $\delta\text{-MnO}_2$ , полученного при более высокой температуре, характеризуется наличием пластинчатых частиц большего размера и толщины (рис. 3в) по сравнению с образцами, полученными при более низких температурах (рис. 3а, 3б). Увеличение размеров кристаллитов  $\delta\text{-MnO}_2$  с ростом температуры гидротермальной обработки соответствует представлениям о том, что в гидротермальных условиях рост частиц нанокристаллического бирнессита реализуется по механизму растворения–кристаллизации (оствальдова созревания [37]).

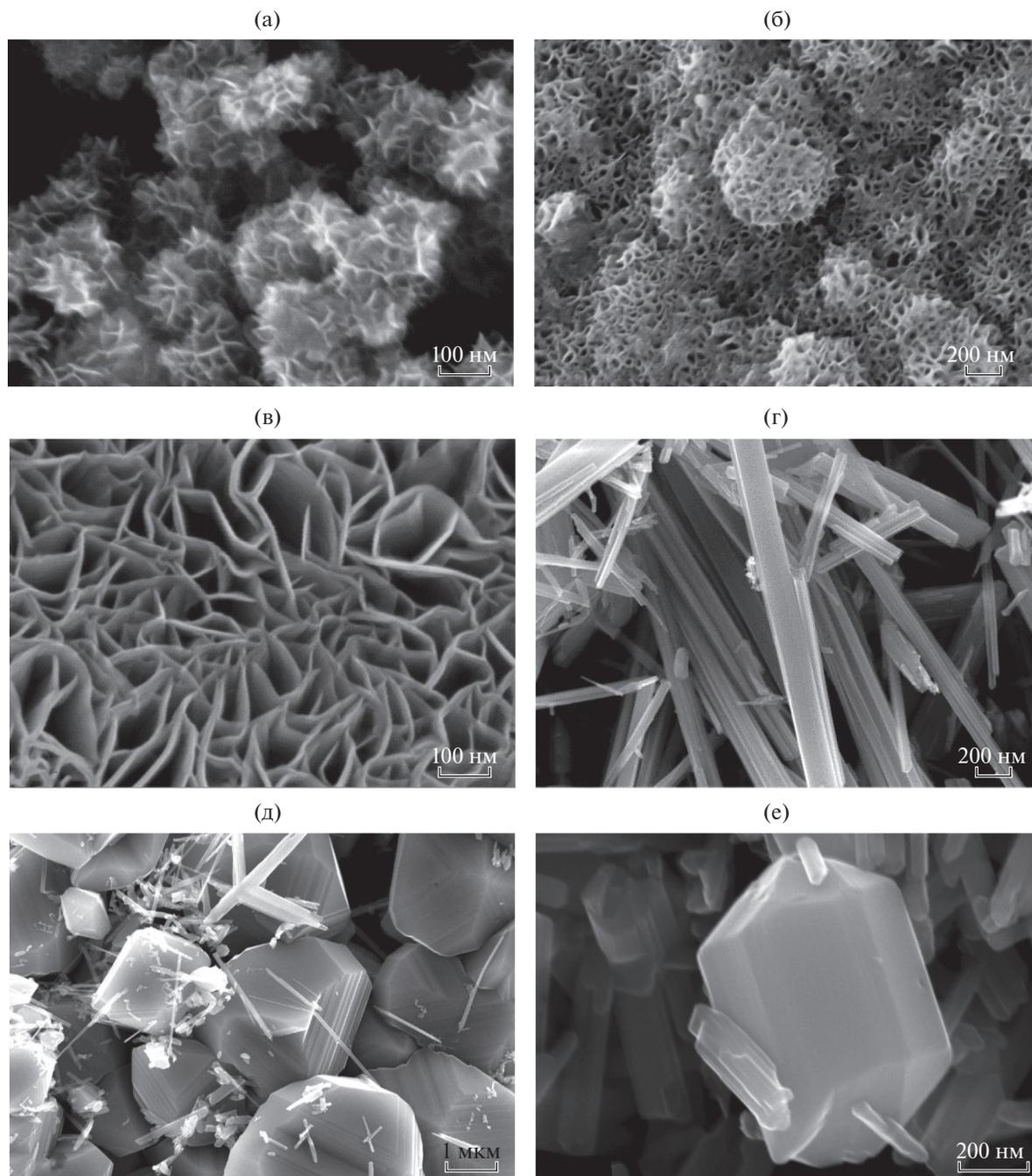
На рис. 1 (дифрактограммы 4–6) приведены данные РФА образцов, полученных путем гидротермальной обработки раствора  $\text{KMnO}_4$ , подкисленного азотной кислотой, при температурах 120, 170, 220°C. В этом случае выход реакции в меньшей степени зависит от температуры обработки и

во всех случаях превышает 40%, достигая 70–80%. Отметим, что количественного превращения  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{MnO}_2$  при гидротермальной обработке подкисленных растворов мы не наблюдали. Увеличение концентрации перманганата калия в исходном растворе приводит к некоторому увеличению выхода  $\text{MnO}_2$  при проведении синтеза при относительно высоких температурах (170 и 220°C).

Фазовый состав продукта, полученного гидротермальной обработкой подкисленного раствора  $\text{KMnO}_4$  при 120°C, отвечает  $\alpha\text{-MnO}_2$  (PDF2 #44-0141), при этом размер областей когерентного рассеяния составляет 26 и 20 нм для рефлексов 110 и 200 соответственно. Увеличение температуры гидротермальной обработки до 170°C дополнительно приводит к формированию  $\beta\text{-MnO}_2$  (PDF2 #24-0735), при этом размер областей когерентного рассеяния  $\alpha\text{-MnO}_2$  закономерно возрастает до 33 и 23 нм для рефлексов 110 и 200 соответственно.

В свою очередь, в результате гидротермальной обработки при 220°C происходит формирование практически однофазного  $\beta\text{-MnO}_2$ , пиролюзита, рефлексы примесной фазы  $\alpha\text{-MnO}_2$  имеют крайне малую интенсивность. Формирование  $\beta\text{-MnO}_2$  в ходе гидротермальной обработки подкисленных растворов перманганата калия является достаточно необычным результатом, если принять во внимание известный анализ маршрутов кристаллизации диоксида марганца в аналогичной системе, выполненный Ченом с соавт. [38]. Согласно результатам *in situ* и *ex situ* рентгеновской дифракции [38], формирование  $\beta\text{-MnO}_2$  наблюдалось только в результате гидротермальной обработки растворов марганцовой кислоты, полученных удалением ионов калия из растворов  $\text{KMnO}_4$  путем его пропускания через колонку, заполненную катионитом в Н-форме. Гидротермальная обработка растворов  $\text{KMnO}_4$ , содержащих эквивалентное количество калия и марганца, в зависимости от концентрации  $\text{KMnO}_4$ , приводила к формированию либо  $\delta\text{-MnO}_2$  (в области высоких концентраций  $\text{KMnO}_4$ ), либо  $\alpha\text{-MnO}_2$  (в области низких концентраций  $\text{KMnO}_4$ ). Отметим, что концентрации растворов  $\text{KMnO}_4$ , применявшиеся Ченом с соавт. [38], составляли 0.2–0.6 моль/л, тогда как в наших экспериментах — 0.026–0.163 моль/л.

С другой стороны, формирование  $\beta\text{-MnO}_2$  в выбранных нами условиях может происходить вследствие фазового превращения  $\alpha\text{-MnO}_2$  в  $\beta\text{-MnO}_2$ , происходящего при продолжительной гидротермальной обработке [39, 40]. Принято считать, что такое превращение реализуется по механизму растворения–кристаллизации, в результате чего формируется кристаллический диоксид марганца с наименьшим размером структурных каналов ( $1 \times 1$  в единицах октаэдров  $[\text{MnO}_6]$ ) [39, 40]. Ана-

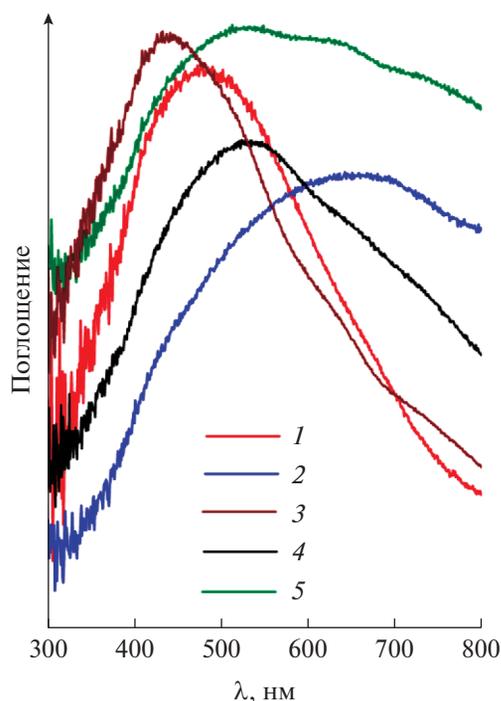


**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов  $MnO_2$ , полученных гидротермальной обработкой неподкисленных (а–в) и подкисленных растворов (г–е)  $KMnO_4$  при 120 (а, г); 170 (б, д); 220°C (в, е).

логичным образом реализуется и фазовое превращение  $\gamma$ - $MnO_2$  в  $\beta$ - $MnO_2$  [41, 42].

В то же время Чен с соавт. [35] не наблюдали образования  $\beta$ - $MnO_2$  в результате гидротермальной обработки подкисленного азотной кислотой водного раствора  $KMnO_4$  при 170°C в течение 4 сут. Продуктом такого синтеза являлся  $\delta$ - $MnO_2$  (вернее, гидратированный манганит калия) со

слоистой структурой, при этом превращение происходило количественно. В проведенных нами экспериментах наблюдали образование  $\delta$ - $MnO_2$  только при гидротермальной обработке неподкисленных растворов  $KMnO_4$ . Существенные различия в фазовом составе продуктов гидротермальной обработки, полученных Ченом с соавт. [35] и нами в настоящей работе, по-видимому, связаны с раз-



**Рис. 4.** Оптические спектры поглощения порошков диоксида марганца, полученных гидротермальной обработкой подкисленных (1, 2) и неподкисленных (3, 4, 5) водных растворов перманганата калия при 120 (1, 3); 170 (4); 220°C (2, 5). Фазовый состав порошков соответствует  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (1);  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (2); рентгеноаморфному  $\text{MnO}_2$  (3);  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  (4, 5).

личным стартовым значением pH реакционных смесей (3.5 и 1.3 соответственно). По завершении гидротермальной обработки растворов со стартовым pH 3.5 происходило существенное увеличение водородного показателя до 12–13 [35]. В нашем эксперименте, как было отмечено выше, значение pH изменялось незначительно (от 1.3 до 1.9).

Фазовый состав образцов диоксида марганца, полученных в ходе гидротермальной обработки в различных условиях, определен методом РФА, находится в удовлетворительном соответствии с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис. 2).

В спектрах КР всех образцов наблюдаются полосы при  $634\text{ см}^{-1}$ , отвечающие симметричным валентным колебаниям Mn–O в октаэдрах  $[\text{MnO}_6]$ , и при  $575\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям Mn–O в плоскости слоев [43, 44]. В спектрах КР образцов, отвечающих кристаллическому  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , дополнительно присутствуют полосы при  $183$  и  $389\text{ см}^{-1}$ , отвечающие трансляционным смещениям октаэдров  $[\text{MnO}_6]$  и деформационным колебаниям связей Mn–O соответственно. Положение указанных полос удовлетворительно соответствует литературным данным [44–46].

Фазовый состав образцов диоксида марганца, полученных гидротермальной обработкой водных растворов перманганата калия в различных условиях, косвенно подтверждается результатами их рентгеноспектрального микроанализа. Действительно, в составе  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , структура которого характеризуется наличием каналов наименьшего размера, мольное соотношение Mn/K равно нулю, для образца  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  значение данной величины составляет 0.12, а для образцов  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  мольное соотношение Mn/K варьирует в диапазоне 0.26–0.30.

Данные РЭМ, приведенные на рис. 3, для образцов, содержащих  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  и  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , также удовлетворительно согласуются с результатами РФА.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  кристаллизуется в виде нитевидных или игольчатых кристаллов длиной около 100–200 нм и толщиной около 18–28 нм.  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  кристаллизуется в виде крупных кристаллов размером 200–1000 нм, некоторые из которых имеют характерную огранку, образованную плоскостями (110), (100) и (101) [38].

Выше было отмечено, что порошки  $\text{MnO}_2$ , в зависимости от условий их синтеза, характеризовались различной окраской – черной или темно-коричневой. Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что вид спектров оптического поглощения порошков значительно различается, при этом фазовый состав порошков в значительной степени определяет их окраску. Темно-коричневая окраска характерна для порошков  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , а также рентгеноаморфного диоксида марганца. Порошки  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  и  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  обладают черной окраской. В целом полученные оптические спектры соответствуют литературным данным [47, 48]. Интересно, что оптические характеристики  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  зависят от условий его получения: порошки, синтезированные при более высокой температуре и характеризующиеся большим размером частиц, обладают более высоким светопоглощением в области больших длин волн.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние температуры и кислотности среды на фазовый состав твердофазных продуктов гидротермальной обработки водных растворов перманганата калия, не содержащих дополнительных восстановителей. Выявлены условия формирования однофазных порошков  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  и  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  с высоким выходом (от 50 до 100%).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10339) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функциониру-

ющего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parker D., Webb S.M., Verity R. et al.* // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2004. V. 32. P. 287.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213>
2. *Tretyakov Y.D.* // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. P. 831.  
<https://doi.org/10.1070/rc2004v073n09abeh000914>
3. *Manickam M., Singh P., Issa T.B. et al.* // *J. Power Sources.* 2004. V. 130. P. 254.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.018>
4. *Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M.* // *Catal. Today.* 1992. V. 12. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80046-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80046-P)
5. *Hu J., Odom T.W., Lieber C.M.* // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 435.  
<https://doi.org/10.1021/ar9700365>
6. *Ivanova A.G., Karasev L.V., Masalovich M.S. et al.* // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. P. 96.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659620010101>
7. *Post J.E.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1999. V. 96. P. 3447.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
8. *Thackeray M.M.* // *Prog. Solid State Chem.* 1997. V. 25. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)
9. *Luo K., Zhao S.X., Wang Y.F.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 6770.  
<https://doi.org/10.1039/c8nj00240a>
10. *Hill L.I., Verbaere A., Guyomard D.* // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 226.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00238-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00238-6)
11. *Li W.N., Yuan J., Shen X.F. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16. P. 1247.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200500504>
12. *Brekhovskikh M.N., Batygov S.K., Moiseeva L.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. P. 1157.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168518110031>
13. *Brekhovskikh M.N., Solodovnikov S.P., Moiseeva L.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. P. 710.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519070045>
14. *Sun W., Ding S., Zeng S. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 192. P. 124.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.104>
15. *Wang D., Liu L.M., Zhao S.J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 9075.  
<https://doi.org/10.1039/c3cp50392e>
16. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1335.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110044>
17. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1482.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120040>
18. *Song J., Li H., Li S. et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 3750.  
<https://doi.org/10.1039/c6nj04118c>
19. *Subramanian V., Zhu H., Wei B.* // *J. Power Sources.* 2006. V. 159. P. 361.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.012>
20. *Reddy R.N., Reddy R.G.* // *J. Power Sources.* 2003. V. 124. P. 330.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00600-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00600-1)
21. *Fedosova S.P.* // *Growth of Crystals.* 1975. V. 9. P. 62.
22. *Sharipov K.B., Yapyntsev A.D., Baranchikov A.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 139.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617020164>
23. *Byrappa K., Yoshimura M.* // *Handbook of Hydrothermal Technology.* Elsevier, 2013. P. 615.
24. *Komarneni S., Li Q., Stefansson K.M., Roy R.* // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. P. 3176.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1993.3176>
25. *Meskin P.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. et al.* // *Inorg. Mater.* 2004. V. 40. P. 1058.  
<https://doi.org/10.1023/b:inma.0000046468.73127.f5>
26. *Meskin P.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. et al.* // *Dokl. Chem.* 2003. V. 389. P. 62.  
<https://doi.org/10.1023/A:1022978107113>
27. *Meskin P.E., Gavrillov A.I., Maksimov V.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. P. 1648.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023607110022>
28. *Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shapov A.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 150.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610020026>
29. *Korotkov R.F., Baranchikov A.E., Boytsova O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. P. 129.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020091>
30. *Pan H., Chen X., Sanz O. et al.* // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. P. 940.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63339-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63339-5)
31. *Korotkov R.F., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Ivanov V.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1299.  
<https://doi.org/10.1134/s0036023615110108>
32. *Birgisson S., Saha D., Iversen B.B.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 827.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01304>
33. *Zhang X., Li B., Liu C. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 2696.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.025>
34. *Parsons R.* // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1967. V. 13. P. 471.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7)
35. *Cao H., Wei B., Yu B. et al.* // *ICAFPM 2009 – Proc. 2009 Int. Conf. Adv. Fibers Polym. Mater.* 2009. V. 2. P. 1302.  
<https://doi.org/10.1002/chin.200523238>
36. *Tang N., Tian X., Yang C. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. P. 2062.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.012>
37. *Xu N., Liu Z.H., Ma X. et al.* // *J. Nanoparticle Res.* 2009. V. 11. P. 1107.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-008-9517-6>
38. *Chen B.R., Sun W., Kitchaev D.A. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 2553.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04917-y>

39. Zhang X., Yang W., Yang J., Evans D.G. // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. P. 716.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.113>
40. Zhang X., Yu P., Wang D., Ma Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. P. 898.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1893>
41. Gao T., Fjellvåg H., Norby P. // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 055610.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055610>
42. Kao W.-H. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 136. P. 13.  
<https://doi.org/10.1149/1.2096574>
43. Julien C., Massot M., Baddour-Hadjean R. et al. // *Solid State Ionics*. 2003. V. 159. P. 345.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3)
44. Julien C., Massot M., Poinsignon C. // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2003. V. 60. P. 689.  
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(03)00279-8)
45. Gao T., Fjellvåg H., Norby P. // *Anal. Chim. Acta*. 2009. V. 648. P. 235.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.059>
46. Buciuman F., Patcas F., Craciun R., Zahn D.R.T. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 185.  
<https://doi.org/10.1039/a807821a>
47. Li W., Cui X., Zeng R. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8987.  
<https://doi.org/10.1038/srep08987>
48. Toufiq A.M., Wang F., Javed Q. U.A. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. P. 2948.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7408>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65-36'175

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО  
ПЕРОВСКИТА  $\text{MAPbI}_3$  ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  $\text{PbI}_2$   
С РЕАКЦИОННЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

© 2021 г. Н. Н. Удалова<sup>а</sup>, А. С. Тутанцев<sup>а</sup>, С. А. Фатеев<sup>а</sup>, Е. А. Жаренова<sup>а</sup>, Н. А. Белич<sup>а</sup>,  
Е. М. Немыгина<sup>а</sup>, А. В. Рябова<sup>б</sup>, Е. А. Гудилин<sup>а, в</sup>, А. Б. Тарасов<sup>а, в, \*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>в</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: Alexey.bor.tarasov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 30.05.2020 г.

Исследованы стадии формирования органо-неорганического галогенидного перовскита  $\text{MAPbI}_3$  из реакционных полииодидных расплавов метиламмония при взаимодействии с пластинчатыми кристаллами  $\text{PbI}_2$  при комнатной температуре. Установлено, что основным механизмом кристаллизации перовскита в указанных условиях является локальное растворение свинецсодержащего предшественника и кристаллизация гомогенно формирующихся зародышей. Содержание иода в реакционной смеси выступает в качестве важнейшего параметра контроля скорости и глубины протекания конверсии  $\text{PbI}_2$ , что может быть использовано для разработки новых подходов к получению светопоглощающих слоев солнечных батарей с управляемой морфологией покрытия.

**Ключевые слова:** органо-неорганические свинец-галогенидные перовскиты, полииодидные расплавы, механизм кристаллизации, конверсия, перовскитные солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X21020203

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма актуальными являются разработки тонкопленочных солнечных элементов нового поколения с использованием гибридных органо-неорганических перовскитоподобных соединений на основе сложных галогенидов свинца. Указанные соединения имеют состав  $\text{ABX}_3$ , где  $\text{A}^+$  – органический или неорганический однозарядный катион (метиламмоний –  $\text{MA}^+$  и др.),  $\text{B}^{2+}$  – катион металла (чаще всего  $\text{Pb}^{2+}$ ),  $\text{X}^-$  – галогенид-анион ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) [1], а солнечные элементы на их основе характеризуются потенциально более низкой стоимостью и простотой производства по сравнению с доминирующими сегодня на рынке кремниевыми солнечными элементами [2]. При этом перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) демонстрируют высокие КПД (до 25.2% [3]), величины которых существенно превышают КПД органических (17.4%) и сенсibilизированных красителем “ячеек Гретцеля” (12.3%) [4]. Это связано с уникальными свойствами перовскитного светопоглощающего материала [5], а именно: с

высокой оптической плотностью ( $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$  [6]), оптимальной шириной запрещенной зоны и возможностью ее варьирования в широких пределах [7], большой длиной свободного пробега носителей заряда (от 100 нм [8] до 1 мкм [9]) и высокой толерантностью материала к дефектам [10], что позволяет достичь больших значений плотности тока и напряжения, генерируемых ПСЭ.

Известно большое количество методов синтеза органо-неорганических свинец-галогенидных перовскитов, среди которых доминируют растворные технологии благодаря своей простоте, низкой стоимости и масштабируемости [11, 12]. Однако серьезным препятствием к масштабному технологическому нанесению тонких пленок перовскита растворным методом из стандартных апротонных растворителей (диметилсульфоксида и диметилформамида) является формирование разнообразных кристаллосольватов с молекулами растворителя [13, 14], которые зачастую ведут к ухудшению морфологии и качества пленок перовскитов [15, 16]. Двухстадийные методы синтеза, основанные на нанесении тонкой пленки сви-

не содержащего соединения (чаще всего  $PbI_2$ , но также используются  $Pb$ ,  $PbO$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$  и др.) и ее последующей конверсии молекулами иодида метиламмония (МАИ) в перовскит  $MAPbI_3$ , позволяют избежать побочного процесса образования кристаллосольватов, но требуют точного контроля скорости и полноты протекания реакции:  $MAI + PbI_2 \rightarrow MAPbI_3$  [17]. Конверсию иодида свинца можно проводить как в газовой фазе методом вакуумного термического напыления МАИ, так и в растворе МАИ в подходящем растворителе, например в изопропанол. В первом случае конверсия осложнена неравномерным распределением паров МАИ в вакуумной камере и частичным разложением органического галогенида [18]. Растворная конверсия  $PbI_2$  является более простым методом, реализуемым в любых лабораторных условиях. В данном случае скорость и глубина протекания конверсии зависят от начальных условий – концентрации МАИ, температуры, химической природы прекурсора свинца, а также времени взаимодействия [17]. Зачастую неоптимальные условия конверсии приводят к образованию в финальных пленках примесных фаз МАИ или  $PbI_2$  [19] и дефектам упаковки [20], что ухудшает функциональные свойства светопоглощающего материала, и данный метод практически неприменим для получения крупнокристаллических и монокристаллических пленок перовскита [21].

В последнее время получает развитие принципиально новый подход к синтезу органо-неорганических перовскитов, основанный на конверсии свинецсодержащих соединений реакционными полииодидными расплавами (РПР) метиламмония  $MAI_x$  и/или формамидиния  $FAI_x$  [22]. Конверсия металлического свинца (или солей свинца) полииодидным расплавом  $MAI_3$  не требует использования растворителей и протекает без побочных процессов согласно реакции:  $Pb + MAI_3 \rightarrow MAPbI_3$ . При этом скорость данного процесса в несколько раз превышает аналогичную скорость конверсии свинца раствором МАИ в изопропанол [23], а размер кристаллов перовскита достигает нескольких микрометров [22]. Данным методом удалось получить ПСЭ с КПД более 17% [24], а также перовскитный модуль площадью 100 см<sup>2</sup> [25]. Реакционные полииодидные расплавы и их растворы позволяют также получать текстурированные тонкие пленки перовскита методом графоэпитаксии в замкнутом пространстве [26], что открывает путь к разработкам методики роста монокристаллических пленок органо-неорганического перовскита с улучшенными функциональными характеристиками.

Для практического внедрения указанных методов получения органо-неорганических перовскитов с использованием РПР и их масштабирования необходимо понимание механизма кристалли-

зации перовскита из полииодидных расплавов. Использование в качестве модельного объекта (предшественника) пластинчатых кристаллов иодида свинца с преимущественной ориентацией  $\langle 001 \rangle$  позволяет проводить анализ процесса конверсии  $PbI_2$  в условиях минимального количества дефектов и микронапряжений в прекурсоре, а также с максимально близкими значениями свободной энергии поверхности монокристаллических пластинок  $PbI_2$  в ансамбле. Аналогичное исследование механизма конверсии монокристаллических пластинок  $PbI_2$  при использовании растворов МАИ в изопропанол, а также паров МАИ в вакууме было проведено в [23]. Авторы этой работы выявили различия в процессах конверсии  $PbI_2$ . В растворе наблюдается преимущественно ориентированный рост  $MAPbI_3$  в направлении  $\langle 202 \rangle$  через эволюцию плоскости  $(001)$  иодида свинца; в газовой фазе, напротив, не наблюдается выраженной ориентации кристаллов  $MAPbI_3$ , что авторы [23] связывают с избыточной кинетической энергией ионов  $MA^+$  и  $I^-$  в условиях газофазной конверсии.

В настоящей работе проведен анализ процесса конверсии монокристаллических пластинок  $PbI_2$  реакционным полииодидным расплавом  $MAI_x$  разной стехиометрии при комнатной температуре, а также рассмотрено влияние разбавления РПР на характер, скорость и глубину протекания конверсии иодида свинца в органо-неорганический перовскит.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез пластинчатых кристаллов  $PbI_2$**  проводили путем контролируемого охлаждения пересыщенного водного раствора  $PbI_2$  на предварительно очищенных стеклянных подложках. Виалу с раствором и подложкой нагревали до 90°C, после чего охлаждали до комнатной температуры для протекания кристаллизации. Для предотвращения образования  $PbI(OH)$  раствор подкисляли уксусной кислотой до  $pH < 4$ . В результате на подложках формировался ансамбль пластинок  $PbI_2$  размером от 10 до 50 мкм и толщиной  $< 1$  мкм. После этапа кристаллизации подложку промывали изопропанолом (ИПС) и сушили в токе инертного газа.

**Конверсия пластинок  $PbI_2$  полииодидным расплавом или раствором РПР в ИПС.** Реакционный полииодидный расплав  $MAI_x$  ( $x = 3, 5, 6, 6.5, 7$ ) готовили путем смешивания порошков иодида метиламмония (МАИ) и кристаллического иода ( $I_2$ ) в необходимых пропорциях в стеклянных виалах при комнатной температуре. Для гомогенизации смеси расплав непрерывно перемешивали на маг-

нитной мешалке в течение нескольких часов. Для этих целей применяли также ультразвуковую ванну.

В ряде случаев использовали раствор РПР в ИПС. Для этого брали предварительно осушенный молекулярными ситами изопропанол. Количество ИПС рассчитывали относительно массы МАИ: 5 и 10 мг/мл (0.029 и 0.059 моль/л соответственно). Для исследования структуры расплава в зависимости от концентрации ИПС в РПР методом спектроскопии КР использовали добавки спирта для достижения концентрации РПР от 0.07 до 7.3 моль/л.

Конверсию пластинок  $PbI_2$  проводили в открытой и закрытой конфигурации. В первом случае расплав или смесь РПР-ИПС накапывали на подложку с пластинками  $PbI_2$ , по истечении заданного времени взаимодействия подложку промывали большим количеством охлажденного безводного изопропанола. В случае закрытой системы каплю РПР прижимали сверху предметным стеклом, ограничивая тем самым испарение иода и сопутствующее изменение стехиометрии МАИ- $I_2$  в ходе конверсии.

**Методы исследования.** Фазовый состав порошкообразных образцов анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) в геометрии Брегга-Брентано ( $CuK_\alpha$ -излучение). Анализ морфологии проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Supra 40 (Германия), оснащенного энергодисперсионным детектором X-max 80 (Oxford) для исследования образцов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Люминесцентное картирование проводили с использованием лазерного сканирующего конфокального микроскопа LSM-710 (Carl Zeiss Microscopy, Германия). Возбуждение люминесценции осуществляли лазером с длиной волны 458 нм. Для получения двухцветных изображений люминесценцию регистрировали в диапазонах 470–590 нм (зеленый канал) и 620–760 нм (красный канал). Анализ структуры РПР и его смеси с ИПС проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Renishaw InVia (Англия) при использовании лазерного излучения 514.5 или 633 нм и длиннофокусного 50-кратного объектива. Мощность лазера составляла 10% от максимальной, время накопления сигнала в каждой точке 30 с.

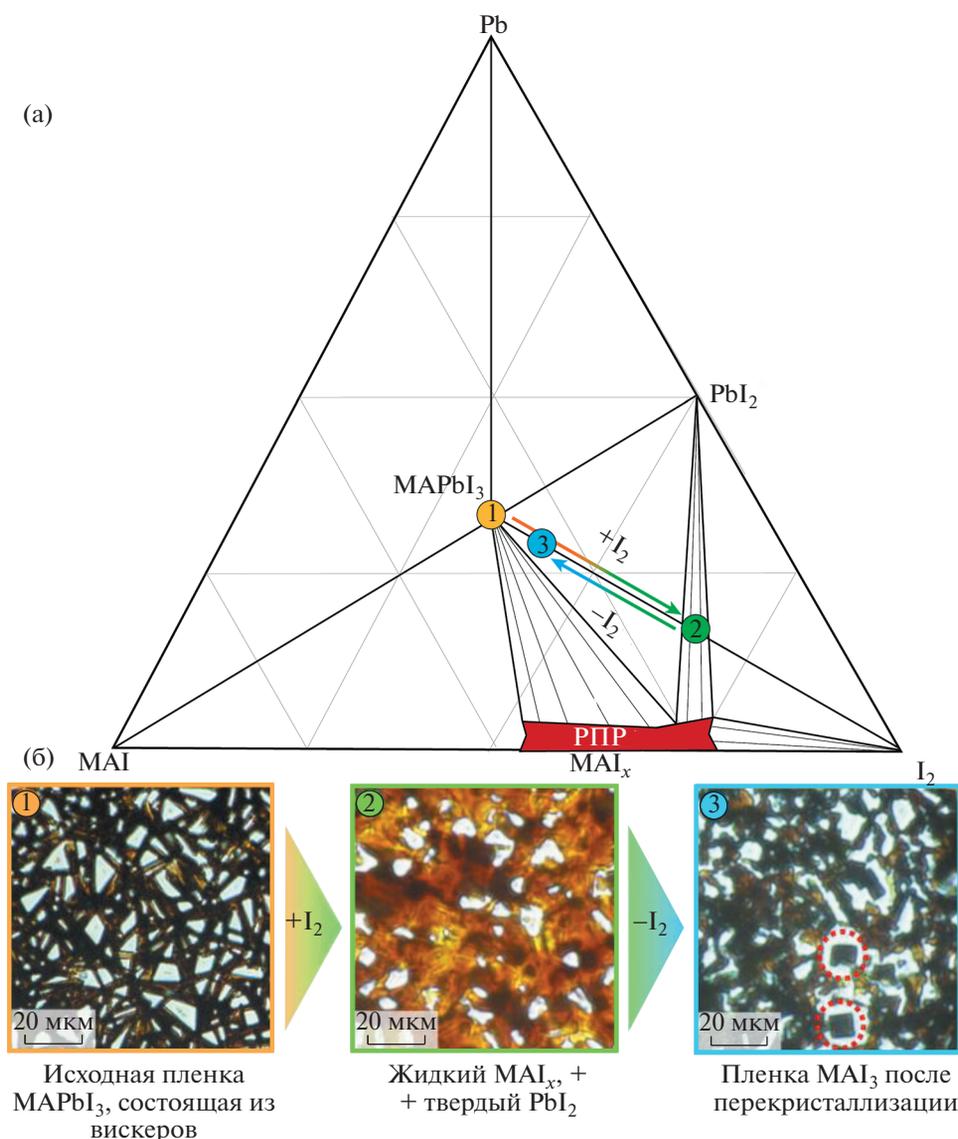
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрена модельная система на основе органо-неорганического перовскита  $MAPbI_3$ , где фаза  $PbI_2$  является основной фазой-предшественником в процессе кристаллизации перовскита разными методами (газофазный синтез, конверсия  $Pb$  раствором МАИ

и др.). Согласно ранее опубликованному изотермическому сечению трехкомпонентной фазовой диаграммы  $Pb-MAI-I_2$  при комнатной температуре [22], смешение перовскита с иодом приводит к смещению фигуративной точки состава в сторону двух- и трехфазных полей, для которых кристаллический  $PbI_2$  и жидкий полииодидный расплав  $MAI_x$  являются равновесными фазами (рис. 1а). При этом происходит перекристаллизация органо-неорганического перовскита [27], что хорошо видно на микрофотографиях (рис. 1б) по образованию кубических кристаллов перовскита размером ~10 мкм из исходной пленки, состоящей преимущественно из нитевидных кристаллов. Как видно из фазовой диаграммы, добавление в систему достаточного количества иода (точка 2 на диаграмме) позволяет перейти в область равновесия между твердым  $PbI_2$  и жидким РПР состава ~ $MAI_7$ . Использование данной смеси в качестве исходной при синтезе  $MAPbI_3$  позволяет избавиться от исходной примеси перовскитной фазы, а также ввести дополнительный параметр (количество иода в системе), влияющий на скорость и глубину протекания конверсии иодида свинца в ходе постепенного изменения стехиометрии  $MAI_x$ . В сравнении со стандартным подходом к конверсии  $PbI_2$  раствором МАИ в ИПС наличие дополнительного параметра для контроля конверсии иодида свинца полииодидным расплавом является несомненным преимуществом с точки зрения оптимизации методик синтеза материалов на основе гибридного перовскита.

Процесс удаления иода из РПР, находящегося в контакте с  $PbI_2$ , происходит самопроизвольно при комнатной температуре в условиях открытой системы. Эффективным способом удаления иода является также селективная экстракция неполярным растворителем (тетрахлористым углеродом, гептаном и др.). Во всех случаях после полного удаления избытка иода, что соответствует движению от точки 2 до точки 1 на сечении фазовой диаграммы (рис. 1а), образуется однофазный перовскит  $MAPbI_3$  без примесей  $PbI_2$  или МАИ (рис. 2).

Результаты взаимодействия РПР с  $PbI_2$  и другими соединениями свинца напрямую зависят от содержания иода в расплаве согласно равновесной реакции  $PbI_2 + MAI_x \rightleftharpoons MAPbI_3 + (x-1)I_2$ . На рис. 3 приведены сравнительные РЭМ-микрофотографии пластинок  $PbI_2$  после выдержки в течение 30 с в РПР с разным содержанием иода. Эксперимент проводили в закрытой системе без самопроизвольного испарения иода. Согласно полученным данным, полная конверсия  $PbI_2$  в перовскит протекает только при взаимодействии с РПР в диапазоне составов  $MAI_5-MAI_3$ . В пользу этого свидетельствуют кубическая форма кристаллов и соотношение  $I : Pb = 2.97$ , соответствующее

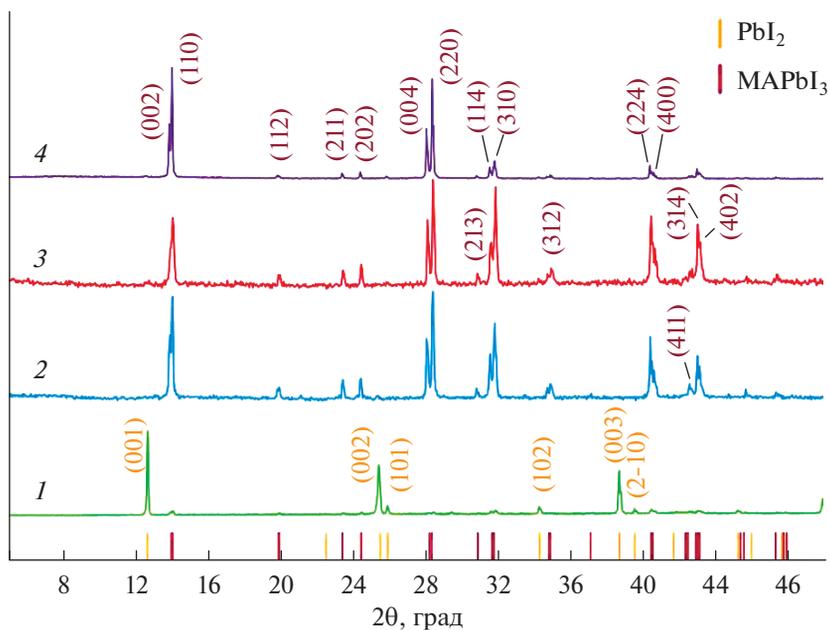


**Рис. 1.** Изотермическое сечение (298 К) трехкомпонентной фазовой диаграммы Pb–MAI–I<sub>2</sub> (а); оптические микрофотографии пленки перовскита MAPbI<sub>3</sub> до (1), во время (2) и после (3) воздействия парами иода (б). Все три стадии обозначены на сечении фазовой диаграммы соответствующими точками.

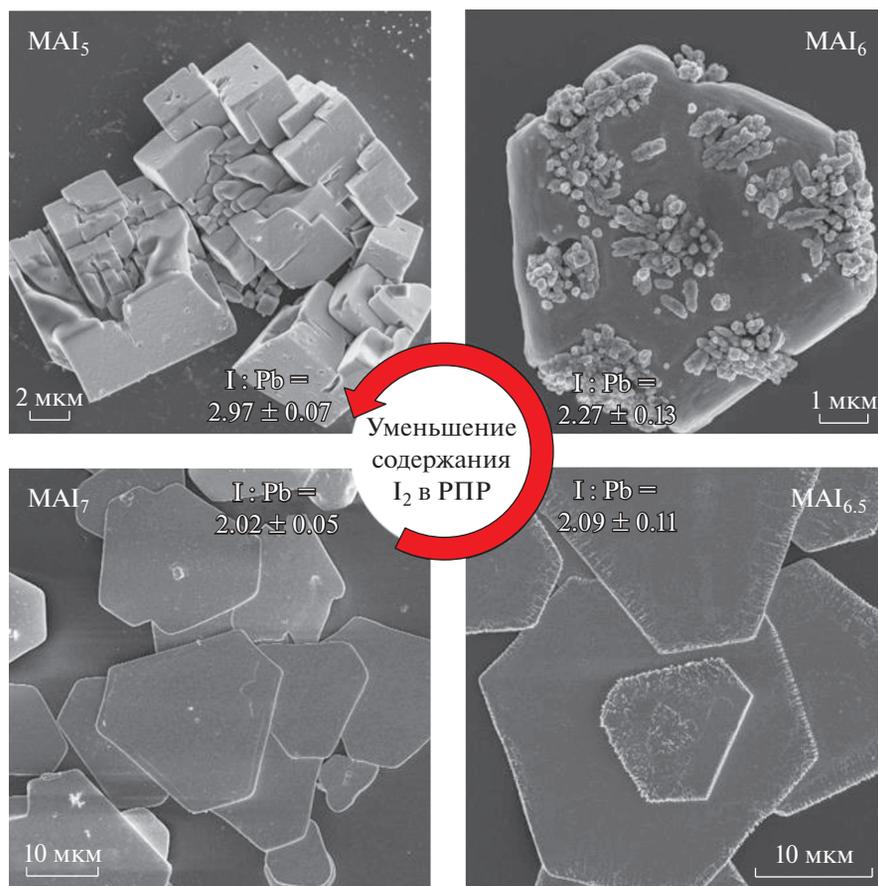
ющее стехиометрии MAPbI<sub>3</sub>, по данным РСМА. Увеличение содержания иода в РПП до MAI<sub>6</sub> приводит к сдвигу равновесия в сторону реагентов, в результате чего конверсия иодида свинца протекает частично с локальным образованием зародышей перовскита (соотношение I : Pb = 2.27). Дальнейшее увеличение содержания иода полностью останавливает конверсию PbI<sub>2</sub>, сохраняя гексагональную форму частиц и соответствующее соотношение I : Pb ≈ 2. На микрофотографии пластин после MAI<sub>6,5</sub> видны следы частичного растворения PbI<sub>2</sub> преимущественно по краям частиц. По проведенным оценкам, растворимость свинца и его продуктов (PbI<sub>2</sub>, MAPbI<sub>3</sub>) в РПП при комнатной температуре составляет ~0.5 мол. %

(~0.04 моль/л свинца в MAI<sub>7</sub> и 0.035 моль/л свинца в MAI<sub>3</sub>).

Описанную выше зависимость скорости и глубины протекания конверсии PbI<sub>2</sub> в перовскит от содержания иода в РПП можно объяснить высоким энтропийным вкладом жидкой фазы в свободную энергию системы при малой энергии формирования перовскитной фазы, находящейся в равновесии с расплавом. При этом переход катионов метиламмония из фазы перовскита в расплав необходим для стабилизации полииодидного расплава. Обогащение РПП иодом усиливает этот процесс. Рассматриваемую ситуацию можно представить как “разбавление” MAI в РПП, где роль “растворителя” играет I<sub>2</sub>, формирующий



**Рис. 2.** Дифрактограммы твердой фазы до испарения иода (1) (соответствует точке 2 на сечении фазовой диаграммы рис. 1) и после удаления иода при 25°C (2), при 100°C (3) и путем экстракции иода в неполярный растворитель  $CCl_4$  (4). В скобках на рисунке приведены индексы Миллера для тетрагональной структуры перовскита (бордовый цвет) и гексагональной структуры  $PbI_2$  (оранжевый цвет).



**Рис. 3.** Микрофотографии образцов  $PbI_2$  после выдержки в течение 30 с в РПП разного состава в закрытой системе. Соотношение I : Pb, определенное методом РСМА, указано для каждого образца.

Таблица 1. Уравнения ключевых химических равновесий

Равновесие	Среда	Константа
$\text{PbI}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	Изопропанол	$\text{ПР}^{(\text{ипс})}$
$\text{Pb}^{2+} + (2+x)\text{I}^- \leftrightarrow [\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$	Раствор $\text{I}^-$ в изопропаноле/РПР	$K^{(\text{ипс})}/K^{(\text{РПР})}$
$\text{PbI}_2 + x\text{I}^- \leftrightarrow [\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$	Раствор $\text{I}^-$ в изопропаноле/РПР	$K = K/\text{ПР}$
$[\text{I}_3]^- \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{I}^-$	Раствор РПР в изопропаноле/РПР	$K_{\text{diss}}^{(\text{ипс})}, K_{\text{diss}}^{(\text{РПР})}$

пространственную сетку благодаря слабым водородным связям  $\text{NH}\cdots\text{I}$  и галоген-галогенным связям внутри полииодид-анионов [28]. В сравнении с высоким энтропийным вкладом в формирование РПР энергии образования решетки перовскита ( $\Delta_r G^0 = -10.2$  кДж/моль для реакции  $\text{PbI}_2 + \text{MAI} = \text{MAPbI}_3$  [29, 30]) оказывается недостаточно для ее энергетической стабилизации катионом метиламмония в рассматриваемых условиях присутствия избытка иода. Из-за низкой энергии образования фазы перовскита данный класс органо-неорганических свинец-галогенидных соединений подвержен необратимой деградации в сравнительно мягких условиях (повышенная температура от  $150^\circ\text{C}$  [31], относительная влажность  $>55\%$  [32], солнечное излучение [33] и др.) [34, 35].

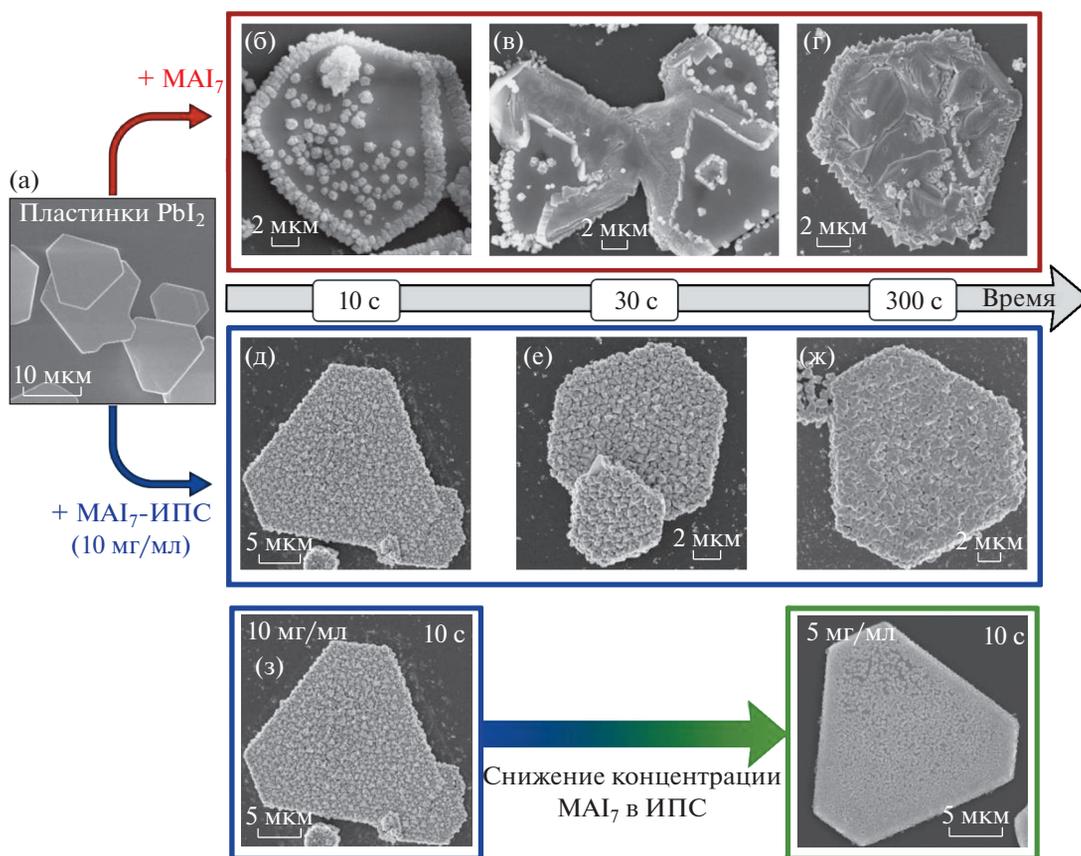
Для определения основных стадий кристаллизации органо-неорганического перовскита в условиях постепенного изменения стехиометрии  $\text{MAI}_x$  в ходе удаления иода на пластинки  $\text{PbI}_2$  воздействовали полииодидным расплавом  $\text{MAI}_7$  в условиях открытой системы. В этом случае равновесие реакции  $\text{PbI}_2 + \text{MAI}_x \rightleftharpoons \text{MAPbI}_3 + (x-1)/2\text{I}_2 \uparrow$  постепенно сдвигается в сторону ее продуктов. Выбор данного состава РПР обусловлен отсутствием в начальных равновесных условиях примеси перовскита. На рис. 4б–4г представлены микрофотографии частиц  $\text{PbI}_2$  на разных стадиях конверсии расплавом в течение 10, 30 и 300 с. После 10 с взаимодействия с РПР наблюдается большое количество зародышей перовскита, основная масса которых расположена по ребрам пластин иодида свинца, что, вероятнее всего, связано с избытком поверхностной энергии ребер, обеспечивающих расплав ионами свинца за счет их более интенсивного растворения, чем на гладкой поверхности. С увеличением времени конверсии дальнейшая кристаллизация перовскита происходит преимущественно на разупорядоченных зародышах с наложением их ориентации, а также на ростовых дефектах кристалла (рис. 4в). Методом люминесцентного картирования доказана принадлежность зародышей на поверхности частиц  $\text{PbI}_2$  к фазе  $\text{MAPbI}_3$ , обладающей максимумом люминесценции при 760 нм, в отличие от пика люминесценции при 520 нм у  $\text{PbI}_2$  (красный и зеленый

каналы на рис. 5 соответственно). Из данных РСМА и люминесцентного картирования следует, что пластины иодида свинца полностью конвертируются в перовскит за 5 мин, что в разы быстрее по сравнению с временем полной конверсии аналогичных монокристаллических пластин растворами  $\text{MAI}$  в ИПС [23].

При многократном разбавлении РПР изопрпанолом наблюдается значительное возрастание количества центров кристаллизации перовскита, которые равномерно покрывают всю поверхность пластин иодида свинца (рис. 4д–4ж). С увеличением времени конверсии морфология частиц практически не меняется, а размер кристаллов перовскита не превышает 1 мкм. Это объясняется сильным снижением растворимости иодида свинца в смеси РПР с изопрпанолом и, как следствие, более интенсивным зародышеобразованием перовскита вблизи точки насыщения раствора. Еще более сильное разбавление РПР приводит к менее активному зародышеобразованию, что видно по сравнительным микрофотографиям пластин на начальном этапе конверсии  $\text{PbI}_2$  растворами РПР в ИПС с концентрацией  $\text{MAI}$  10 и 5 мг/мл (рис. 4з).

Количественную оценку равновесия растворения–кристаллизации  $\text{PbI}_2$  как в РПР, так и в разбавленных растворах РПР в изопрпаноле можно провести с помощью модели химического равновесия, учитывающего собственную растворимость  $\text{PbI}_2$  в изопрпаноле, которое можно охарактеризовать произведением растворимости (ПР), константами комплексообразования иодоплюмбатных комплексов ( $K$ ) и константой диссоциации трииодид-ионов в данной среде ( $K_{\text{diss}}$ ). Уравнения ключевых химических равновесий для данной системы приведены в табл. 1.

Константа диссоциации  $[\text{I}_3^-]$  в ИПС известна из литературных данных ( $K_{\text{diss}}^{(\text{ипс})} = 10^{-4.65}$ ) [36], численные значения других констант можно оценить по известным данным. Так, величину ПР иодида свинца в изопрпаноле и константу реакции (3) можно найти исходя из зависимости растворимости  $\text{PbI}_2$  от концентрации  $\text{MAI}$  в ИПС, приведенной в работе [37] (рис. 6а). Поскольку концентрация ионов свинца в различных формах и концен-



**Рис. 4.** РЭМ-микрофотографии пластинок  $\text{PbI}_2$  до конверсии (а) и на разных стадиях конверсии расплавом  $\text{MAI}_7$  (б–г) и смесью расплава  $\text{MAI}_7$  с изопропанолом (д–ж). Сравнение морфологии частиц на начальной стадии конверсии в течение 10 с в зависимости от концентрации  $\text{MAI}_7$  в ИПС (з).

трация иодид-иона в растворе отличаются почти на 4 порядка, величину растворимости  $\text{PbI}_2$  в чистом изопропаноле можно считать близкой к  $10^{-5}$  моль/л, что позволяет оценить его ПР как  $6.4 \times 10^{-14}$ .

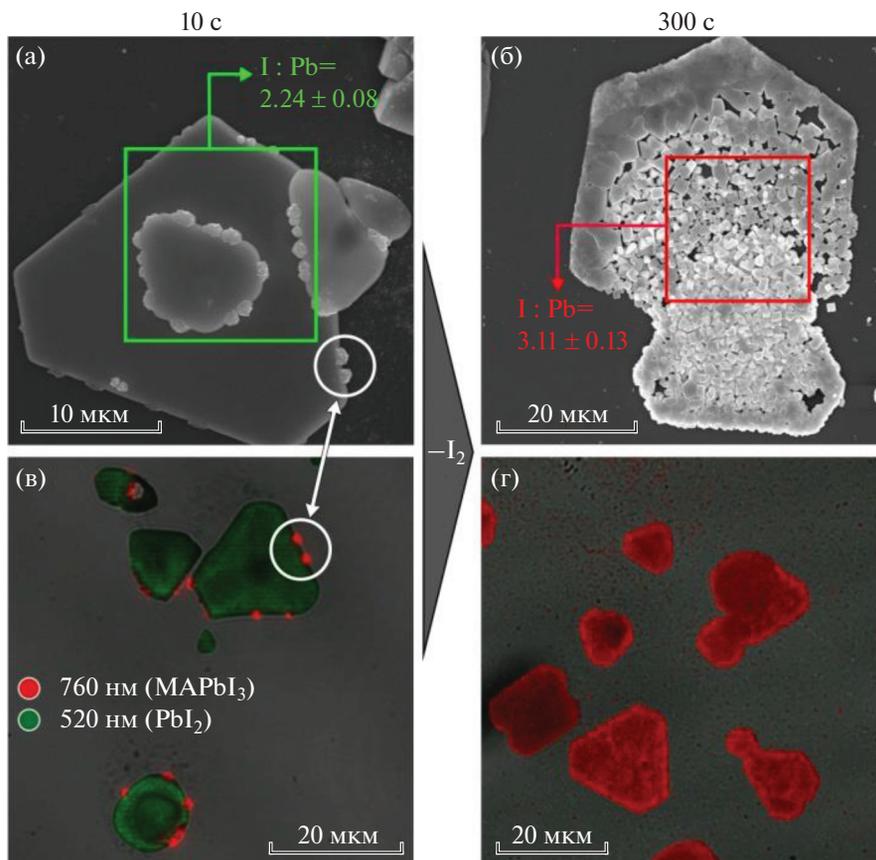
Даже не располагая достоверной информацией о доминирующих формах иодоплюмбчатых комплексов в избыточных по иодид-анионам растворах  $\text{PbI}_2$  в изопропанол, можно тем не менее провести расчет условной константы  $K'(x)$ , отражающей отношение реальной константы комплексообразования (2) и ПР. Наилучшая аппроксимация экспериментальных значений растворимости выполняется при  $x = 1.5$  ( $K' = 2.8 \times 10^{-4}$ ), откуда можно оценить среднюю константу устойчивости комплексов  $[\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$  в растворе изопропанола:

$K_{(x=1.5)}^{(\text{ипс})} = 7 \times 10^{10}$ . Следует отметить, что при близких целочисленных значениях  $x$  (1, 2) не удается корректно описать зависимость растворимости  $\text{PbI}_2$ , что свидетельствует о наличии в реальном растворе смеси комплексов  $[\text{PbI}_3]^-$  и  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ .

Таким образом, зная значения ПР<sup>(ипс)</sup> и  $K'$ , можно найти общую концентрацию ионов свин-

ца в смеси  $\text{MAI}_7$ -ИПС в зависимости от концентрации  $\text{MAI}_7$  (рис. 6б). Примечательно, что данная зависимость имеет минимум в области  $C_{\text{MAI}_7} \sim 1.3$  моль/л, что связано с преимущественным вкладом эффекта общего иона в снижение растворимости  $\text{PbI}_2$  при недостаточном уровне комплексообразования. Дальнейший рост концентрации  $\text{I}^-$  в растворе РПР смещает равновесие в сторону образования комплексов  $[\text{PbI}_{2+x}]^{x-}$ , увеличивая растворимость свинца в общей сложности на пять порядков (до 0.04 моль/л) для чистого  $\text{MAI}_7$ . При использовании в экспериментах по конверсии пластинок  $\text{PbI}_2$  в растворе концентраций  $\text{MAI}_7$  5 и 10 мг/мл расчетная общая концентрация ионов свинца в растворе  $< 10^{-5}$  моль/л.

Такое существенное различие можно объяснить более высокой концентрацией свободных ионов  $\text{I}^-$  в расплаве  $\text{MAI}_7$ . Образование свободного  $\text{I}^-$  в расплаве происходит вследствие очень высокой константы диссоциации  $[\text{I}_3^-]$  ионов в реакционных расплавах полииодидов. Значение  $K_{\text{diss}}^{(\text{ППР})}$  для расплавов состава  $\text{MAI}_3$  было оценено



**Рис. 5.** РЭМ-микрофотографии (а, б) и изображения с конфокального люминесцентного микроскопа (в, г) частиц  $\text{PbI}_2$  после 10 и 300 с конверсии расплавом  $\text{MAI}_7$ . Выделенные цветом рамки указывают на области регистрации сигнала РСМА с соответствующими значениями соотношения I : Pb для каждого образца. Окрашивание люминесцентных карт проведено по двум диапазонам: 470–590 нм (зеленый канал, соответствует пику люминесценции  $\text{PbI}_2$ ) и 620–760 нм (красный канал, соответствует пику люминесценции  $\text{MAPbI}_3$ ).

по данным спектроскопии КР и составляет  $\sim 0.7$  (для сравнения  $K_{\text{diss}}^{\text{(ион)}} = 10^{-4.65}$ ). Тенденцию к стабилизации трийодид-ионов иллюстрирует серия спектров КР, снятых для различных разбавлений расплава  $\text{MAI}_3$  изопропанолом, где наблюдается существенный рост интенсивности симметричного колебания  $[\text{I}_3^-]$  на  $114 \text{ см}^{-1}$  при увеличении доли ИПС (рис. 7).

Приведенные расчеты подтверждают критическую роль разбавления РПР в снижении растворимости свинца, и как следствие, в изменении характера протекания конверсии  $\text{PbI}_2$  и кристаллизации фазы  $\text{MAPbI}_3$ . При этом основным механизмом конверсии иодида свинца можно считать растворение–кристаллизацию, что подтверждается хаотичным расположением зародышей перовскита на поверхности пластин  $\text{PbI}_2$  и отсутствием преимущественной ориентации кристаллитов перовскита (рис. 4б–4г).

Однако в некоторых условиях конверсии  $\text{PbI}_2$  полийодидным расплавом наблюдается локаль-

ный ориентированный рост вытянутых кристаллов перовскита с тетрагонально-призматическими-пинакоидальными габитусами, как видно на микрофотографиях на рис. 8а. В данном случае конверсию проводили в закрытой системе в расплаве  $\text{MAI}_6$ , в котором, как было показано выше, скорость и глубина протекания реакции с  $\text{PbI}_2$  замедлена избытком иода. Согласно микрофотографиям, все кристаллы перовскита выходят от поверхности пластины под углом, отличным от  $90^\circ$ . По контрасту на детекторе обратнорассеянных электронов (ESB) каждый кристаллит темнее лежащей ниже пластины иодида свинца, что указывает на наличие более тяжелых атомов в их составе. В случае соединений  $\text{PbI}_2$  и  $\text{MAPbI}_3$  большее содержание иода в структуре и создает контраст на изображении.

Параметры кристаллических решеток  $\text{PbI}_2$  и  $\text{MAPbI}_3$  существенно отличаются, что делает невозможным эпитаксиальный механизм роста перовскита на плоскости (001) иодида свинца. Однако возможным объяснением локального ори-

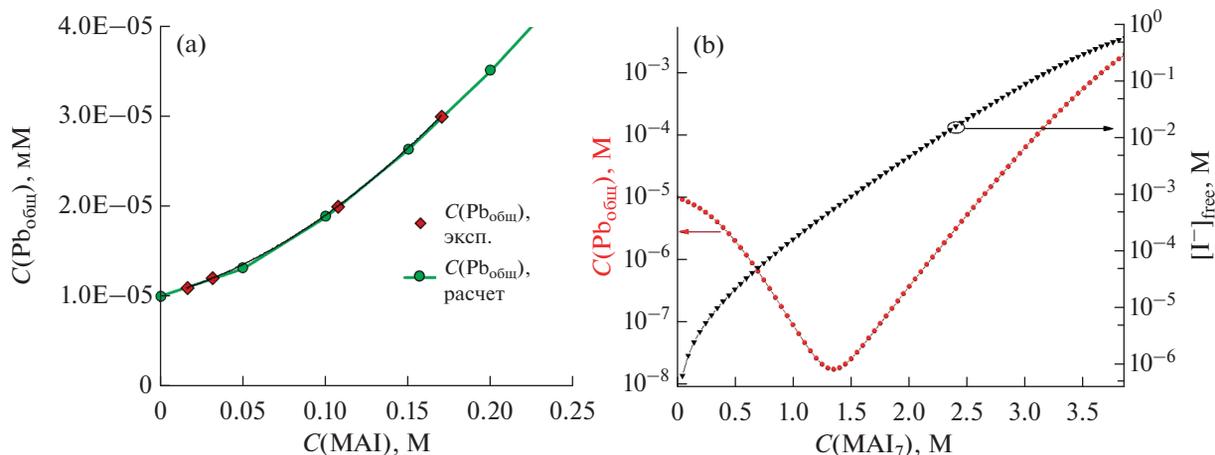


Рис. 6. Зависимость общей концентрации ионов свинца в растворе от концентрации иодида метиламмония (MAI) в изопропанолe (а) и зависимости расчетных концентраций свободного иодид-иона ( $[I^-]_{\text{free}}$ ) и соответствующей концентрации ионов свинца ( $C_{\text{Pb}_{\text{общ}}}$ ) в растворе от концентрации  $\text{MAI}_7$  в изопропанолe (б). Для построения графика (а) использованы литературные данные [37].

ентированного роста кристаллов перовскита может быть “псевдоэпитаксиальное” зародышеобразование, механизм которого ранее был опубликован в работе [23] и схематично представлен на рис. 8б, 8в. Наиболее близкой по параметрам сетки связей плоскостью тетрагональной решетки перовскита к плоскости (001)  $\text{PbI}_2$  является плоскость (202). При таком способе ориентирования зародышей перовскита относительно поверхности пластины  $\text{PbI}_2$  дальнейший рост кристал-

лов будет происходить под углом  $\sim 45^\circ$  вдоль плоскости (002) перовскита, как показано на рис. 8в.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован механизм кристаллизации органо-неорганического перовскита  $\text{MAPbI}_3$  из реакционного полииодидного расплава  $\text{MAI}_x$  разной стехиометрии. Продемонстрирована ключевая роль содержания иода в РПР на скорость и глубину протекания конверсии: в  $\text{MAI}_3$ – $\text{MAI}_5$  полная конверсия протекает менее чем за минуту, в то время как избыточное количество иода ( $>\text{MAI}_5$ ) позволяет значительно замедлить этот процесс, сдвигая равновесие в сторону реагентов. Высокая растворимость иодида свинца в РПР (0.5 мол. %) определяет основной механизм конверсии  $\text{PbI}_2$  в перовскит через растворение–кристаллизацию. При этом размер кристаллов перовскита может достигать десятков микрометров в сравнении с классическими методами конверсии  $\text{PbI}_2$  раствором MAI в ИПС. Разбавление РПР изопропиловым спиртом приводит к значительному уменьшению среднего размера зерен перовскита из-за сильного снижения растворимости  $\text{PbI}_2$  в смеси РПР-ИПС, которое подтверждено теоретическими расчетами констант устойчивости иодоплюмбатовых комплексов свинца и констант диссоциации трииодид-ионов в разных средах. Механизм зародышеобразования перовскита в РПР может меняться с гомогенного в условиях интенсивной кристаллизации при удалении иода из РПР на псевдоэпитаксиальный в условиях сохранения избыточного иода и, как следствие, медленной и неполной конверсии иодида свинца.

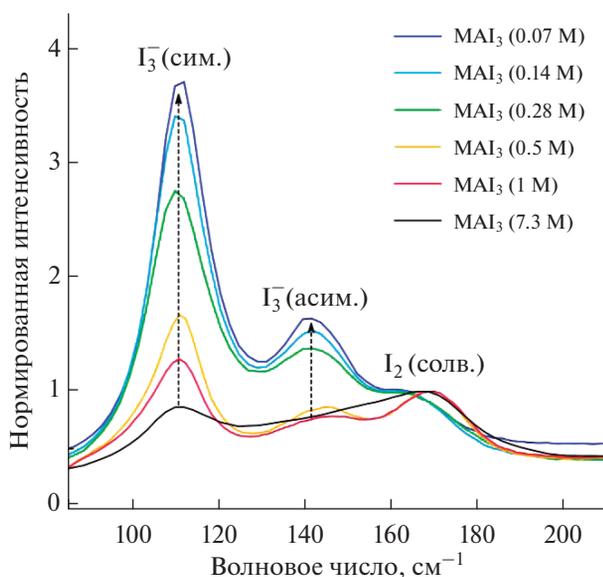
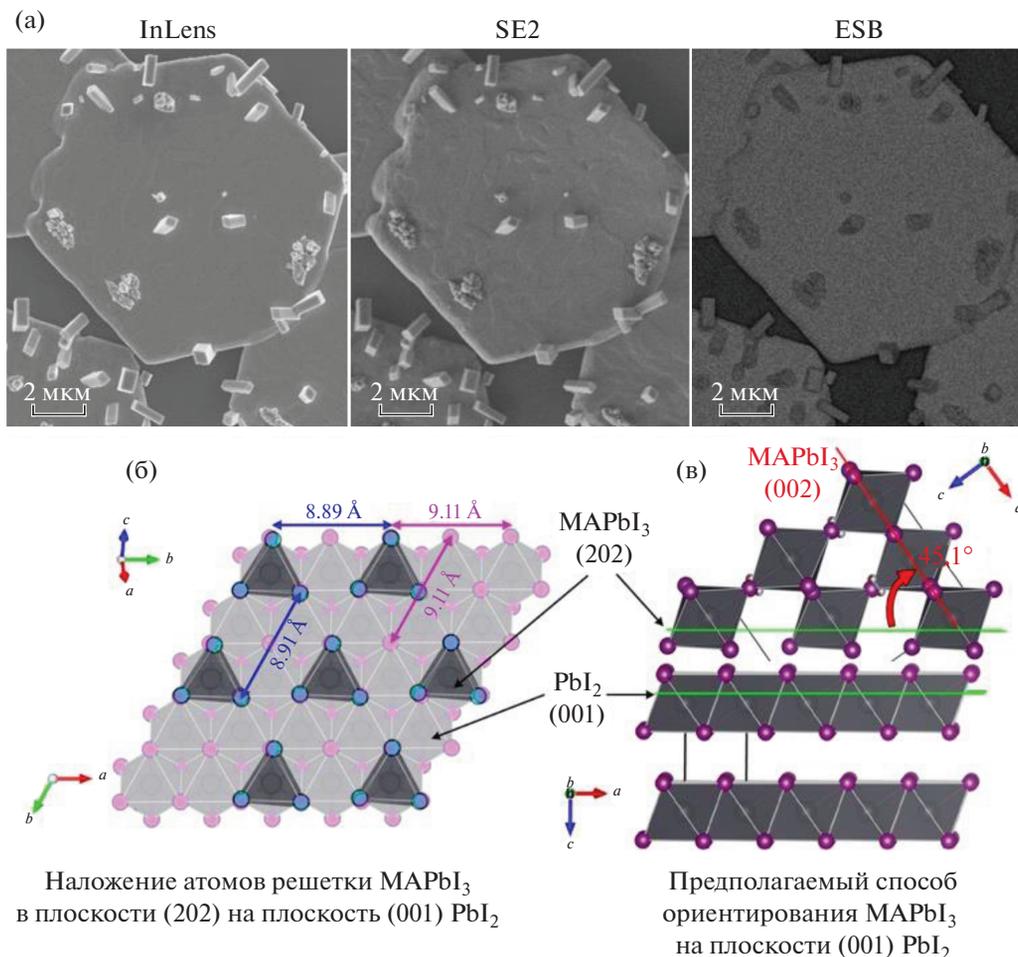


Рис. 7. Спектры КР  $\text{MAI}_3$  с разным разбавлением изопропанолем (в скобках приведены соответствующие концентрации РПР). Сокращения (сим.) и (асим.) обозначают симметричное и асимметричное колебания аниона  $I_3^-$ , (солв.) – сольватирующий иод.



**Рис. 8.** Микрофотографии пластины  $\text{PbI}_2$  после 30 с конверсии расплавом  $\text{MAI}_6$  в закрытой системе, зарегистрированные на три разных детектора: внутрилинзовый (InLens), вторичных электронов (SE2) и обратнорассеянных электронов (ESB) (а). Иллюстрация совмещения атомов в плоскостях решеток  $\text{PbI}_2$  (001) и  $\text{MAPbI}_3$  (202) (б). Иллюстрация совмещения плоскостей в другой проекции [23] (в).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-73-30022.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perera S., Hui H., Zhao C. et al.* // Nano Energy. 2016. V. 22. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.020>
2. *Rong Y., Hu Y., Mei A. et al.* // Science. 2018. V. 361. № 6408. P. eaat8235. <https://doi.org/10.1126/science.aat8235>
3. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart Electronic resource. 2020.
4. *Миличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // Успехи физ. наук. 2016. V. 59. № 8. P. 727. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.02.037703>
5. *Kazim S., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Ahmad S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 11. P. 2812. <https://doi.org/10.1002/anie.201308719>
6. *Wehrenfennig C., Liu M., Snaith H.J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 8. P. 1300. <https://doi.org/10.1021/jz500434p>
7. *Kulkarni S.A., Baikie T., Boix P.P. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 24. P. 9221. <https://doi.org/10.1039/c4ta00435c>
8. *Xing G., Mathews N., Sun S. et al.* // Science. 2013. V. 342. № 6156. P. 344. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
9. *Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G. et al.* // Science. 2013. V. 342. № 6156. P. 341. <https://doi.org/10.1126/science.1243982>
10. *Steirer K.X., Schulz P., Teeter G. et al.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 2. P. 360. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00196>

11. Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C. et al. // Nat. Mater. 2014. V. 13. № 9. P. 897.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4014>
12. Li Z., Klein T.R., Kim D.H. et al. // Nat. Rev. Mater. Macmillan Publishers Limited. 2018. V. 3. № 4. P. 18017.  
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.17>
13. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 38. P. 20739.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08468>
14. Cao J., Jing X., Yan J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 31. P. 9919.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b04924>
15. Seok S. Il, Grätzel M., Park N.-G. // Small. 2018. V. 14. № 20. P. 1704177.  
<https://doi.org/10.1002/smll.201704177>
16. Hamill J.C., Schwartz J., Loo Y.-L. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. P. 92.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01057>
17. Rakita Y., Gupta S., Cahen D., Hodes G. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8620.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02314>
18. Ávila J., Momblona C., Boix P.P. et al. // Joule. 2017. V. 1. № 3. P. 431.  
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.014>
19. Hodes G., Kedem N., Shin T.J. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05583-w>
20. Ball J.M., Petrozza A. // Nat. Energy. 2016. V. 1. P. 16149.  
<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.149>
21. Schlipf J., Docampo P., Schaffner C.J. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. № 7. P. 1265.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00329>
22. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y. et al. // Mater. Horiz. 2017. V. 4. № 4. P. 625.  
<https://doi.org/10.1039/C7MH00201G>
23. Brenner T.M., Rakita Y., Orr Y. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 18. P. 6501.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01747>
24. Belich N.A., Petrov A.A., Rudnev P.O. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 20456.  
DOI: 10.1021/acsami.0c02492.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c02492>
25. Turkevych I., Kazaoui S., Belich N.A. et al. // Nat. Nanotechnol. 2019. V. 14. № 1. P. 57.  
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0304-y>
26. Grishko A.Y., Petrov A.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B. // RSC Adv. Royal Soc. Chem. 2019. V. 9. № 63. P. 37079.
27. Grishko A.Y., Tarasov A.B. // Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAP-PIC-2019). 2019. P. 21.
28. Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 5776.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02360>
29. Brunetti B., Cavallo C., Ciccioli A. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 31896.  
<https://doi.org/10.1038/srep31896>
30. Ivanov I.L., Steparuk A.S., Bolyachkina M.S. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 116. P. 253.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.026>
31. Dualeh A., Gao P., Seok S. Il et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 21. P. 6160.  
<https://doi.org/10.1021/cm502468k>
32. Song Z., Abate A., Watthage S.C. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 19. P. 1600846.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201600846>
33. Bryant D., Aristidou N., Pont S. et al. // Energy Environ. Sci. Royal Soc. Chem. 2016. V. 9. P. 1655.  
<https://doi.org/10.1039/C6EE00409A>
34. Senocrate A., Kim G.Y., Grätzel M., Maier J. // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. № 12. P. 2859.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01605>
35. Zhao X., Park N.-G. // Photonics. 2015. V. 2. P. 1139.  
<https://doi.org/10.3390/photonics2041139>
36. Vladimirov A.V., Agafonov A.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 54. № 1. P. 297.  
<https://doi.org/10.1023/A:1010118430154>
37. Yang S., Zheng Y.C., Hou Y. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 23. P. 6705.  
<https://doi.org/10.1021/cm5028817>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.124.2:546.21'723'87:542.934.8

РОЛЬ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ  
В ФОРМИРОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  $\text{BiFeO}_3$

© 2021 г. О. В. Проскурина<sup>а, \*</sup>, А. Н. Соколова<sup>а</sup>, А. А. Сироткин<sup>а</sup>, Р. Ш. Абиев<sup>а</sup>, В. В. Гусаров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: proskurinaov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Методами мягкой химии получен нанокристаллический ортоферрит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ). Показано влияние способов соосаждения гидроксидов на формирование нанокристаллического ортоферрита висмута. Определены условия синтеза нанокристаллического  $\text{BiFeO}_3$  без примесей других фаз системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  с узким распределением кристаллитов по размерам с их минимальным значением  $\sim 6\text{--}7$  нм.

**Ключевые слова:** ортоферрит висмута, нанокристаллиты, микрореактор, ультразвуковая обработка

**DOI:** 10.31857/S0044457X2102015X

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес исследователей к материалам на основе ортоферрита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) связан с его уникальными свойствами. Ортоферрит висмута является мультиферроиком при комнатной температуре, обладая высокой термической стабильностью магнитоупорядоченного и сегнетоэлектрического состояний, его температура Нееля  $T_N = 370^\circ\text{C}$ , температура Кюри  $T_C = 830^\circ\text{C}$  [1]. Ортоферрит висмута является полупроводником с шириной запрещенной зоны, лежащей в области видимого света от 2.1 до 2.8 эВ, что позволяет использовать его в качестве фотокатализатора [2, 3]. Материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  также было предложено использовать в устройствах энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических устройствах, сенсорах, спинтронике и др. [4–7].

Однако для практического использования такого перспективного многофункционального материала есть два основных препятствия: во-первых, это сложность синтеза фазы  $\text{BiFeO}_3$  без примесей других фаз системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  [8–10], а во-вторых, наличие циклоидной магнитной структуры с периодом  $\sim 62$  нм [11]. Магнитная циклоида вызывает значительную компенсацию магнитных моментов, что приводит к ослаблению ферромагнетизма и снижению магнитоэлектрической связи. В качестве методов управления магнитными свойствами кристаллических материалов на основе феррита висмута используют введение примесных компонентов в структуру,

формирование механически напряженных эпитаксиальных слоев, получение нанопорошков с определенным размером кристаллитов [12–16].

Появление примесных фаз объяснялось разными причинами: высокой летучестью висмута, нестехиометричностью и изменением области гомогенности при высоких температурах, большей термодинамической устойчивостью сосуществующих в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  фаз по сравнению с  $\text{BiFeO}_3$ , наличием области эвтектоидного распада  $\text{BiFeO}_3$  [8–10, 17].

Сложность получения однофазного феррита висмута с определенным размером кристаллитов инициировала изучение механизмов формирования ортоферрита висмута в различных условиях синтеза [8, 18–23].

Перечисленные выше проблемы получения материалов на основе ортоферрита висмута привели к поиску новых методов синтеза феррита висмута и усовершенствованию уже разработанных методов. Для его синтеза используют методы твердофазных реакций [8, 18, 24], горения растворов [21, 25–27], различные методы мягкой химии [19, 20, 22, 28–31], ультразвуковой распылительный пиролиз [32]. Твердофазный синтез с термообработкой реагентов при высоких температурах часто приводит к появлению примесных фаз, таких как  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [8–10]. Кроме того, твердофазный синтез не позволяет получить наноразмерные частицы  $\text{BiFeO}_3$ , в то время как в большинстве случаев именно нанокристалличе-

ские материалы демонстрируют значительно лучшие свойства по сравнению с порошками микрометрового размера [2, 15, 16, 33].

Хорошо известным преимуществом методов мягкой химии является потенциальная возможность получения нанокристаллического вещества [34]. Вместе с тем, как правило, синтез однофазного продукта даже при использовании методов мягкой химии требует повышения температуры и продолжительности процесса синтеза, в то время как возможность получения нанокристаллических частиц базируется на понижении температуры и уменьшении времени их образования [35]. Указанная противоречивость в условиях синтеза ставит задачу поиска методов интенсификации фазообразования для оптимизации процесса формирования нанокристаллического  $\text{BiFeO}_3$ .

Для интенсификации химических реакций образования ортоферрита висмута без значительного повышения температуры используются такие методы, как ультразвуковая обработка [36], микроволновой нагрев при гидротермальном синтезе [20, 30], механохимическое воздействие [37]. В последнее время для получения нанокристаллического  $\text{BiFeO}_3$  использовался метод термообработки гидроксидов, соосажденных в микрореакторах со свободно сталкивающимися струями [23, 31].

Цель настоящей работы – определение роли условий соосаждения реагентов и термообработки соосажденных гидроксидов для получения однофазного нанокристаллического феррита висмута с минимальными размерами кристаллитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез $\text{BiFeO}_3$*

Нанокристаллический  $\text{BiFeO}_3$  синтезировали путем соосаждения гидроксидов с последующей их термообработкой. Соосаждение гидроксидов проводили четырьмя способами: 1) с использованием микрореакторной техники в режиме “запленных струй” [38], 2) в режиме смещения растворов реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с образованием так называемой “пелены” в соответствии с процедурой, описанной в [23, 31], 3) в режиме обратного осаждения при подаче смеси растворов солей в виде микроструи в раствор осадителя через его свободную поверхность; 4) в режиме обратного осаждения с одновременной ультразвуковой обработкой. Схематическое изображение установок описанных способов представлено на рис. 1.

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 6 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 4 М раствор  $\text{NaOH}$ . Все реактивы были аналитической чистоты. Первоначально навеску

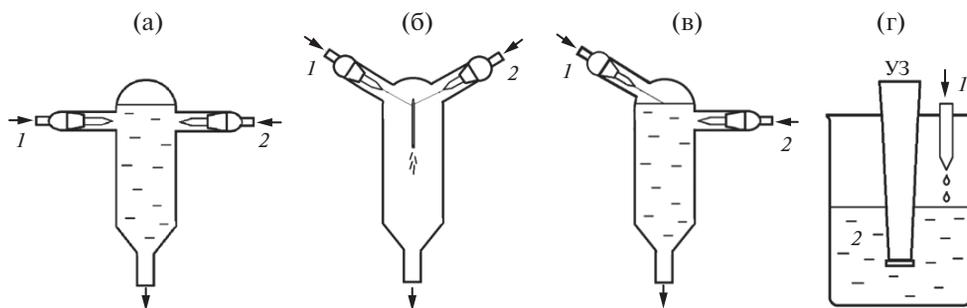
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 6 М растворе  $\text{HNO}_3$  при перемешивании магнитной мешалкой и нагревании до  $70^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, затем в полученный раствор добавляли  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , перемешивали еще 10 мин, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали еще 20 мин. Отдельно готовили 4 М раствор  $\text{NaOH}$ . Приготовленные таким образом растворы использовали для получения смеси гидроксидов висмута и железа.

Для приготовления образца 1 реактор заполняли раствором  $\text{NaOH}$  до указанного на схеме уровня (рис. 1а), который удерживали постоянным при помощи гидравлического затвора. После этого растворы нитратов и щелочи подавали с помощью перистальтических насосов Heidolph Pumpdrive 5201 одновременно через два сопла, расположенных на противоположных стенках реактора под углом  $180^\circ$  друг к другу. Через одно сопло диаметром 515 мкм подавали раствор нитратов висмута и железа, через другое сопло диаметром 470 мкм – раствор  $\text{NaOH}$ . Расход обоих растворов равен 150 мл/мин. Скорость струй на выходе из сопла составляла 15.3 м/с для раствора смеси солей и 16.7 м/с для раствора щелочи. При запуске насосов происходило “впрыскивание” раствора нитратов в реактор, заполненный  $\text{NaOH}$ , при этом сразу же начиналось осаждение гидроксидов металлов (рис. 2). Образовавшиеся в ходе химической реакции частицы соосажденных гидроксидов удаляли через шланг гидрозатвора в приемную емкость.

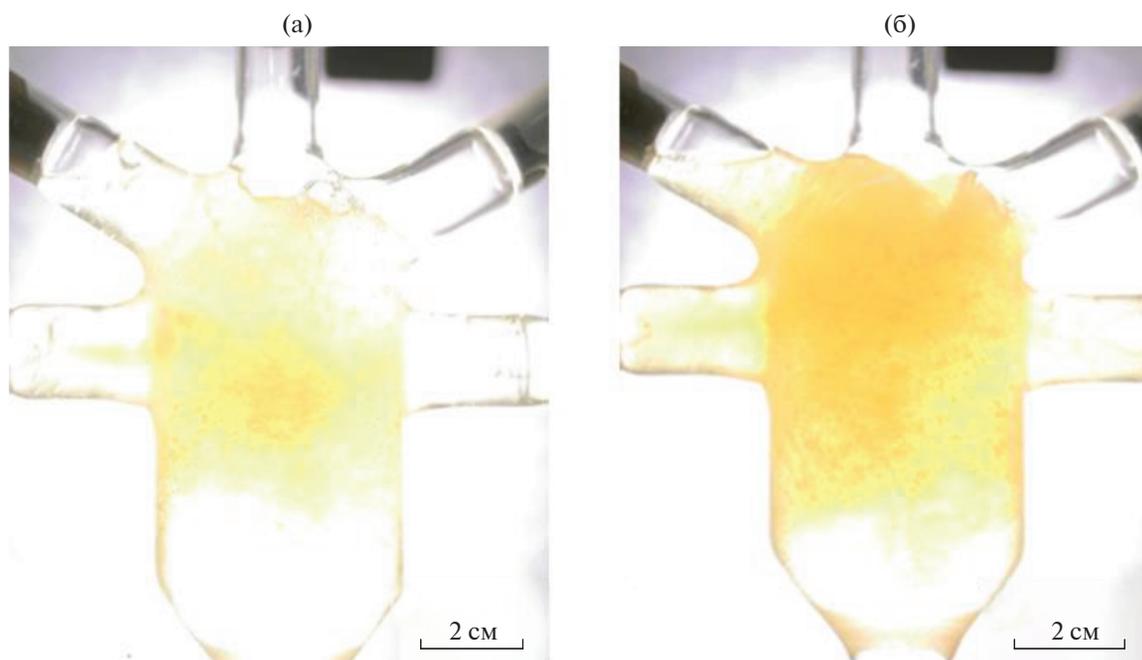
Для приготовления образца 2 растворы солей висмута и железа, а также раствор  $\text{NaOH}$  подавали с расходом обоих растворов 150 мл/мин через сопла, расположенные друг относительно друга под углом  $150^\circ$ , в виде свободно сталкивающихся струй, образующих жидкостную пелену, как показано на рис. 3. Оптимальные режимы подачи реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (скорость подачи и угол между сталкивающимися струями) были определены в работах [23, 31, 39].

Для приготовления образца 3 осуществляли обратное осаждение в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1в. Раствор нитратов подавался под углом  $30^\circ$  к поверхности раствора щелочи. При этом для поддержания постоянного pH смеси непрерывно подавался раствор щелочи с расходом, равным расходу раствора солей висмута и железа (150 мл/мин).

Для приготовления образца 4 методом обратного осаждения смешивали растворы нитратов и щелочи при одновременном действии ультразвука (ультразвуковой диспергатор И100-6/1 (ИНЛАБ, Россия), частота 23 кГц). Смешение происходило в течение 1 мин (рис. 1г).



**Рис. 1.** Схема установок для сосаждения гидроксидов по методу 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). 1 – смесь растворов солей; 2 – раствор осадителя (NaOH).



**Рис. 2.** Фотографии микрореактора через 0.2 (а) и 0.4 с (б) от момента начала смешения "затопленных струй" при синтезе образца 1.

Соосажденные четырьмя способами гидроксиды промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной среды и высушивали при температуре 65°C в течение 12 ч.

Термообработку образцов проводили следующим образом. Образец массой ~30 мг в течение 4–6 с помещали в предварительно нагретый в печи платиновый тигель, после чего тигель помещали в нагретую до определенной температуры печь на 30 с, затем тигель вынимали и образец высыпали на холодный металлический лист.

#### *Исследование продуктов синтеза*

Рентгеновские дифрактограммы снимали на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CoK $\alpha$ -излуче-

ние) в диапазоне углов 2 $\theta$  от 15° до 72° с шагом 0.01° и скоростью съемки 0.4 град/мин. Фазовый анализ образцов определяли по базе данных ICSD PDF-2. Распределение кристаллитов по размерам и параметры распределения определяли по методу фундаментальных параметров в приближении кристаллитов сферической формы и логнормальной модели распределения с помощью программного пакета SmartLab Studio II для рефлекса (012).

Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с использованием детектора Oxford Instruments X-MAX.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены с ис-



Рис. 3. Фотография жидкостной пелены при приготовлении образца 2. Снимок показывает пелену в плоскости, параллельной плоскости пелены.

пользованием микроскопа JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований подготавливали предварительной диспергацией исходного порошка в этиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 15 мин с последующей высадкой на поддерживающую пленку.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 4) показали, что после соосаждения смесь гидроксидов висмута и железа представлена во всех случаях агломератами частиц. Размер частиц всех образцов варьируется в основном в

диапазоне 1020 нм. Это хорошо видно также на примере данных ПЭМ (рис. 5). Причем результаты электронной дифракции и рентгенодифракционного анализа показывают, что все образцы после осаждения представлены аморфной фазой.

Атомное отношение  $\text{Bi} : \text{Fe}$  во всех образцах до и после термообработки, по данным элементного анализа, остается на уровне  $\text{Bi} : \text{Fe} = (51 \pm 2) : (49 \pm 2)$  ат. %, что в пределах погрешности метода отвечает заданному при синтезе отношению, соответствующему стехиометрии  $\text{BiFeO}_3$ .

Данные рентгеновской дифракции образцов после их последующего нагрева при температуре  $490^\circ\text{C}$  в течение 30 с (образцы 1–4) приведены на рис. 6. Практически все рефлексы на рентгеновских дифрактограммах относятся к фазе ортоферрита висмута (рис. 6). Температура термообработки  $490^\circ\text{C}$  выбрана по той причине, что при этой температуре образование ортоферрита висмута было зафиксировано во всех образцах. Образцы соосажденных гидроксидов до начала формирования  $\text{BiFeO}_3$  (при более низких температурах) и при уменьшении времени термообработки гидроксидов до 20 с остаются рентгеноаморфными, и их дифрактограммы не приведены.

Следует отметить, что температура начала кристаллизации  $\text{BiFeO}_3$  хорошо коррелирует с температурой завершения процесса дегидратации соосажденных гидроксидов, как можно заключить на основании сравнения полученных результатов с данными синхронного термического анализа [23].

Таким образом, процесс формирования ортоферрита висмута в данном случае представляется как последовательность следующих превращений, реализующихся с повышением температуры:

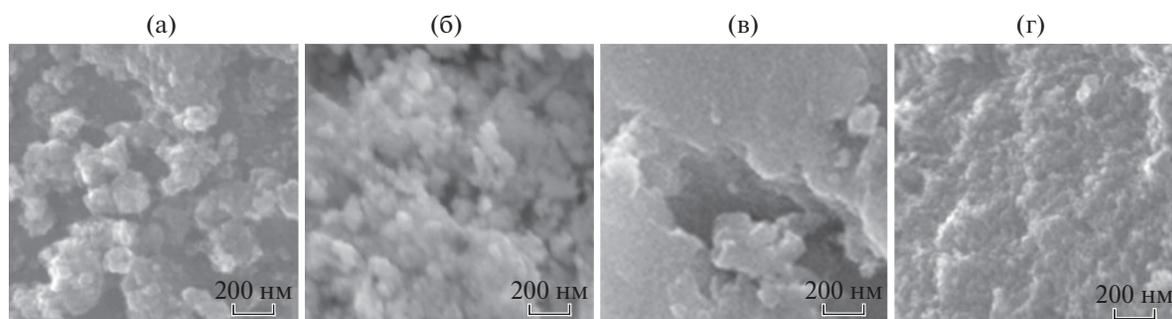
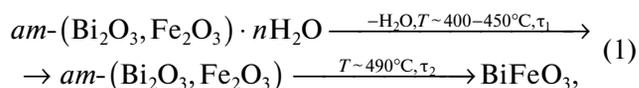


Рис. 4. Микрофотографии растровой электронной микроскопии до термообработки образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

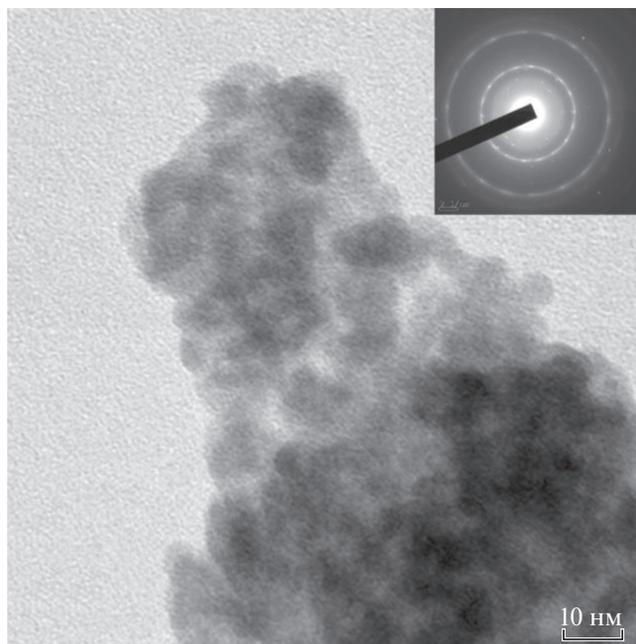


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ и электронная дифракция образца 2 до термообработки.

где символ “*am*–” указывает на аморфное состояние вещества,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – продолжительность процесса ( $\tau = \tau_1 + \tau_2 = 30$  с).

Как можно заключить из приведенной цепочки превращений, часто наблюдаемая возможность формирования побочных продуктов – фазы со структурой силленита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ), обогащенной оксидом висмута, и фазы со структурой муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), обогащенной оксидом железа по сравнению с  $\text{BiFeO}_3$ , может реализоваться вследствие локальной неоднородности состава соосажденных гидроксидов. Пространственная неоднородность состава смеси гидроксидов может привести к еще большей неоднородности состава смеси оксидов после дегидратации, так как гидроксид железа дегидратирует с образованием оксидной фазы при более низкой температуре, т.е. раньше, чем начинается дегидратация гидроксида висмута [23], что приведет к еще большей сегрегации фаз, обогащенных висмутом и железом.

Наличие пространственной неоднородности в составе аморфной смеси оксидов висмута и железа может, в свою очередь, привести как к формированию примесных фаз, в данном случае фаз со структурами силленита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) и муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), так и к замедлению процесса кристаллизации  $\text{BiFeO}_3$  вследствие увеличения длины массопереноса компонентов к формирующимся кристаллическим частицам  $\text{BiFeO}_3$ . В таком слу-

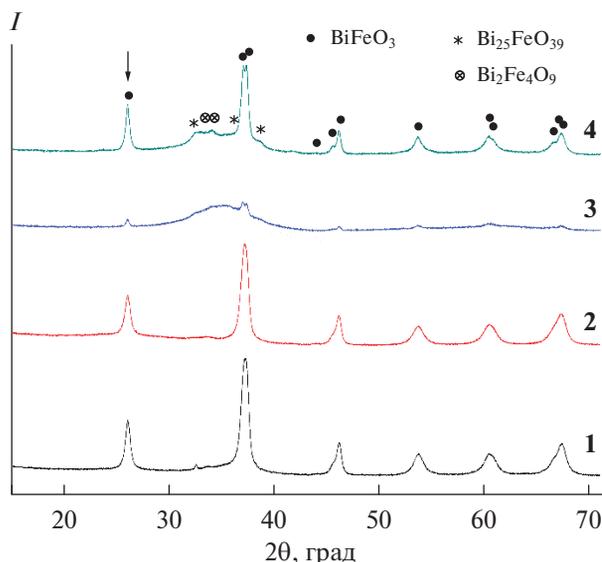
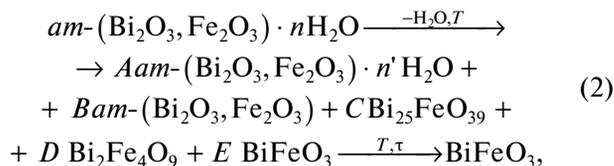


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов 1–4, термообработанных при температуре 490°C в течение 30 с.

чае процесс дегидратации смеси аморфных гидроксидов может оказаться существенно растянутым по температуре и времени и привести к промежуточному формированию смеси различных фаз, соотношение между которыми будет меняться в зависимости от температуры и продолжительности процесса:



где  $A, B, C, D, E$  – коэффициенты, показывающие соотношение образующихся компонентов и зависящие от температуры и продолжительности процесса.

По-видимому, отражением некоторой пространственной неоднородности является заметная доля аморфной фазы и следовые количества примесей кристаллических фаз ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) у образцов 3 и 4 по данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 6). Таким образом, можно сделать вывод, что для быстрой дегидратации смеси гидроксидов и их трансформации в кристаллический ортоферрит висмута и железа необходимо проводить в микрореакторах с “затопленными” и свободно сталкивающимися струями. Использование этих аппаратов интенсифицирует процесс микромасштабного смешения реагентов [23, 31, 38, 39], что позволяет в процессе гидролиза солей висмута и железа формировать смесь

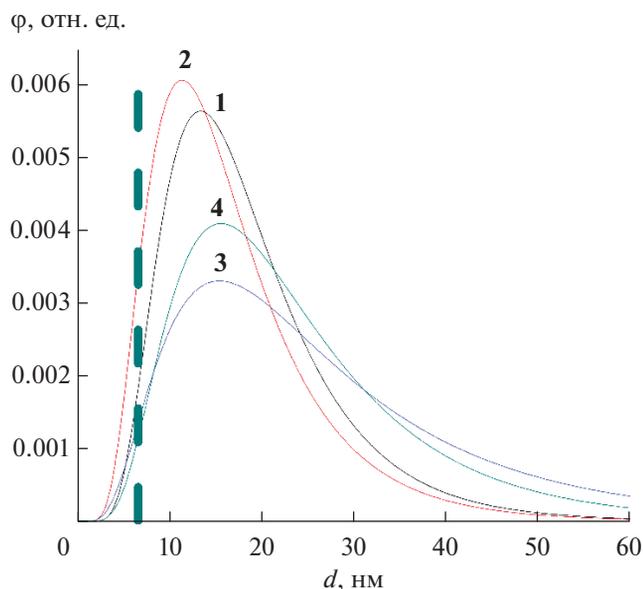


Рис. 7. Объемное распределение кристаллитов по размеру для образцов 1–4, определенное по рефлексу (012). Пунктирная линия показывает область значений минимальных размеров нанокристаллитов  $\text{BiFeO}_3$ .

гидроксидов без их заметного пространственного разделения.

Объемное распределение кристаллитов  $\text{BiFeO}_3$  по размеру для образцов 1–4, определенное по рефлексу (012), отмеченному на рис. 6 стрелкой, приведено на рис. 7. Для образцов 1 и 2, полученных с помощью микрореактора с “затопленными” и свободно сталкивающимися струями, наблюдается более узкое распределение кристаллитов по размеру, чем для образцов 3 и 4, полученных при обратном осаждении без УЗ-обработки или с ней.

Средневзвешенные значения размеров кристаллитов  $\text{BiFeO}_3$  и их среднеквадратичные отклонения, по данным распределения кристаллитов по размерам (рис. 7), определенные по рефлексу (012), составляют для образцов: 1 –  $19 \pm 9$ , 2 –  $17 \pm 9$ , 3 –  $28 \pm 21$ , 4 –  $24 \pm 14$  нм.

Следует отметить, что более широкое распределение кристаллитов по размерам и наличие значительной доли аморфной фазы и следовых количеств примесной кристаллической фазы после термообработки у образцов 3 и 4, полученных с использованием менее интенсивных способов смешения реагентов, свидетельствуют о том, что в этом случае фазообразование пошло по схеме (2), в отличие от синтеза образцов 1 и 2, когда реализуется схема (1) быстрого формирования нанокристаллитов  $\text{BiFeO}_3$ .

Существенную роль в формировании нанокристаллитов  $\text{BiFeO}_3$  с узким распределением по размерам при использовании для соосаждения смеси гидроксидов висмута и железа играет, по-

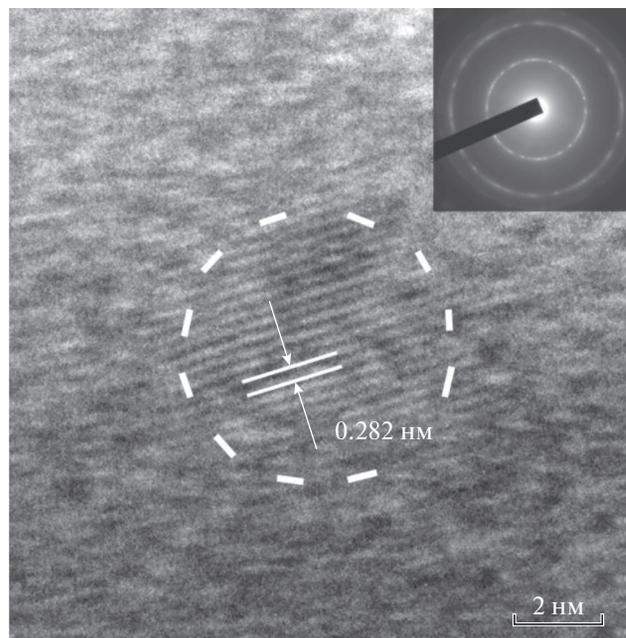


Рис. 8. Снимок ПЭМ образца 4 после термообработки.

видимому, и пространственная обособленность образующихся частиц смеси гидроксидов, размер которых варьируется в достаточно узких пределах –  $\sim 8$ – $20$  нм (рис. 5). Возможность пространственного обособления частиц, образующихся при взаимодействии растворов реагентов в условиях микрореакторного смешения, на примере синтеза сложных оксидных фаз различного состава была продемонстрирована в работах [23, 31, 40] и связана с особенностями гидродинамики процесса столкновения жидких сред, приводящими к формированию вихрей масштаба Колмогорова, проявляющих себя как самоорганизующиеся нанореакторы. Дегидратация частиц гидроксидов висмута и железа указанных выше размеров будет приводить к образованию оксидных нанокристаллитов размером  $\sim 7$ – $18$  нм, если за рассматриваемый период термообработки ( $\sim 30$  с) не произойдет быстрый рост кристаллитов, например, по механизму ориентированного срастания [41]. Данное заключение хорошо коррелирует с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 7.

Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 8) показала образование в образце 4 единичных монокристаллов феррита висмута размером около  $6$ – $7$  нм, окруженных аморфной фазой. Расстояния между атомными плоскостями в кристаллите составляют  $0.282$  нм (рис. 8), что соответствует плоскости (104) для  $\text{BiFeO}_3$  ( $0.2818$  нм по данным PDF 01-070-5668).

Следует отметить, что минимальные размеры кристаллитов  $\text{BiFeO}_3$ , по данным ПЭМ, составляют  $6$ – $7$  нм, как у кристаллитов, полученных с

помощью методов 1 и 2, обеспечивающих интенсивное смешение реагентов [23, 31, 39, 40], так и в случае менее интенсивного смешения реагентов (рис. 7). Поскольку во всех указанных случаях образование кристаллического  $\text{BiFeO}_3$  происходило в очень короткие сроки путем кристаллизации аморфной фазы того же состава при одной и той же температуре, данные размеры кристаллитов можно, по-видимому, считать близкими к минимально возможному размеру кристаллической фазы на основе ортоферрита висмута. Это, в свою очередь, может быть связано как с предельным минимальным числом трансляций элементарной ячейки для формирования устойчивой кристаллической решетки [42], так и с формированием критического зародыша фазы ортоферрита висмута. Следует отметить, что полученные значения минимальных размеров кристаллитов (6–7 нм) находятся в хорошем соответствии с предложенным в работе [42] соотношением  $D_{\text{min}} \approx L_{\text{эл. яч.}} N$  ( $N = 10-12$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие растворов реагентов – раствора эквимольной смеси солей висмута и железа и раствора гидроксида натрия – при использовании микрореакторной техники в режиме “затопленных струй” и в условиях смешения растворов реагентов методом свободно сталкивающихся струй с образованием тонкопленочной реакционной зоны (так называемой “жидкостной пелены”) позволило кардинально повысить уровень смешения компонентов при образовании гидроксидов висмута и железа. Синтезированные таким образом гидроксиды при их термическом разложении при  $490^\circ\text{C}$  в течение 30 с позволили получить нанокристаллический ортоферрит висмута с узким распределением кристаллитов по размерам и с минимальными размерами кристаллитов (~6–7 нм) без примесей других фаз. Использование метода обратного осаждения даже с применением микрореакторной техники и ультразвуковой обработки не позволило достичь указанных результатов (узкого распределения нанокристаллитов  $\text{BiFeO}_3$  по размерам и отсутствия примесных фаз) при тех же режимах термообработки гидроксидов. Вместе с тем обнаруженные минимальные размеры кристаллических частиц  $\text{BiFeO}_3$  при использовании всех рассмотренных в работе вариантов формирования смеси гидроксидов висмута и железа были близки и составляли ~6–7 нм. Это позволяет считать, что данные значения приближаются к значениям предельных минимальных размеров кристаллитов  $\text{BiFeO}_3$ , образующихся в рассматриваемых температурных условиях кристаллизации исходного аморфного вещества. Проведенное исследование показало решающую роль процесса смешения растворов реагентов при образовании смеси гидроксидов висмута и железа на возможность синтеза нанокристаллического ортоферрита висмута с узким распределением

кристаллитов по размеру и без примеси других фаз, реализующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования, растровая электронная микроскопия и элементный анализ образцов выполнены на приборах Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvezdin A.K., Pyatakov A.P.* // Phys. Usp. 2004. V. 47. P. 416. [*Звездин А.К., Пятаков А.П.* // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 4. С. 465. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200404n.0465>]  
<https://doi.org/10.1070/PU2004v047n04ABEN001752>
2. *Bai X., Wei J., Tian B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 7. P. 3595.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09945>
3. *Esmaili L., Gholizadeh A.* // Iranan J. Crystallography and Mineralogy. 2019. V. 26. № 4. P. 1013.  
<https://doi.org/10.29252/ijcm.26.4.1013>
4. *Catalan G., Scott J.F.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 24. P. 2463.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
5. *Kalinkin A.N., Skorikov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1794. [*Калинкин А.Н., Скориков В.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 55. № 11. С. 1903.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610110173>
6. *Pyatakov A.P., Zvezdin A.K.* // Phys. Usp. 2012. V. 55. № 6. P. 557. [*Пятаков А.П., Звездин А.К.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>]  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
7. *Egorysheva A.V., Milenov T.I., Ellert O.G. et al.* // Solid State Sci. 2015. V. 40. P. 31.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.011>
8. *Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 11. P. 1676. [*Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.]  
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70>
9. *Silva J., Reyes A., Esparza H. et al.* // Integr. Ferroelectr. 2011. V. 126. № 1. P. 47.  
<https://doi.org/10.1080/10584587.2011.574986>
10. *Denisov V.M., Belousova N.V., Zhereb V.P. et al.* // J. Siberian Federal University. 2012. V. 5. № 2. P. 146. [*Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др.* //

- Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 5. № 2. С. 146. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/3093>
11. *Sosnowska I., Neumaier T.P., Streichele E.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. № 23. P. 4835. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>
  12. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 2535. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2503. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48585.549> <https://doi.org/10.1134/S1063783419120278>
  13. *Patel R., Sawadh P.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 3. P. 255. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-255-265>
  14. *Bai F., Wang J., Wuttig M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 032511. <https://doi.org/10.1063/1.1851612>
  15. *Sheoran N., Saini M., Kumar A. et al.* // MRS Adv. 2019. V. 4. № 28-29. P. 1659. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.167>
  16. *Lomanova N.A., Panchuk V.V., Semenov V.G. et al.* // Ferroelectrics. 2020. V. 569.
  17. *Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169. <https://doi.org/10.1021/cm802607p>
  18. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2013. V. 4. № 5. P. 696. [http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/10/NPC-M\\_45P696.pdf](http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/10/NPC-M_45P696.pdf)
  19. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 12. P. 2251. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 12. С. 1964.] <https://doi.org/10.1134/S1070363213120049>
  20. *Egorysheva A.V., Gaitko O.M., Rudnev P.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1304. [Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1425. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110045> <https://doi.org/10.1134/S0036023615110042>
  21. *Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Bachina A.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2507. [Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К. и др. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1761.] <https://doi.org/10.1134/S1070363217110019>
  22. *Ortiz-Quiñonez J.-L., Pal U., Villanueva M.S.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 10. P. 6152. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00755>
  23. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., P'ina T.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 10. P. 2139. [Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>
  24. *Gil-González E., Perejón A., Sánchez-Jiménez P.E. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 13. P. 5356. <https://doi.org/10.1039/C7TA09239C>
  25. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216100030>
  26. *Peñalva J., Lazo A.* // IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1143. P. 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1143/1/012025>
  27. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 17. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>
  28. *Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Maiti H.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 1349. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>
  29. *Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 310. [Егорышева А.В., Кувшинова Т.Б., Володин В.Д. и др. // Неорган. матер. 2013. Т. 49. С. 316. <https://doi.org/10.7868/s0002337x13030032> <https://doi.org/10.1134/S0020168513030035>
  30. *Sun X., Liu Z., Yu H. et al.* // Mat. Lett. 2018. V. 219. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.052>
  31. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al.* // Chem. Eng. Process. 2019. V. 143. P. 107598. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
  32. *Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 565. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163> <https://doi.org/10.1134/S0036023619060160>*
  33. *Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A., Grande T.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 26. P. 6478. <https://doi.org/10.1021/cm071827w>
  34. *Popkov V.I., Almjashveva O.V., Semenova A.S. et al.* // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 10. P. 7163. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
  35. *Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. V. 67. № 12. P. 1846. [Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959.]
  36. *Missaoui M., Coste S., Barré M. et al.* // Nanomater. 2020. V. 10. № 1. P. 26. <https://doi.org/10.3390/nano10010026>
  37. *Egorysheva A.V., Volodin V.D., Ellert O.G. et al.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 3. P. 303. [Егорышева А.В., Володин В.Д., Эллерт О.Г. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 308. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030020> <https://doi.org/10.1134/S0020168513030023>
  38. *Fonte C.P., Sultan M.A., Santos R.J. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.090>
  39. *Abiev R.S.* // Theoret. Foundations Chem. Engineer. 2020. V. 54. № 6. [Абиев Р.Ш. // ТОХТ. 2020. Т. 54. № 6.]
  40. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214>
  41. *Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204. [Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204.] <https://doi.org/10.1070/RCR4453>*
  42. *Almyasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.65

КОМПЛЕКСЫ ИТТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С АНИОНАМИ  
НАФТО[1, 2]ТИАЗОЛ-2-КАРБОНОВОЙ И НАФТО[2, 1]ТИАЗОЛ-2-  
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ (OLED)

© 2021 г. Т. Ю. Чикинёва<sup>a, \*</sup>, Д. С. Кошелев<sup>a</sup>, А. В. Медведько<sup>a</sup>, А. А. Ващенко<sup>b</sup>,  
Л. С. Лепнев<sup>b</sup>, А. С. Головешкин<sup>c</sup>, В. В. Уточникова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119333 Россия

<sup>c</sup>Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: chikinevaty@gmail.com

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Предложен подход к направленному синтезу ароматических карбоксилатов лантанидов – перспективных кандидатов в люминесцентные материалы для различного применения, в первую очередь в качестве эмиссионных слоев светоизлучающих диодов, включающий в себя варьирование длины сопряжения, введение гетероатома и нейтрального лиганда. Это позволило синтезировать новые комплексы европия и иттербия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот, которые были успешно использованы в светоизлучающих диодах.

*Ключевые слова:* люминесценция, лантаниды, карбоксилаты, нафтотиазолы

DOI: 10.31857/S0044457X21020057

## ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения лантанидов, благодаря таким особенностям своих люминесцентных свойств, как узкие эмиссионные полосы, Стоксов сдвиг, длительное время жизни, а также высокие значения квантового выхода, нашли широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе как люминесцентные термометры [1–5] и материалы OLED (organic light-emitting diode, органический светодиод) [6–10]. Общим требованием для люминесцентных материалов является высокий квантовый выход. Однако существуют и специфические требования к физико-химическим свойствам люминесцентных материалов. Так, для использования в качестве эмиссионного слоя в OLED необходима способность к транспорту носителей заряда и растворимость или летучесть. Поэтому все актуальнее становится не поиск, а дизайн координационных соединений лантанидов для получения материалов с заранее заданными свойствами, которых можно добиться только благодаря направленному синтезу лиганда. Ранее были обобщены наблюдаемые зависимости свойств координационных соединений (КС) лантанидов от строения лиганда. Например, основными факторами, влияющими на коэффициент молярной экстинкции, в

случае ароматических соединений являются увеличение длины сопряжения ароматического ядра [11] и введение различных заместителей в ароматическое ядро. Однако заметного изменения  $\epsilon$  получается добиться только в том случае, когда введенный заместитель участвует в сопряжении [12]; введение несопряженных алифатических и некоторых ароматических заместителей сказывается меньше и может даже снижать поглощение [13]. Кроме того, очень важно контролировать энергию триплетного возбужденного состояния лиганда. Варьирование положения триплетного уровня возможно в основном при изменении ароматического ядра и введении в ароматическое ядро заместителей и гетероатомов [14].

Ранее было показано, что введение гетероатомов азота в  $\alpha$ -положение относительно карбоксильной группы способствует росту растворимости комплекса за счет его координации, которая способствует насыщению координационной сферы лантанида и препятствует полимеризации [15–17]. Введение гетероатомов также обеспечивает рост электронной подвижности [18], что делает гетероароматические КС лантанидов чрезвычайно перспективными и незаслуженно мало изученными соединениями.

Руководствуясь вышеперечисленными зависимостями, с целью расширения числа люминесцирующих гетероароматических карбоксилатов лантанидов в данной работе в качестве лигандов в составе КС лантанидов были выбраны анионы нафто[1,2-d]тиазол-2-карбоновой (**Hntz**) и нафто[2,1-d]тиазол-2-карбоновой (**Hndz**) кислот. Каждая из этих кислот обладает высокой степенью сопряжения и двумя гетероатомами в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы, что должно приводить к высоким значениям коэффициента молярной экстинкции, достаточной энергии триплетного уровня для сенсбилизации люминесценции европия и иттербия, высокой растворимости и наличие электронного транспорта. Кроме того, в качестве нейтральных лигандов были выбраны трифенилфосфиноксид (**TRPO**) и батофенантролин (**BPhen**), которые хорошо сенсбилизуют люминесценцию европия, имеют высокие коэффициенты поглощения, а также обладают электронно-транспортными свойствами [1, 19–22]. Полученные однородно- и разнолигандные комплексы были протестированы в качестве электролюминесцентных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.), тетрагидрофуран (х. ч.), батофенантролин (х. ч.), трифенилфосфиноксид (х. ч.),  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (х. ч.),  $\text{NaOH}$  (ч. д. а.),  $\text{KOH}$  (ч. д. а.), серу (ч. д. а.), хлорацетамид (х. ч.), 2-нафтиламин (х. ч.), триэтиламин (х. ч.), диметилформамид (ДМФА) (х. ч.),  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{DMCO-d}_6$ , метанол (х. ч.), этиловый спирт 96% (х. ч.).

Содержание водорода, углерода и азота определяли методом элементного микроанализа на С,Н,Н-анализаторе ЦКП МГУ (кафедра органической химии химического факультета МГУ).

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** выполняли в атмосфере аргона на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в интервале температур 20–1000°C (скорость нагрева 10 град/мин). Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы изучали при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия), совмещенного с термоанализатором Netzsch STA 409 PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ) и 58 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ).

**Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)** на ядрах  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре фирмы Avance-400 Bruker (400 МГц) в диапазоне 0–16 м.д. в ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова. Данные были обработаны при помощи программного пакета MestReNova 9. Химические сдвиги представлены относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга–Брентано с одномерным детектором LynxEye с образцом, диспергированным на кремниевой вращающейся подложке ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, сканирование  $\theta/\theta$  с изменяющимися размерами щелей в диапазоне углов  $2\theta$  от 4° до 65°, шаг 0.020°). Порошкограмма была описана с использованием программного обеспечения TOPAS 5.

**Спектры поглощения** измеряли в диапазоне 250–800 нм на спектрометре Perkin–Elmer Lambda 650.

**Растворимость КС лантанидов** измеряли при комнатной температуре в соответствии со следующей методикой: суспензию 150 мг каждого соединения в 10 мл растворителя кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Далее 5 мл раствора отфильтровывали в сосуд с известной массой и растворитель выпаривали. Таким образом, изменение массы сосуда соответствовало количеству растворенного продукта.

**Спектры фотолюминесценции** при температурах 77 и 298 К были получены на мультисканальном спектрометре S2000 (Ocean Optics) с азотным лазером ЛГИ-21 ( $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм) в качестве источника возбуждения.

**Квантовый выход** определяли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (HORIBA) при комнатной температуре (возбуждение производилось через лиганд), использовали абсолютный метод в интеграционной сфере. Измерения времени жизни люминесценции проводили на том же приборе.

### *Синтез нафто[1,2-d]тиазол-2-карбоксилата калия K(ntz)*

**Синтез 2-(нафталин-1-иламино)-2-тиооксоацетамиды.** Смесь 21.08 г (147 ммоль) 1-нафтиламина, 27 мл (192 ммоль) триэтиламина и 18.75 г (586 ммоль) серы в 134 мл ДМФА перемешивали в течение 30 мин. Затем добавляли 12.44 г (133.8 ммоль) хлорацетамида и перемешивали еще 14 ч. Далее раствор разбавляли водой до 1600 мл. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывали, подсушивали, смывали ацетоном до бесцветного слива (~650 мл), фильтрат упаривали досуха. Полученный порошок перекристаллизовывали из этанола. Получили 13.40 г желтых кристаллов. Выход 40%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 7.53–7.61 (м., 4H), 7.69–7.72 (м., 1H), 7.95 (д., 1H,  $^3J = 8.0$  Гц), 8.15 (уш. с., 1H), 8.17 (уш. с., 1H), 12.40 (с., 1H).

**Синтез нафто[1,2-d]тиазол-2-карбоксамида.** В раствор 82.40 г (250 ммоль)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в 152 мл воды добавляли при сильном перемешивании раствор 4.59 г (20 ммоль) 2-(нафталин-1-иламино)-

2-тиооксоацетамида в 305 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола. Получили 2.77 г оранжевых кристаллов. Выход 61%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 7.68–7.72 (м., 1H), 7.76–7.80 (м., 1H), 8.06 (д., 1H,  $^3J = 8.8$  Гц), 8.12–8.14 (м., 2H), 8.23 (д., 1H,  $^3J = 8.9$  Гц), 8.50 (уш.с., 2H), 8.78 (д., 1H,  $^3J = 8.2$  Гц).

**Синтез нафто[1,2-d]тиазол-2-карбоксилата калия.** К 2.76 г (11.7 ммоль) нафто[1,2-d]тиазол-2-

карбоксамида прикапывали 65 мл 10%-ного водного раствора KOH. Смесь розоватого цвета кипятили с обратным холодильником в течение 45 мин. Затем горячий раствор фильтровали, фильтрат охлаждали и отфильтровывали осадок сероватого цвета. Получили 2.71 г серых чешуек. Выход 94%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $D_2O$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 7.55–7.59 (м., 1H), 7.63–7.67 (м., 1H), 7.74–7.80 (м., 2H), 7.91 (д., 1H,  $^3J = 8.1$  Гц), 8.53 (д., 1H,  $^3J = 8.1$  Гц).

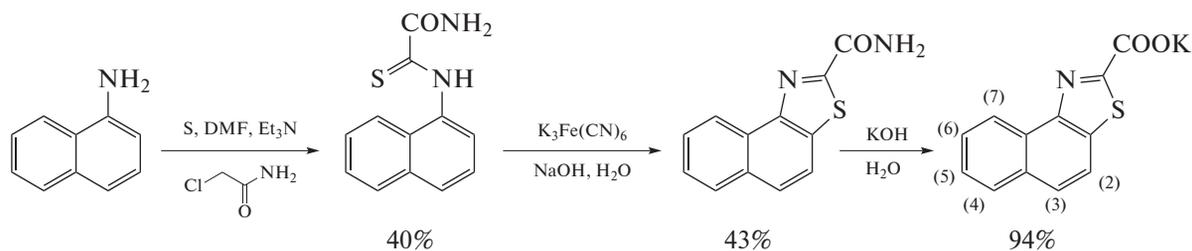


Схема 1. Схема синтеза К(нтз).

#### Синтез нафто[2,1-d]тиазол-2-карбоксилата калия К(ндз)

**Синтез 1-тиоцианатонафталин-2-амин** [23]. К раствору 1.72 г (12 ммоль) 2-аминонафталина и 2.33 г (24 ммоль) тиоцианата калия в 82 мл метанола при охлаждении до  $-78^\circ\text{C}$  прикапывали 0.34 мл (6.4 ммоль) брома. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин при  $0^\circ\text{C}$ , затем 20 мин при комнатной температуре. Отфильтровывали выпавший белый осадок, промывали 10 мл метанола. Осадок высушивали в вакууме и перекристаллизовывали из этанола. Получили 1.14 г белого вещества. Выход 47%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 6.54 (уш.с., 2H), 7.12 (д., 1H,  $^3J = 8.9$  Гц), 7.25–7.28 (м., 1H), 7.55–7.59 (м., 1H), 7.76 (д., 1H,  $^3J = 7.9$  Гц), 7.82 (д., 1H,  $^3J = 9.0$  Гц), 8.04 (д., 1H,  $^3J = 8.4$  Гц).

**Синтез этилнафто[2,1-d]тиазол-2-карбоксилата.** Навеску 0.92 г (9.5 ммоль) тригидрата сульфида натрия растворяли при небольшом нагревании в 6.2 мл воды и добавляли 2.4 мл этанола. В теплый раствор при перемешивании порциями добавляли 0.95 г (4.7 ммоль) 1-тиоцианатонафталин-2-амин и полученную смесь кипятили при перемешивании до тех пор, пока образовавшееся коричневое масло полностью не растворилось. Раствор охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 5 М уксусной кислотой. Образовавшееся масло экстрагировали 20 мл хлороформа, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха.

Полученное желтое масло смешивали с 1.29 мл (9.5 ммоль) диэтилоксалата и перемешивали ночь при  $175^\circ\text{C}$ . Зеленый раствор охлаждали до комнатной температуры и отгоняли на масляном насосе избыток диэтилоксалата. Остаток разбавляли 3 мл смеси EtOH : 3 M HCl (1 : 3). Образовался желтый раствор с зеленым липким веществом. Вещество отфильтровывали и промывали 2 мл 75%-ного этанола. Полученный черно-зеленый порошок высушивали на воздухе. Продукт очищали методом колоночной хроматографии, элюент – петролейный эфир : этилацетат (10 : 1 ... 5 : 1). Получили 0.70 г оранжевого порошка. Выход 57%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 1.52 (т., 3H,  $^3J = 7.2$  Гц), 4.59 (кв., 2H,  $^3J = 7.2$  Гц), 7.62–7.67 (м., 2H), 7.93 (д., 1H,  $^3J = 8.9$  Гц), 7.98–8.00 (м., 1H), 8.10–8.12 (м., 1H), 8.19 (д., 1H,  $^3J = 9.0$  Гц).

**Синтез нафто[2,1-d]тиазол-2-карбоксилата калия.** Навеску 0.54 г (2.1 ммоль) этилнафто[2,1-d]тиазол-2-карбоксилата вносили в смесь 8.8 мл ТГФ и 2.2 мл воды и добавляли 3.12 мл 0.86 М водного раствора KOH. Суспензию кипятили ночь до образования раствора. Полученный раствор упаривали. Остаток перекристаллизовывали из смеси 10 мл ТГФ и 4.1 мл воды, добавляли еще 5 мл ТГФ и охлаждали в морозильнике. Выпавшее вещество отфильтровывали, промывали 5 мл ТГФ и высушивали на воздухе. Получили 0.42 г светло-желтых иголок. Выход 74%.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ , 27°C),  $\delta$ , м.д.: 7.57–7.66 (м., 2H), 7.93 (д., 1H,  $^3J = 8.8$  Гц), 8.03 (д., 1H,  $^3J = 8.8$  Гц), 8.05–8.10 (м., 2H).

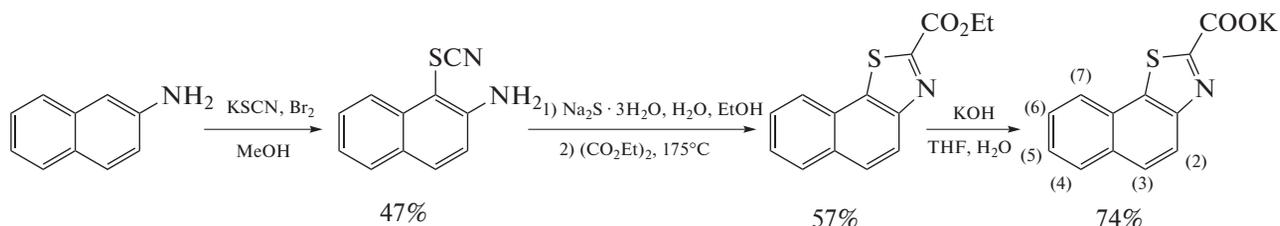
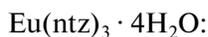
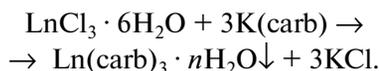


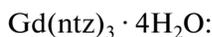
Схема 2. Схема синтеза K(ndz).

## Синтез КС лантанидов

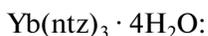
**Синтез  $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ;  $\text{carb} = \text{ntz}^-, \text{ndz}^-$ ).** К раствору 0.1 г K(carb) в 5–10 мл воды приливали 5 мл водного раствора хлорида лантанида. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Получили 0.07 г белого порошка. Выход  $\sim 70\%$ .



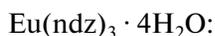
	С	Н	Н
Найдено, %:	47.04;	2.42;	4.78.
Для $\text{EuC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 908.8$ )			
вычислено, %:	47.57;	2.88;	4.62.



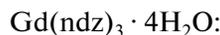
	С	Н	Н
Найдено, %:	46.98;	2.33;	4.07.
Для $\text{GdC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 929.8$ )			
вычислено, %:	46.5;	2.82;	4.52.



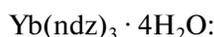
	С	Н	Н
Найдено, %:	46.55;	2.34;	4.89.
Для $\text{YbC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 914.1$ )			
вычислено, %:	47.3;	2.86;	4.59.



	С	Н	Н
Найдено, %:	48.01;	2.36;	4.79.
Для $\text{EuC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 908.8$ )			
вычислено, %:	47.57;	2.88;	4.62.



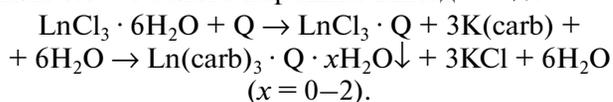
	С	Н	Н
Найдено, %:	46.33;	2.29;	4.13.
Для $\text{GdC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 929.8$ )			
вычислено, %:	46.5;	2.82;	4.52.



	С	Н	Н
Найдено, %:	47.28;	2.47;	4.95.
Для $\text{YbC}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ( $M = 914.1$ )			
вычислено, %:	47.3;	2.86;	4.59.

**Синтез  $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot Q$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ;  $\text{carb} = \text{ntz}^-, \text{ndz}^-$ ,  $Q = \text{TPPO}, \text{BPhen}$ )**

К 5 мл водного раствора хлорида лантанида в воде приливали эквимолярный раствор нейтрального лиганда в спирте, затем после продолжительного перемешивания добавляли раствор 0.1 г K(btz) в 5–10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Получили 0.077 г белого порошка. Выход  $\sim 77\%$ .



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## Установление состава полученных соединений

Синтез однороднолигандных карбоксилатов европия и иттербия проводили по обменной реакции между калиевой солью кислоты и хлоридом лантанидов в воде, поскольку полученные КС менее растворимы в воде, чем побочные продукты (KCl), и устойчивы в водной среде. Полученные комплексы оказались рентгеноаморфными, для получения кристаллических образцов была проведена перекристаллизация из ТГФ (рис. 1).

Гидратный состав полученных КС лантанидов был установлен на основании данных термогравиметрического анализа. Например, потеря мас-

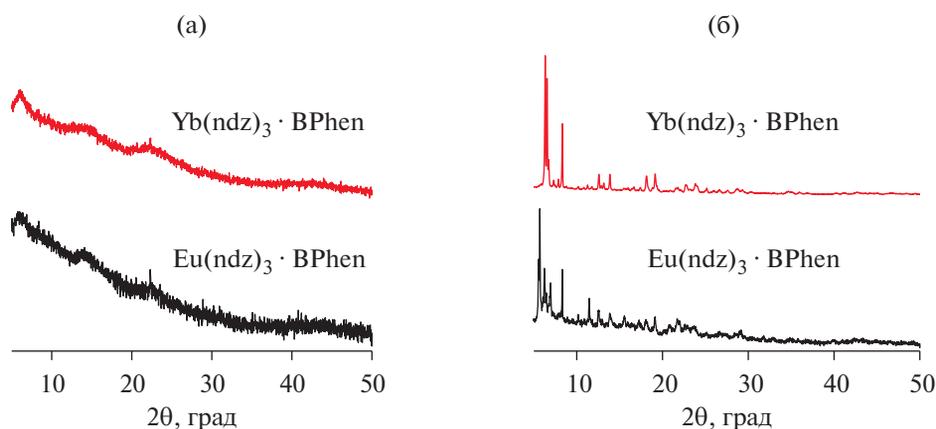


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных из воды (а) и после перекристаллизации из ТГФ (б).

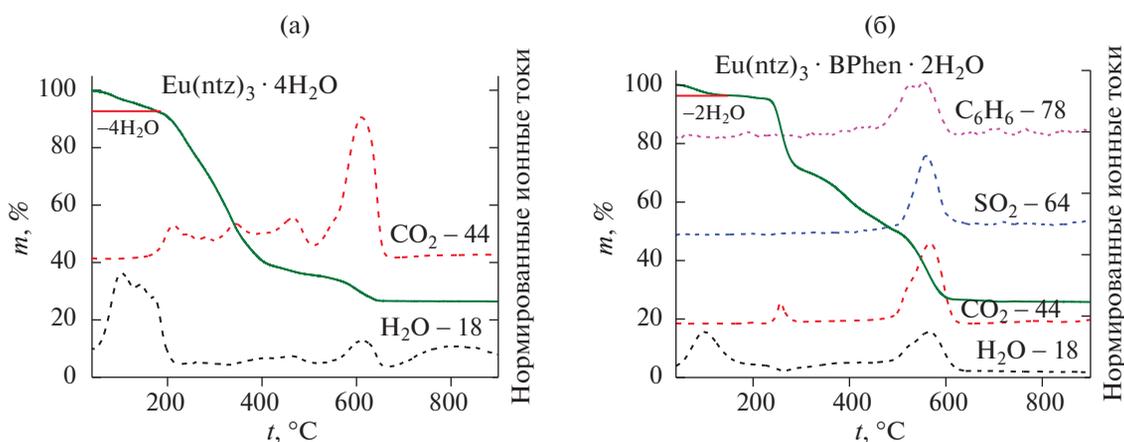


Рис. 2. Результаты ТГА с масс-спектрометрией выделяющихся газов для  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot \text{BPhen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б).

сы при дегидратации составляет  $\sim 7\%$  при разложении  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует потере четырех молекул воды (рис. 2а), и  $3.5\%$  при разложении  $\text{Eu}(\text{ntz})_3\text{BPhen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что отвечает потере двух молекул воды (рис. 2б).

В отсутствие структурных данных косвенную информацию о строении комплексов получали с использованием  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии в ДМСО- $d_6$  на примере КС европия. Магнитный момент европия приводит к сдвигу и уширению сигналов протонов аниона лиганда в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре КС. В случае полной диссоциации комплекса такое влияние не наблюдается вследствие отсутствия связи металл–лиганд, как мы продемонстрировали это ранее на примере бензофураната европия [24]. В результате частичной диссоциации в растворе будут находиться как связанные, так и не связанные с ионом европия ионы лиганда, следовательно, в спектре будут присутствовать и сигналы КС лантанида, и отдельно сигналы аниона кислоты. Однако в случае обратимой диссоциации

со скоростью измерения ниже, чем скорость диссоциации/ассоциации аниона кислоты к лантаниду, будет наблюдаться один набор сигналов, являющийся суперпозицией обоих случаев [25, 26].

Были получены  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры калиевых солей и КС лантанидов. Для соединений состава  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  наблюдается наиболее заметный сдвиг сигнала протона, ближайшего к атому азота. Так, сигнал протона (1) сдвигается на  $0.7$  ppm, тогда как сигнал протона (6) сдвигается только на  $0.3$  ppm, а сигналы протонов (2–5) не сдвигаются (рис. 3), что может свидетельствовать о координации лантанидом гетероатома азота. Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах соединений с анионом  $\text{ndz}^-$ .

Растворимость полученных соединений была измерена в воде, этиловом спирте и ТГФ (табл. 1). Как и ожидалось, растворимость полученных КС очень высока по сравнению с типичной растворимостью ароматических карбоксилатов лантанидов [14, 27, 28]. Так, растворимость  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в во-

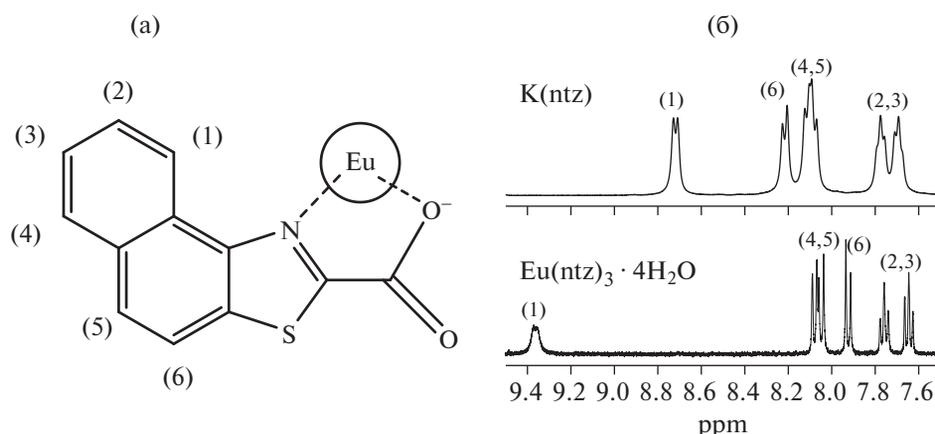


Рис. 3. Предположительная координация аниона нафто[1, 2]тиазол-2-карбоновой кислоты лантанидом (а),  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры  $\text{K}(\text{ntz})$  и  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{DMSO-d}_6$  (б).

де превышает растворимость бензоата европия, содержащего всего одно бензольное кольцо в составе аниона, но не содержащего гетероатомы [26]. Кроме того, важно, что в некоторых растворителях растворимость превышает 5 г/л, что позволяет использовать их для нанесения тонких пленок из раствора [29].

Таблица 1. Полученная растворимость КС лантанидов с выбранными лигандами ( $\pm 0.04$  г/л)

Образец	Растворимость, г/л	
	в воде	в ТГФ
$\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.4	10.2
$\text{Yb}(\text{ntz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.3	11.1
$\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot \text{TPPO}$	—	6.7
$\text{Yb}(\text{ntz})_3 \cdot \text{TPPO}$	—	4.4
$\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot \text{BPhen}$	—	4.7
$\text{Yb}(\text{ntz})_3 \cdot \text{BPhen}$	—	7.3
$\text{Eu}(\text{ndz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.3	5.4
$\text{Yb}(\text{ndz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.2	3.8
$\text{Eu}(\text{ndz})_3 \cdot \text{TPPO}$	—	2.8
$\text{Yb}(\text{ndz})_3 \cdot \text{TPPO}$	—	2.3
$\text{Eu}(\text{ndz})_3 \cdot \text{BPhen}$	—	13.6
$\text{Yb}(\text{ndz})_3 \cdot \text{BPhen}$	—	14.8

#### Люминесцентные свойства КС лантанидов

Для изучения фотофизических свойств полученных соединений были измерены спектры поглощения растворов солей гетероароматических кислот, для оценки энергии триплетного возбужденного состояния — спектры люминесценции КС гадолиния при температуре жидкого азота и комнатной температуре. Изучение люминесцентных свойств КС иттербия включало измерение спектров люминесценции, а в случае КС европия были также измерены спектры возбуждения, времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы люминесценции.

Измеренные спектры поглощения гетероароматических соединений позволили с помощью закона Бугера–Ламберта–Бера оценить их коэффициенты молярной экстинкции:  $62500 \text{ (M cm)}^{-1}$  для  $\text{K}(\text{ntz})$  и  $62000 \text{ (M cm)}^{-1}$  для  $\text{K}(\text{ndz})$  (рис. 4а).

В спектрах низкотемпературной люминесценции КС гадолиния по сравнению со спектрами, зарегистрированными при комнатной температуре, наблюдается ярко выраженная полоса фосфоресценции в более длинноволновой области (рис. 5). Самый коротковолновый максимум данной полосы используется для оценки энергии триплетного возбужденного состояния [30]. Для обоих лигандов триплетный уровень составил  $\sim 18800 \text{ cm}^{-1}$ , что достаточно для возбуждения и иона  $\text{Eu}^{3+}$ , энергия возбужденного состояния которого составляет  $17200 \text{ cm}^{-1}$ , и иона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $10000 \text{ cm}^{-1}$ ). Таким образом, увеличение степени сопряжения и введение гетероатома в  $\alpha$ -положение позволяют достичь достаточной энергии триплетного возбужденного состояния.

Измерение спектров люминесценции полученных КС иттербия и европия показало, что в комплексах наблюдается яркая ионная люминесценция европия, тогда как интенсивность люми-

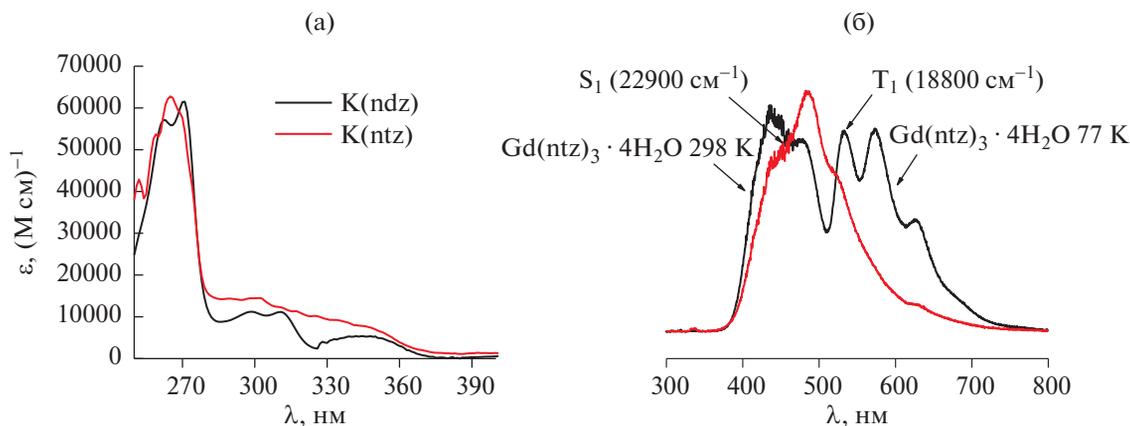


Рис. 4. Спектры поглощения растворов K(ntlz) и K(ndz) в H<sub>2</sub>O (а). Спектры люминесценции Gd(ntlz)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O при 77 и 298 К (б).

несценции иттербия довольно низкая в составе всех КС (рис. 5).

Для оценки эффективности люминесценции используется квантовый выход (QY), однако высокую интенсивность люминесценции обеспечивает большая величина произведения поглощения на квантовый выход [14, 31]:

$$L \sim \epsilon QY. \quad (1)$$

Несмотря на низкие квантовые выходы, величина  $L$  однороднолигандных КС европия достигает  $156.25 \text{ (M cm)}^{-1}$  для комплекса Eu(ntlz)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O и  $1550 \text{ (M cm)}^{-1}$  для комплекса Eu(ndz)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

Для определения факторов, лимитирующих квантовый выход, была определена эффективность сенсбилизации иона европия лигандами и квантовый выход при прямом возбуждении. Для этого были рассчитаны излучательные времена жизни иона европия из спектров люминесценции (табл. 2) [32]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = 14.65n^3 \left( \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}} \right) (c^{-1}), \quad (2)$$

где  $n$  – показатель преломления материала (для порошков составляет  $\sim 1.5$ ),  $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$  – соотношение интегральных интенсивностей люминесценции и интенсивности полосы перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . С использованием этих значений был рассчитан квантовый выход при прямом возбуждении:

$$QY_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}}. \quad (3)$$

Эффективность сенсбилизации рассчитывали как отношение квантовых выходов:

$$\eta_{\text{sens}} = \frac{QY}{QY_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}}. \quad (4)$$

Полученные значения (табл. 2) показывают, что для разнолигандных комплексов ключевым является тушение люминесценции, а в случае однороднолигандных комплексов невысокая эффективность сенсбилизации также играет важную роль.

В качестве материала для OLED протестировали однороднолигандные КС, чтобы оценить, обеспечивает ли предложенный дизайн лиганда

Таблица 2. Значения фотофизических характеристик полученных соединений

Образец	Время жизни, мс	Излучательное время жизни, мс	Внутренний квантовый выход, %	Квантовый выход, %	Эффективность сенсбилизации, %
Eu(ntlz) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.16	2.35	14.8	0.25	1.68
Eu(ndz) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.28	2.65	9.45	2.5	26.45
Eu(ntlz) <sub>3</sub> · TPPO	0.22	2.09	9.37	1.5	16
Eu(ndz) <sub>3</sub> · TPPO	0.34	2.59	7.55	5.42	71.78
Eu(ntlz) <sub>3</sub> · BPhen	0.31	3.56	11.45	2.1	18.34
Eu(ndz) <sub>3</sub> · BPhen	0.46	2.63	5.68	5	88

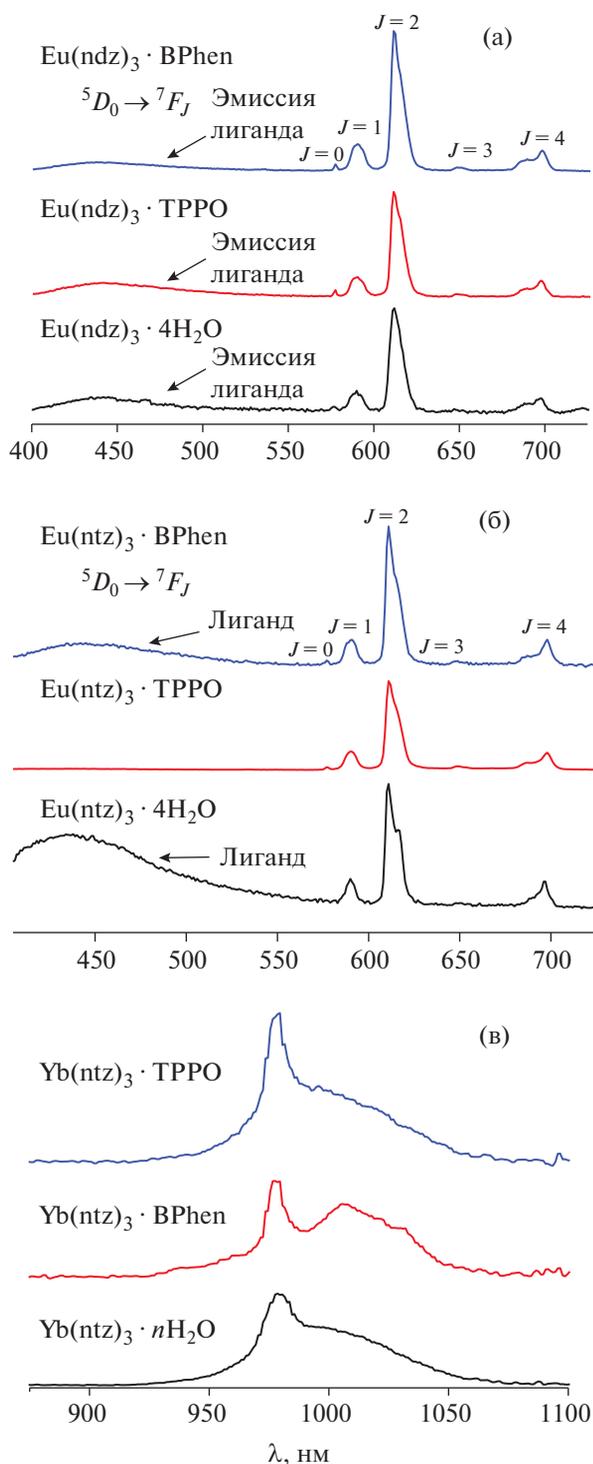


Рис. 5. Спектры люминесценции  $\text{Eu}(\text{ndz})_3 \cdot \text{Q}$  (а),  $\text{Eu}(\text{ntz})_3 \cdot \text{Q}$  (б) и  $\text{Yb}(\text{ntz})_3 \cdot \text{Q}$  (в).

(рост длины сопряжения и введение гетероатома) достаточные электронные свойства. Использование разнолигандных комплексов в данном случае не позволит оценить роль анионного лиганда, по-

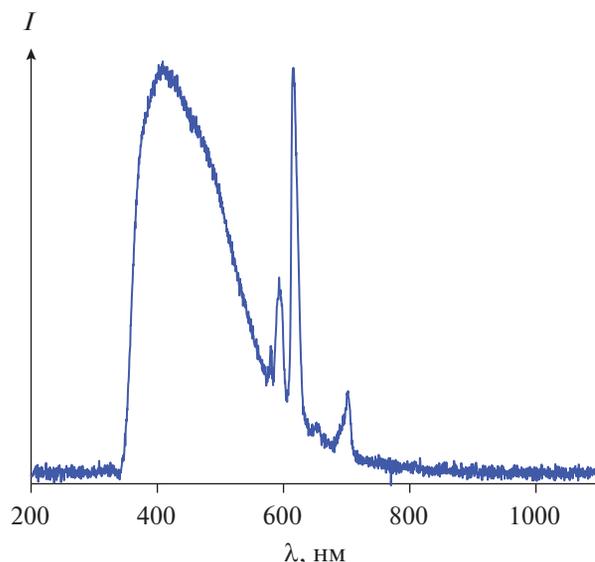


Рис. 6. Спектр электролюминесценции OLED2 при 6 В.

скольку выбранные нейтральные лиганды обладают электронной подвижностью [33].

#### Применение в качестве материалов для OLED

Получены OLED-устройства, гетероструктуры которых приведены в табл. 3. При этом в качестве составляющих слоев использовали хорошо известные стандартные слои. Для нанесения пленок КС использовали метод spin-coating, скорость вращения подложки составляла 1500 об/мин из растворов с концентрацией 5 г/л. Пленки наносили из ТГФ.

Измерение спектров электролюминесценции показало, что OLED1 не демонстрирует ионную люминесценцию европия, что связано с низким квантовым выходом. В то же время OLED2 демонстрирует электролюминесценцию, яркость которой достигает  $1.2 \text{ кд/м}^2$ . В его спектре присутствует полоса эмиссии европия, что подтверждает наличие достаточной электронной подвижности этого материала, которая компенсирует даже достаточно невысокий квантовый выход (рис. 6). Широкая полоса эмиссии в синей области соответствует люминесценции дырочно-транспортного слоя PVK, это подтверждает, что  $\text{Eu}(\text{ndz})_3$  действительно обладает электронной подвижностью.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что подход к дизайну КС лантанидов, основанный на использовании в качестве анионного лиганда трициклических гетероароматических карбоксилат-анионов, приводит к получению ярко люминесцирующих растворимых соединений, обладающих подвижностью но-

Таблица 3. Данные о гетероструктурах полученных OLED-устройств

	Анод	HIL	HTL	EL	ETL	EIL	Катод
OLED1	ITO	PEDOT:PSS	PVK	Eu(utz) <sub>3</sub>	TAZ	—	Al
OLED2	ITO	PEDOT:PSS	PVK	Eu(ndz) <sub>3</sub>	TAZ	—	Al

сителей заряда. Введение в состав КС лигандов, содержащих гетероатом азота в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы, приводит к заметному увеличению растворимости, что, вероятно, связано с участием атома азота в координации ионом лантанида. Наличие обедненной электронами системы в лиганде с высокой степенью сопряжения в сочетании с фотолюминесценцией и растворимостью позволило успешно протестировать КС европия в качестве эмиссионного слоя OLED.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00250) и Президентского гранта МК-2799.2019.3.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khudoleeva V.Y., Utochnikova V.V., Kalyakina A.S. et al. // Dye. Pigment. 2017. V. 143. P. 348. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.04.058*
2. *Cadiou A., Brites C.D.S., Costa P.M.F.J. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 8. P. 7213. https://doi.org/10.1021/nn402608w*
3. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 5. P. 1801239. https://doi.org/10.1002/adom.201801239*
4. *Kaczmarek A.M., Maegawa Y., Abalymov A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 11. P. 13540. https://doi.org/10.1021/acsaami.0c01470*
5. *Runowski M., Woźny P., Lis S. et al. // Adv. Mater. Technol. 2020. P. 1901091. https://doi.org/10.1002/admt.201901091*
6. *Xu H., Chen R., Sun Q. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 10. P. 3259. https://doi.org/10.1039/C3CS60449G*
7. *Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2357. https://doi.org/10.1021/cr010448y*
8. *Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 1. P. 73. https://doi.org/10.1134/S0036023606010141*
9. *Santos H.P., Gomes E.S., dos Santos M.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.030*
10. *Wang L., Zhao Z., Wei C. et al. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 11. P. 1. https://doi.org/10.1002/adom.201801256*
11. *Kalsi P.S. 6th ed. New Age International, 2007. 652 p.*
12. *Armaroli N., Cola L. De, Balzani V. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. № 4. P. 553.*
13. *Hilder M., Lezhnina M., Junk P.C.C. et al. // Polyhedron. 2013. V. 52. P. 804. https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.047*
14. *Utochnikova V.V., Kuz'mina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679. https://doi.org/10.1134/S1070328416090074*
15. *Уточникова В.В., Латипов Е.В., Абрамович М. и др. Pat. 2017100582 USA. РФ, 2017.*
16. *Shul'gin V.F., Abkhairova S.V., Konnik O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 678. https://doi.org/10.1134/S0036023613060223*
17. *Konnik O.V., Shul'gin V.F., Abkhairova S.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 1. P. 28. https://doi.org/10.1134/S1070328414010035*
18. *Koshelev D.S., Chikineva T.Y., Kozhevnikova (Khudoleeva) V.Y. et al. // Dye. Pigment. Elsevier Ltd, 2019. V. 170. P. 107604. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107604*
19. *Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Lepnev L.S. et al. // J. Lumin. 2015. V. 170. P. 633. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.033*
20. *Bünzli J.-C.G., Comby S., Chauvin A.-S.S. et al. // J. Rare Earths. 2007. V. 25. № 3. P. 257. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60420-7*
21. *Korshunov V.M., Ambrozovich S.A., Kareva E.R. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1348. № 1. P. 012042. https://doi.org/10.1088/17426596/1348/1/012042*
22. *Giroto E., Pereira A., Arantes C. et al. // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.027*
23. *Ambroggi V., Grandolini G., Perioli L. et al. // Synthesis (Stuttg). 1992. https://doi.org/10.1055/s-1992-26191*
24. *Utochnikova V.V., Koshelev D.S., Medvedko A.V. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2017. V. 74. P. 191. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.038*
25. *Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al. // Chem. A Eur. J. 2015. V. 21. № 49. P. 17921. https://doi.org/10.1002/chem.201501816*

26. *Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al.* // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 59. P. 14944. <https://doi.org/10.1002/chem.201703543>
27. *Utochnikova V.V.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 398. P. 113006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.003>
28. *Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Solodukhin N.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. V. 2019. № 18. P. 2320. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801561>
29. *Bünzli J.-C.G.* // Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014. P. 125. <https://doi.org/10.1002/9781118682760.ch04>
30. *Utochnikova V.V., Grishko A.Y., Koshelev D.S. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2017. V. 74. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.052>
31. *Bünzli J.-C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
32. *Binnemans K.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
33. *Kozlov M.I., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A. et al.* // Dalton. Trans. 2019. <https://doi.org/10.1039/c9dt03823j>

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.67;546.36;546.732;548.3

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ  $\text{Co}^{\text{II}}$  НА СОСТАВ  
И СТРОЕНИЕ ДИМЕТИЛМАЛОНАТОВ  $\text{Cs-Co}^{\text{II}}$

© 2021 г. Е. Н. Зорина-Тихонова<sup>а</sup>, \*, А. К. Матюхина<sup>а</sup>, Г. Г. Александров<sup>а</sup>,  
М. А. Кискин<sup>а</sup>, А. А. Сидоров<sup>а</sup>, И. Л. Еременко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ezorinatikhonova@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

При варьировании исходной соли кобальта(II) ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в реакции с диметилмалонатом цезия (соотношение реагентов 1 : 2) получены координационные соединения кобальта(II)  $\{[\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1) и  $\{[\text{Cs}_8\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{34}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2) ( $\text{Me}_2\text{Mal}^{2-}$  – дианион диметилмалоновой кислоты) соответственно. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристалл комплекса 1 образован анионными слоями диметилмалоната кобальта(II) и аквагидратированными катионами цезия между ними, а кристалл 2 состоит из 36-ядерных сферических анионов с атомами кобальта(II), катионов цезия и сольватированных и координированных молекул воды.

**Ключевые слова:** кобальт(II), цезий, диметилмалоновая кислота, карбоксилатные комплексы, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020227

ВВЕДЕНИЕ

Гетерометаллические координационные соединения малоновой кислоты и ее замещенных аналогов в отсутствие дополнительных органических лигандов в основном представлены координационными полимерами различного строения [1–26]. Примеры островных соединений малочисленны [27–30]. В основе строения большинства представленных соединений лежит моноядерный бис-хелатный фрагмент  $\{\text{M}^{\text{II}}(\text{R}^1\text{R}^2\text{mal})_2\}^{2-}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – атом 3d-металла,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2 = \text{H}$  или соответствующий углеводородный заместитель), в котором два дианиона кислоты образуют два шестичленные хелатных цикла с одним атомом переходного металла. Особняком стоят соединения  $\text{Co}^{\text{II}}$  с анионами диметилмалоновой кислоты ( $\text{Me}_2\text{Mal}^{2-}$ ). Образование бис-хелатного фрагмента  $\{\text{M}(\text{Me}_2\text{Mal})_2\}^{2-}$  для  $\text{Co}^{\text{II}}$  наблюдается только в соединении полимерного строения с барием [20], с литием и калием образуются полимерные комплексы, не содержащие шестичленных хелатных циклов с атомом  $\text{Co}^{\text{II}}$  [31, 32]. Однако для системы  $\text{K-Co}^{\text{II}}$  наблюдается образование двух соединений слоистого строения:  $\{[\text{K}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , в котором шестичленные хелатные циклы отсутствуют, и  $\{[\text{K}_6\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{28}(\text{OH})_{20}(\text{HMe}_2\text{Mal})_2(\text{Me}_2\text{Mal})_{28}] \cdot 58\text{H}_2\text{O}\}_n$ , в котором основным структурным

фрагментом является 36-ядерный гидроксокарбоксилатный полианион  $\{\text{Co}_{36}\}$  [32]. Использование органических катионов (тетрабутиламмония, триэтиламмония) приводит к образованию островных соединений с фрагментом  $\{\text{Co}_{36}\}$  [33, 34].

В настоящей работе описаны синтез и особенности строения диметилмалонатов  $\text{Co}^{\text{II}}$  с катионом  $\text{Cs}^+$  –  $\{[\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (1) и  $\{[\text{Cs}_8\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{34}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2). Показано влияние исходной соли  $\text{Co}^{\text{II}}$  на продукт реакции. На сегодняшний день описано четыре малонатных соединения, содержащих атомы цезия. Все они получены с анионами незамещенной малоновой кислоты: гомометаллический комплекс цезия [35], соединение цезия-уранила [36] и два полимера  $\text{Cs-Cu}^{\text{II}}$  [5, 6]. Малонатные соединения, содержащие одновременно атомы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$ , ранее описаны не были.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов 1 и 2 проводили на воздухе с использованием дистиллированной воды и коммерчески доступных этанола (96%),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ChemPur, 99%),  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (х. ч.), диметилмалоновой кислоты (98%, Aldrich). ИК-

спектры комплексов регистрировали на приборе Perkin Elmer Spectrum 65 методом НПВО в интервале частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Элементный анализ полученных соединений выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе EA-3000 (EuroVector).

$\{[\text{Cs}_2\text{Co}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O-кO})_2(\mu_7\text{-Me}_2\text{Mal})(\mu_6\text{-Me}_2\text{Mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**). К раствору диметилмалоната цезия (получен из 0.85 г (5.04 ммоль)  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0.33 г (2.52 ммоль) диметилмалоновой кислоты) в этаноле (25 мл) добавляли 0.30 г (1.26 ммоль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Реакционную смесь перемешивали при нагревании ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) в течение 1 ч, выпавший фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали этанолом, затем растворяли в 30 мл воды. Полученный раствор малинового цвета выдерживали на воздухе при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Образовавшиеся при медленном испарении воды через 2.5 мес фиолетовые кристаллы **1**, пригодные для РСА, отфильтровывали и высушивали на воздухе при  $t = 20^\circ\text{C}$ . Выход **1** составил 0.13 г (15% в расчете на исходное количество  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

	С	Н
Найдено, %:	17.93;	3.53.
Для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{CoCs}_2\text{O}_{13}$		
вычислено, %:	17.79;	3.28.

ИК-спектр (НПВО,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3423 ср. ш, 2980 ср, 2936 ср, 2875 ср, 1599 с, 1568 с, 1465 ср, 1417 с, 1356 с, 1323 с, 1201 ср, 1172 ср, 1050 сл, 1016 сл, 964 сл, 948 сл, 889 ср, 837 сл, 800 сл, 696 ср, 586 ср, 405 сл.

$\{[\text{Cs}_8\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O-кO})_{17}(\mu_3\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_{15}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_6\text{-Me}_2\text{Mal-к}^2\text{O, O}')_4(\mu_5\text{-Me}_2\text{Mal-к}^2\text{O, O}')_{12}(\mu_4\text{-Me}_2\text{Mal-к}^2\text{O, O}')_8(\mu_4\text{-Me}_2\text{Mal})_6] \cdot 40\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). Синтез осуществляли по методике, используемой для синтеза соединения **1**. Реагенты: ацетат кобальта(II) (0.30 г, 1.20 ммоль), гидроксид цезия (0.81 г, 4.80 ммоль), диметилмалоновая кислота (0.32 г, 2.40 ммоль). Цвет водного раствора и кристаллов малиновый. Кристаллы, пригодные для РСА, образовывались через 3 мес. Выход **2** составил 0.038 г (13% в расчете на исходное количество  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

	С	Н
Найдено, %:	20.81;	4.18.
Для $\text{C}_{150}\text{H}_{348}\text{Co}_{36}\text{Cs}_8\text{O}_{214}$		
вычислено, %:	20.56;	4.00.

ИК-спектр (НПВО,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3530 ср, 3400 ср. ш, 2982 сл, 2939 сл, 2877 сл, 1587 с, 1531 с, 1458 ср, 1423 ср, 1343 с, 1187 ср, 1140 ср, 967 сл, 936 сл, 888 ср, 808 ср, 788 ср, 723 с, 653 ср, 606 с, 553 ср, 477 ср, 431 ср.

**Рентгеноструктурный анализ** монокристаллов комплексов **1** и **2** выполнен на дифрактометре

Bruker Apex II (CCD-детектор,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) [37]. Для обоих соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [38]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проводили с использованием комплекса программ SHELX-97 [39]. Кристаллографические параметры **1** и **2** приведены в табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (№ 1999996 (**1**), 1999997 (**2**); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с диметилмалонатом цезия  $\text{Cs}_2\text{Me}_2\text{Mal}$  (получен *in situ* взаимодействием  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Mal}$ ) в этаноле приводит к образованию фиолетового осадка, последующей перекристаллизацией которого в воде получено соединение  $\{[\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**). Замена исходной соли – хлорида кобальта(II) – на ацетат кобальта(II) в аналогичных условиях приводит к образованию соединения  $\{[\text{Cs}_8\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{34}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**). Следует отметить, что подобное влияние природы исходной соли  $\text{Co}^{\text{II}}$  наблюдалось нами ранее в случае диметилмалонатов кобальта(II) и калия [32]. Отметим, что для получения соединений **1** и **2** в кристаллическом виде требуется длительная выдержка водных растворов этих веществ (2.5–3 мес) при комнатной температуре, что, вероятно, связано с установлением определенного равновесия, необходимого для формирования кристаллической фазы и роста кристаллов. Кроме того, можно полагать, что наличие в реакционной среде анионов уксусной кислоты в случае формирования **2** создает благоприятные условия для гидролиза и образования гидроксокомплексов.

По данным РСА, соединение  $\{[\text{Cs}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/c$ ) в виде гидрата с одной молекулой воды (табл. 1). Все атомы  $\text{Co}^{\text{II}}$  в соединении **1** являются структурно-эквивалентными и находятся в искаженном тетраэдрическом окружении (хромофор  $\text{CoO}_4$ , углы  $\text{OCoO}$  лежат в диапазоне  $92.9(3)^\circ\text{--}126.7(3)^\circ$ ), сформированном исключительно атомами О дианионов кислоты ( $\text{Co}\text{--O}(\text{Me}_2\text{Mal}^{2-})$  1.977(10)–2.000(7)  $\text{ \AA}$ ). Каждый атом  $\text{Co}^{\text{II}}$  связан с тремя другими атомами  $\text{Co}^{\text{II}}$ : с двумя атомами через один

**Таблица 1.** Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структур **1** и **2**

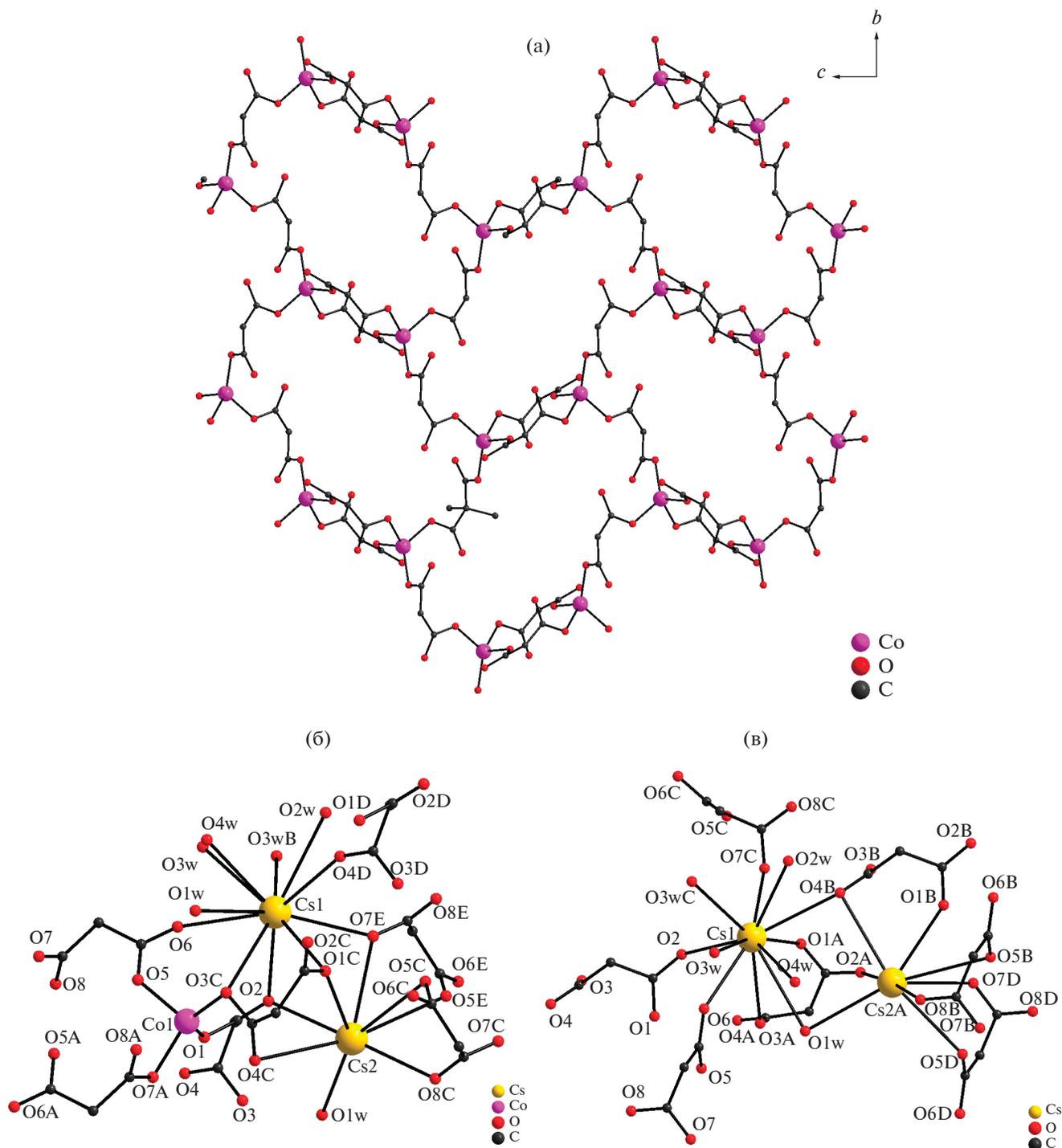
Соединение	<b>1</b>	<b>2</b>
Брутто-формула	$C_{10}H_{22}CoCs_2O_{13}$	$C_{150}H_{348}Co_{36}Cs_8O_{214}$
$M$ , г/моль	675.03	8761.04
Размер кристалла, мм	$0.35 \times 0.35 \times 0.1$	$0.14 \times 0.1 \times 0.1$
Сингония	Моноклиная	
Пр. гр.	$C2/c$	
$a$ , Å	21.831(4)	27.1048(11)
$b$ , Å	10.409(2)	28.2424(11)
$c$ , Å	17.880(3)	40.0381(16)
$\beta$ , град	99.037(3)	91.1540(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	4012.5(13)	30643(2)
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2.235	1.899
$T$ , К	160(2)	173(2)
$T_{\min}/T_{\max}$	0.3025/0.6623	0.5921/0.7456
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.490	2.938
$Z$	8	4
$F(000)$	2584	17488
$2\theta_{\min}-2\theta_{\max}$ , град	2.17–27.48	1.15–27.52
Число измеренных рефлексов	9528	97263
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4482	35164
Число уточняемых параметров	236	1860
$R_{\text{iso}}$	0.0385	0.0635
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.3865	0.2342
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.1156	0.0760
$GOOF$	1.418	0.985
$\rho_{\min}/\rho_{\max}$ , e/Å <sup>3</sup>	-8.997/5.537	-4.805/1.814

дианион  $Me_2Mal^{2-}$  (Co...Co 6.572(2) Å) и еще с одним атомом металла через два дианиона  $Me_2Mal^{2-}$  (Co...Co 5.525(2) Å) (рис. 1а).

Атомы цезия в **1** занимают две структурно-неэквивалентные позиции: Cs1 и Cs2 (рис. 1б, 1в). В обоих случаях окружение атома щелочного металла сформировано атомами O дианионов кислоты и молекул воды (Cs–O( $Me_2Mal^{2-}$ ) 2.994(9)–3.594(10) Å, Cs–O( $H_2O-kO$ ) 3.22(2)–3.528(17) Å, Cs–O( $\mu-H_2O$ ) 3.303(17)–3.597(17) Å). Координационное окружение Cs1 ( $CsO_{11}$ ) может быть описано как одношапочная пентагональная призма, а Cs2 ( $CsO_8$ ) – как квадратная антипризма (анализ геометрии окружения атомов цезия выполнен с помощью программы SHAPE 2.1 [40, 41]). В одном структурном фрагменте (рис. 1б) атомы Cs1 и Cs2 связаны между собой через три диметилмалонат-дианиона, в разных структурных фрагментах – через два дианиона и мостиковую молекулу воды. Два атома Cs1 двух разных слоев связаны через  $\mu$ -

мостиковый атом кислорода O3w, что приводит к образованию каркасной структуры (рис. 2а, 2б). В кристаллической структуре также присутствуют водородные связи между молекулами воды (координированными и сольватными) и атомами кислорода дианионов  $Me_2Mal^{2-}$  (атомы водорода не были локализованы из эксперимента, Н-связи были оценены исходя из взаимного расположения соответствующих атомов O и расстояния между ними ~2.7–3.2 Å).

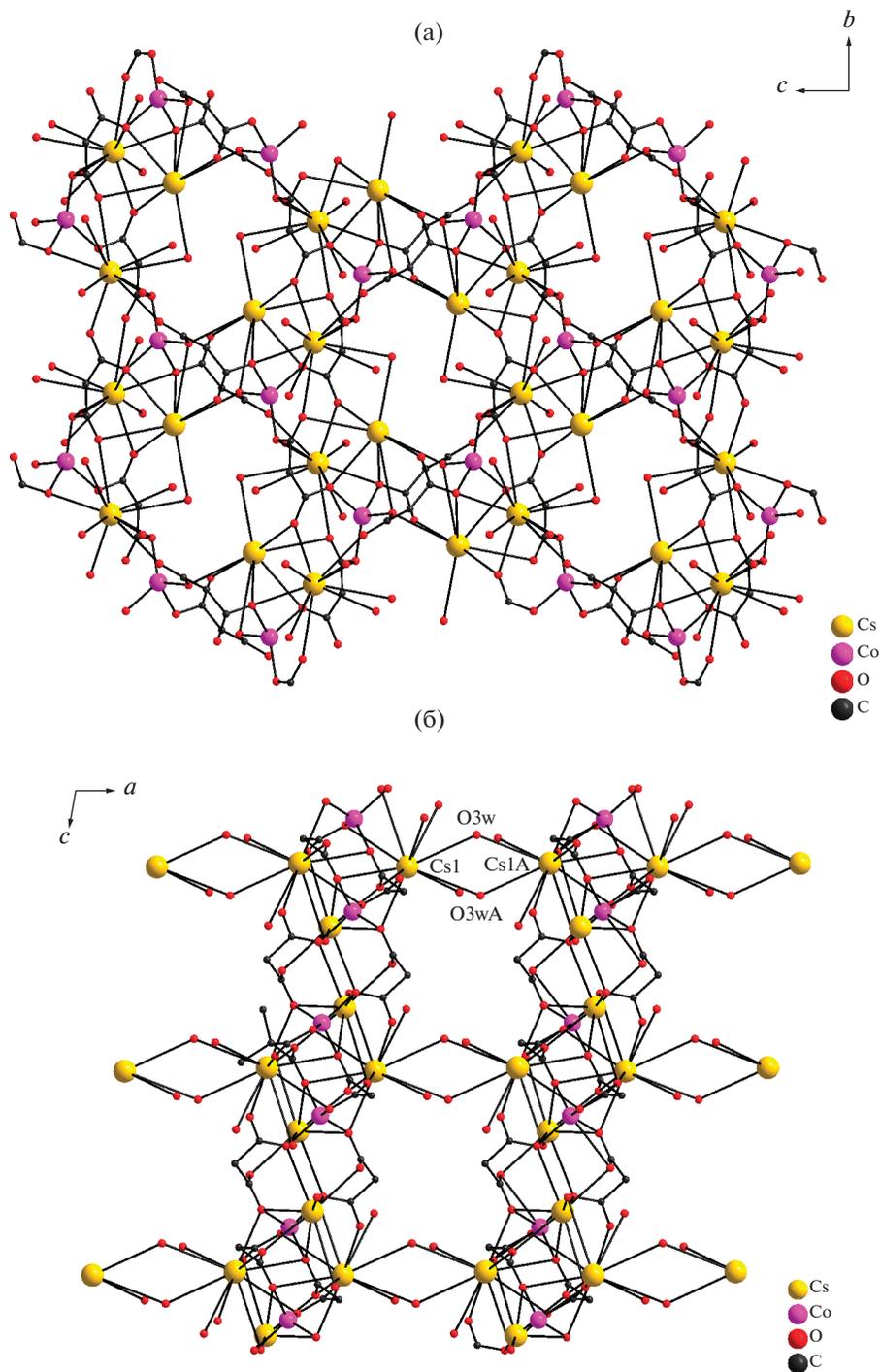
Дианионы кислоты проявляют  $\mu_7$ - и  $\mu_6$ -хелатно-мостиковый тип координации, не образуя хелатных циклов с атомами  $Co^{II}$ , однако они образуют хелатные циклы с атомами цезия. Так  $\mu_6$ -хелатно-мостиковый анион участвует в формировании шестичленного хелатного цикла с атомом Cs1, а на атоме Cs2 наблюдается образование *трис*-хелатного фрагмента (хелаты O1C–C<sub>3</sub>–O4C, O5E–C<sub>3</sub>–O7E и O5C–C<sub>3</sub>–O8C; рис. 1б). При этом  $\mu_7$ -анион образует одновременно два хелатных цикла как с Cs2, так и с Cs1 (O1C–C<sub>3</sub>–O3C). Заметим,



**Рис. 1.** Фрагмент слоя, состоящий из атомов  $\text{Co}^{\text{II}}$  и мостиковых лигандов (а); основной структурный фрагмент (б), индексы: А –  $3/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$ , В –  $1 - x, y, 1/2 - z$ , С –  $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ , D –  $x, 1 + y, z$ , E –  $x, 1 - y, -1/2 + z$ ; окружение атомов Cs1 и Cs2 разных структурных фрагментов (в), индексы: А –  $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ , В –  $x, 1 + y, z$ , С –  $1 - x, y, 1/2 - z$ , D –  $3/2 - x, 3/2 - y, 1 - z$  в **1** (атомы водорода и метильные заместители в дианионах не показаны).

что в данной архитектуре наблюдается образование хелатных циклов дианионов  $\text{Me}_2\text{Mal}^{2-}$  с атомами щелочного металла, а не переходного, что ранее нами наблюдалось в комплексе  $[\text{Li}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$  [31].

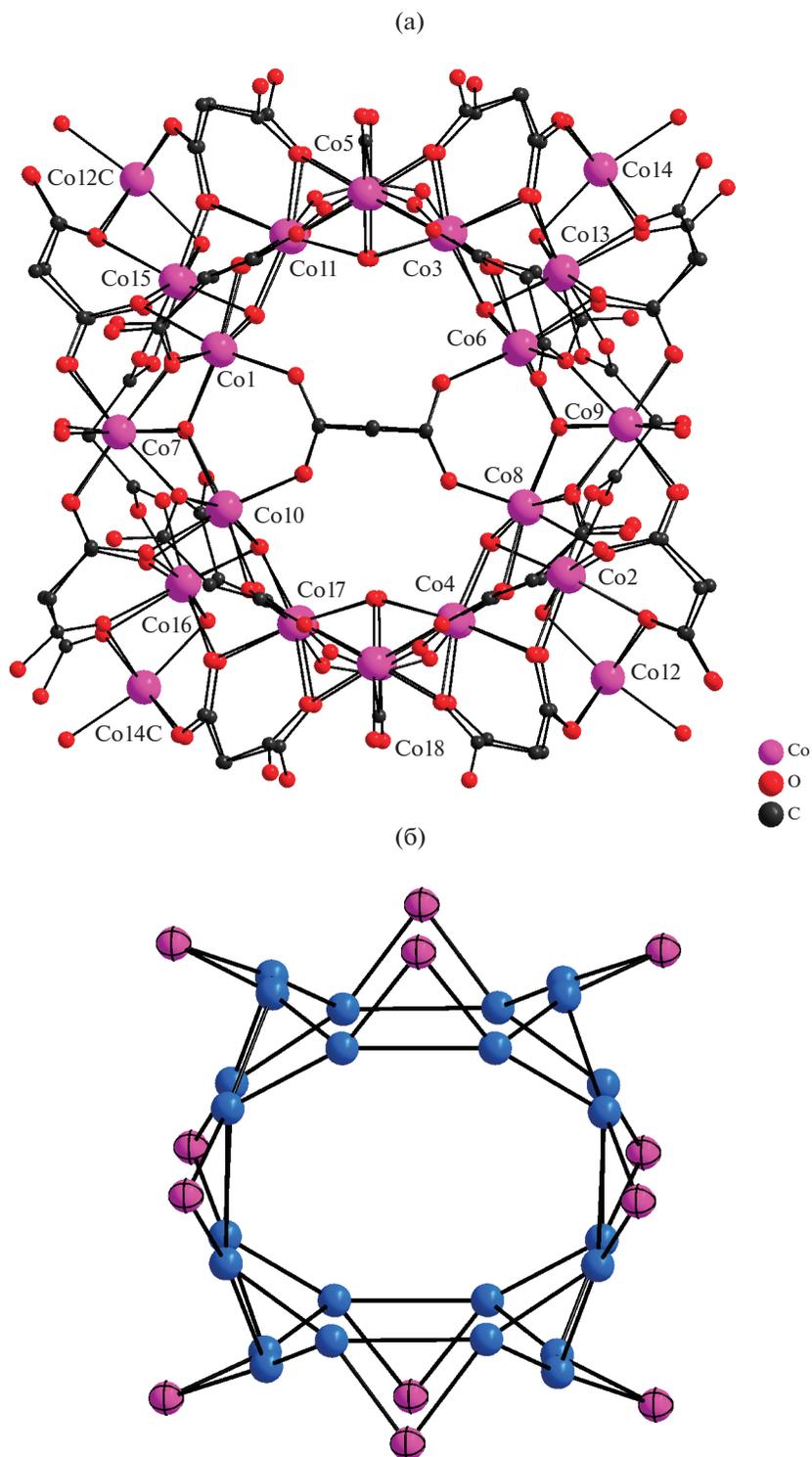
Соединение  $\{[\text{Cs}_8\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{34}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}] \cdot 40\text{H}_2\text{O}\}_n$  (2) кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/c$ ) в виде гидрата (табл. 1). Основной структурный фрагмент соединения представляет собой полиани-



**Рис. 2.** Фрагмент слоя в соединении **1** (а); фрагмент каркаса в соединении **1** (б), индекс А –  $1 - x, y, 1/2 - z$  (атомы водорода и метильные заместители в дианионах не показаны).

он, состоящий из 36 атомов  $\text{Co}^{\text{II}}$ , связанных вместе тридцатью дианионами кислоты и двадцатью гидроксогруппами  $\{\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}\}^{8-}$  ( $\{\text{Co}_{36}\}$ , рис. 3а). Ранее нами описаны соединения, в основе строения которых лежит подобный 36-ядерный фрагмент [26, 32–34, 42]. В случае использо-

вания органических катионов (тетрабутиламмоний, триэтиламмоний) наблюдалось образование островных соединений, а катионы калия связывали фрагменты  $\{\text{Co}_{36}\}$  в слой [32] или в цепь [42]. Оказалось, что в кристалле **2** атомы Cs связывают фрагменты  $\{\text{Co}_{36}\}$  в трехмерный каркас.



**Рис. 3.** Строение фрагмента  $\{\text{Co}_{36}\}$  (а); металлоостов (б); строение фрагмента  $\{\text{Co}_{36}\}$  и его ближайшего окружения из атомов Cs и координированных молекул воды (в) в **2** (атомы водорода и метильные заместители в дианионах не показаны), индексы: В –  $1/2 - x, 1/2 - y, -z$ , С –  $1 - x, 1 - y, -z$ , D –  $1/2 - x, 3/2 - y, -z$ , E –  $1/2 + x, 1/2 + y, z$ , F –  $1 - x, y, 1/2 - z$ , G –  $x, 1 - y, -1/2 + z$ , H –  $1/2 + x, -1/2 + y, z$ , J –  $3/2 - x, 1/2 - y, -z$ .

Каждый фрагмент  $\{\text{Co}_{36}\}$  содержит 30 дианионов диметилмалоновой кислоты и 36 атомов  $\text{Co}^{\text{II}}$ , (24 атома первого типа и 12 атомов второго типа) (рис. 3б). Шесть дианионов проявляют тип координации  $\mu_4$ , при котором каждый такой ани-

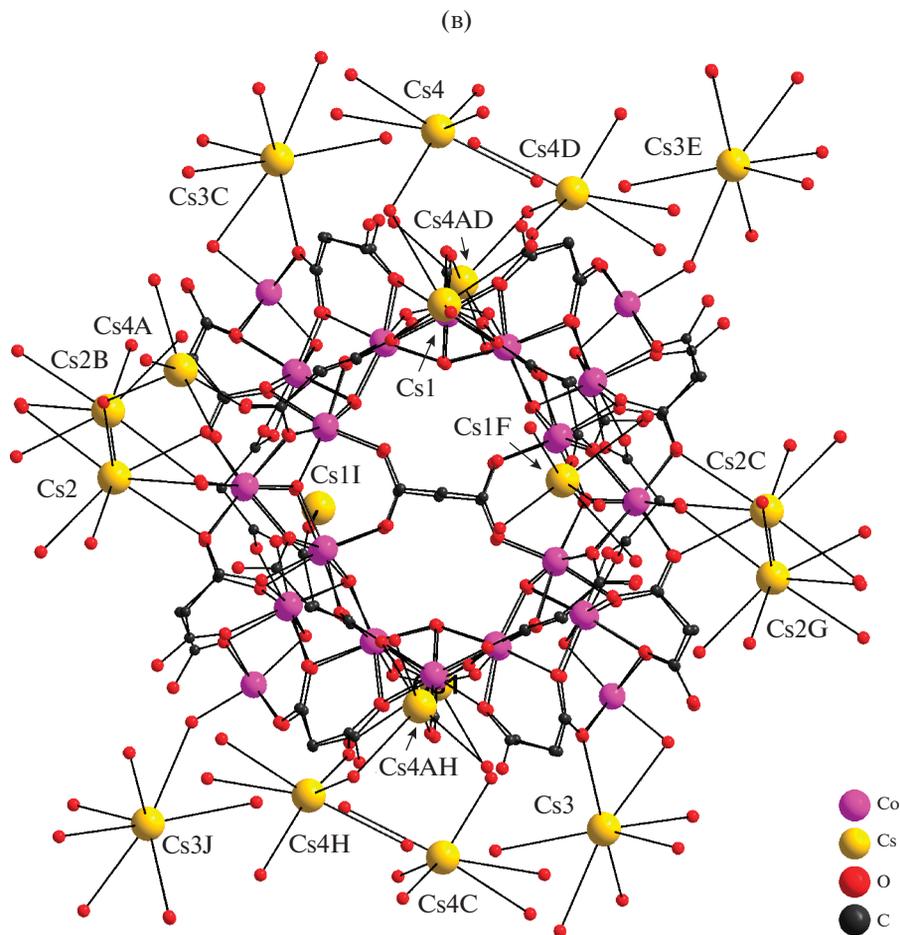


Рис. 3. Окончание

он связывает четыре разных атома  $\text{Co}^{\text{II}}$  первого типа. Остальные 24 дианиона образуют шестичленные хелатные циклы с атомами  $\text{Co}^{\text{II}}$  первого типа. При координации к 12 атомам  $\text{Co}^{\text{II}}$  второго типа диметилмалонат-анионы проявляют исключительно мостиковую функцию. Все атомы  $\text{Co}^{\text{II}}$  находятся в октаэдрическом окружении ( $\text{CoO}_6$ ), которое в случае первого типа атомов сформировано атомами O диметилмалонат-анионов (2.025(7)–2.190(6) Å) и  $\mu_3$ -гидроксогрупп (2.021(6)–2.063(6) Å), а в случае атомов  $\text{Co}^{\text{II}}$  второго типа – атомами кислорода дианионов (2.069(7)–2.218(7) Å),  $\mu_3$ -гидроксогрупп (2.052(6)–2.094(6) Å) и молекул воды (2.080(8)–2.101(7) Å).

В кристалле сферический фрагмент  $\{\text{Co}_{36}\}$  окружен атомами цезия и молекулами воды, которые связывают сферические фрагменты в каркасную структуру. Пять структурно-неэквивалентных атомов цезия связаны с  $\{\text{Co}_{36}\}$  через атомы O дианионов кислоты (2.928(8)–3.422(9) Å) и молекул воды (2.717(11)–3.536(7) Å) (рис. 3в). Полиэдры атомов Cs построены молекулами воды,

не входящими в состав  $\{\text{Co}_{36}\}$ , и могут быть описаны как октаэдр в случае Cs1 ( $\text{CsO}_6$ ), одношапочный октаэдр для Cs2 ( $\text{CsO}_7$ ), дважды наращенная треугольная призма для Cs3 ( $\text{CsO}_8$ ) и пентагональная пирамида для Cs4 ( $\text{CsO}_6$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исходная соль  $\text{Co}^{\text{II}}$  влияет на состав и строение  $\text{Cs}^{\text{I}}$ - $\text{Co}^{\text{II}}$  диметилмалонатных комплексов. Так, исходя из хлорида кобальта(II) получены анионные слои  $\{[\text{Co}(\text{Me}_2\text{Mal})_2]^{2-}\}_n$ , связанные между собой через катионы цезия и молекулы воды в соединении **1**, в то время как использование ацетата кобальта(II) в аналогичных условиях приводит к формированию сферического гидроксомалонатного октааниона  $[\text{Co}_{36}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{20}(\text{Me}_2\text{Mal})_{30}]^{8-}$  в результате частичного гидролиза в процессе формирования комплекса. При этом в кристалле 36-ядерный анион окружен катионами цезия и молекулами воды, которые участвуют в связывании сферических полиядерных фрагментов в трехмерный каркас.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта РНФ (№ 19-73-10181) и государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muro I.G. de, Insausti M., Lezama L. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. P. 935.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199906\)1999:6<935::AID-EJIC935>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199906)1999:6<935::AID-EJIC935>3.0.CO;2-M)
- Muro I.G. de, Insausti M., Lezama L. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 3360.  
<https://doi.org/10.1039/b005661h>
- Muro I.G. de, Mautner F.A., Insausti M. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 3243.  
<https://doi.org/10.1021/ic9800132>
- Ruiz-Pérez C., Hernández-Molina M., Sanchiz J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 298. P. 245.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00438-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00438-7)
- Delgado F.S., Ruiz-Pérez C., Sanchiz J. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2006. V. 8. P. 507.  
<https://doi.org/10.1039/B603374A>
- Zheng Y.-Q., Ying E.-B. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 11. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1080/00958970500491044>
- Ghoshal D., Maji T.K., Mallah T. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 1027.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.029>
- Wang D.-Q. // Acta Crystallogr. 2006. V. E62. P. m1530.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536806021416>
- Djehri A., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Toupet L. // Acta Crystallogr. 2006. V. C62. P. m126.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270106003866>
- Djehri A., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Toupet L. // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. № 8. P. 603.  
<https://doi.org/10.1007/s10870-005-3245-x>
- Guo M.-L., Liu L., Lu C.-C. // Acta Crystallogr. 2011. V. E67. P. m19.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536810049779>
- Guo M.-L., Zhang H.-Y. // Acta Crystallogr. 2008. V. C64. P. m30.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270107060763>
- Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2011. V. 60. № 5. P. 797.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0127-6> [Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 779.]
- Zauzolkova N.V., Zorina E.N., Sidorov A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2012. V. 61. № 7. P. 1419.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0183-6> [Зазолкова Н.В., Зорина Е.Н., Сидоров А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 7. С. 1404.]
- Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2012. V. 61. № 6. P. 1084.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0147-x> [Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 6. С. 1078.]
- Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2012. V. 61. № 7. P. 1426.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-012-0184-5> [Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 7. С. 1412.]
- Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 379.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.014>
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1475. [Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 7. С. 1475.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0623-6>
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2014. V. 77. P. 47.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.059>
- Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L. et al. // Polyhedron. 2015. V. 87. P. 28.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.10.031>
- Dobrokhotova Zh.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3116.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500243>
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Erementsko I.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. I. 11. P. 730. [Бажина Е.С., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 11. С. 657.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070328415110019>
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. № 1. P. 249.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1293-3> [Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 1. С. 249.]
- Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Aleksandrov E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. № 3. P. 759.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1370-7> [Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Александров Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 759.]
- Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 547.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201601047>
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 6. P. 855. [Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н. и др. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 893.]  
<https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
- Rodríguez-Martín Y., Sanchiz J., Ruiz-Pérez C. et al. // CrystEngComm. 2002. V. 4. № 107. P. 631.  
<https://doi.org/10.1039/b206728e>
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Efimov N.N. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2013. V. 62. № 4. P. 962.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0125-y> [Бажина Е.С., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 962.]
- Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 5075.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801034>

30. *Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G. et al.* // Chem. Select. 2018. V. 3. P. 13765.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201803365>
31. *Zorina-Tikhonova E., Gogoleva N., Sidorov A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 1396.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201601376>
32. *Zorina E.N., Zauzolkova N.V., Sidorov A.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 396. P. 108.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.10.016>
33. *Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.056>
34. *Vologzhanina A.V., Zorina-Tikhonova E.N., Matyukhina A.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 801. [*Вологжанина А.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Матюхина А.К. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 703.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070328417120107>
35. *Soriano-Garcia M., Toscano R., Villena R. et al.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1988. V. 18. P. 671.  
<https://doi.org/10.1007/BF01164287>
36. *Serezhkina L.B., Peresyupkina E.V., Medvedkov Ya.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1465. [*Серезькина Л.Б., Пересыпкина Е.В., Медведков Я.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 1. С. 37.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614010148>
37. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
38. *Sheldrick G.M.* SADABS v2004/1. 2004
39. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
40. *Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
41. *Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.031>
42. *Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. V. 64. № 3. С. 636. [*Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2015. V. 64. № 3. P. 636.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0911-9>]

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II)  
С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ  
И 2-ГИДРОКСИ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ  $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$

© 2021 г. Е. Ю. Матвеев<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Новиков<sup>a</sup>, А. С. Кубасов<sup>b</sup>,  
В. М. Ретивов<sup>c</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a, b</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”, Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

\*e-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 27.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Исследовано взаимодействие соли  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9OH]$  с хлоридом никеля(II) в присутствии азот-содержащих лигандов, в частности, 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридиламина, 2,2'-бипиридила и 2,6-диаминопиридина. Показано, что в ходе реакций образуются комплексные соединения никеля(II), содержащие анион  $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$  в качестве противоиона. Синтезированные вещества исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** бороводороды, кластерные анионы бора, клозо-декаборатный анион, комплексы никеля(II)

DOI: 10.31857/S0044457X21020124

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические анионы бора  $[B_nH_n]^{2-}$  представляют собой класс пространственно-ароматических неорганических структур, отличающихся термической стабильностью, устойчивостью к действию окислителей и склонностью к замещению экзополіэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–7]. Производные анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с заместителями оксониевого типа могут выступать в качестве прекурсоров для дальнейшей модификации за счет реакций раскрытия циклического заместителя [8–11], позволяя получать производные, в том числе и с пendantsными биологически активными группами [12–17]. Серосодержащие производные кластерных анионов бора способны вступать в реакции ацилирования и алкилирования, образуя обширный круг замещенных клозо-боратов [18–20].

Клозо-боратные анионы и их замещенные производные могут выступать как в роли “мягких” лигандов в синтезе комплексных соединений металлов [21–23], так и в роли противоионов [24–28]. Такие соединения могли бы представлять ценность для расширения теоретических знаний в координационной химии бороводородов и вы-

ступать в качестве исходных соединений для дальнейшей функционализации, в том числе для получения борсодержащих материалов с заданными свойствами [29].

Цель настоящей работы – синтез и исследование комплексных соединений никеля(II) с 2-гидроксопроизводным клозо-декаборатного аниона в присутствии различных азотсодержащих лигандов: фенантролина (**phen**), 2,2'-бипиридиламина (**bpa**), 2,2'-бипиридила (**bipy**), 2,6-диаминопиридина (**dap**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** [2-Гидрокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония  $(n-Bu_4N)_2[B_{10}H_9OH]$  синтезировали по разработанной ранее методике [30]. Ацетонитрил (>99.9%, Aldrich), ДМФА (>99.9%, Aldrich),  $NiCl_2$  (98%, Aldrich), 1,10-фенантролин (>99.9%, Aldrich), 2,2'-бипиридил-амин (98%, Aldrich), 2,2'-бипиридил (>99.9%, Aldrich), 2,6-диаминопиридин (98%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

### Методы физико-химического анализа

**Элементный анализ** на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора и никеля методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”.

**ИК-спектры** синтезированных соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРА-ЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в таблетках KBr в области 4000–300 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>.

Кристаллы Ia получены изотермическим упариванием соединения [Ni(phen)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] (I) в ацетонитриле, кристаллы Ib – парофазным насыщением раствора I в смеси DMF/MeCN водой. Набор дифракционных отражений для кристаллов Ia, Ib получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λMoK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополлиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$  соответствующего неводородного атома (1.5 $U_{\text{изо}}$  для CH<sub>3</sub>-групп).

В структуре Ib была рассчитана “маска растворителя” (solvent mask) и найдено 1476 электронов в объеме 6024 Å<sup>3</sup> в трех пустотах на элементарную ячейку, что соответствует двум молекулам DMF и четырем молекулам MeCN на кристаллографической независимую часть элементарной ячейки.

При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [31]. Структура расшифрована и уточнена с помощью комплекса программ OLEX2 [32].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур Ia, Ib приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1997920, 1997921).

**Синтез комплексных соединений.** К 2 мл ацетонитрила добавляли 0.48 г (0.77 ммоль) (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH], 0.10 г (0.77 ммоль) NiCl<sub>2</sub> и перемешивали в течение 10 мин. Далее в полученную систему добавляли раствор 1.54 ммоль азот-

содержащего лиганда (0.42 г phen, 0.40 г bra, 0.36 г biru или 0.25 г dap) в 1 мл ацетонитрила и перемешивали еще 10 мин. Путем изотермического упаривания раствора получили кристаллическое вещество с окраской от желтой до оранжевой. Для получения кристаллов, пригодных для PCA, использовали метод парофазного насыщения растворов в DMF/MeCN водой, который увенчался успехом для соединения I.

**(2-Гидроксинаонагидро-клозо-декаборат трис(1,10-фенантролин)никеля(II) [Ni(phen)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] (I).** Выход 0.44 г (78%). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3633 (ν(O–H)), 2438 (ν(B–H)), 1624, 1581, 1424 (ν(C=N)), 1225 (δ(C–H)), 1148 (ν(C–O–C)), 424 (ν(Ni–N)).

	C	H	B	N	Ni
Найдено, %:	58.47;	4.61;	14.62;	11.40;	7.88.
Для C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> B <sub>10</sub> N <sub>6</sub> NiO					
вычислено, %:	58.94;	4.67;	14.73;	11.46;	8.00.

**(2-Гидроксинаонагидро-клозо-декаборат трис(2,2'-бипиридиламин)никеля(II) [Ni(bra)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] (II).** Выход 0.42 г (78%). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3633 (ν(O–H)), 3320, 3216, 3154 (ν(N–H)), 3026 (ν(C–H)), 2436 (ν(B–H)), 1649 (δ(N–H)), 1580 (ν(C=N)), 1144 (ν(C–O–C)), 832, 775 (δ(C–H)), 438 (ν(Ni–N)).

	C	H	B	N	Ni
Найдено, %:	50.42;	5.17;	15.17;	17.73;	8.24.
Для C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> B <sub>10</sub> N <sub>9</sub> NiO					
вычислено, %:	51.00;	5.28;	15.30;	17.84;	8.31.

**(2-Гидроксинаонагидро-клозо-декаборат трис(2,2'-бипиридил)никеля(II) [Ni(biru)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] (III).** Выход 0.38 г (75%). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3632 (ν(O–H)), 2438 (ν(B–H)), 1610 (ν(C=N)), 1148 (ν(C–O–C)), 1115 (ν(C–N)), 672 (ρ(C–H)<sub>py</sub>), 427 (ν(Ni–N)).

	C	H	B	N	Ni
Найдено, %:	54.02;	5.12;	16.25;	12.63;	8.79.
Для C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> B <sub>10</sub> N <sub>6</sub> NiO					
вычислено, %:	54.48;	5.18;	16.34;	12.71;	8.87.

**(2-Гидроксинаонагидро-клозо-декаборат трис(2,6-диаминопиридин)никеля(II) [Ni(dap)<sub>3</sub>][B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] (IV).** Выход 0.28 г (70%). ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3635 (ν(O–H)), 3390, 3320, 3215 (ν(N–H)), 3115 (ν(C–H)), 2435 (ν(B–H)), 1645, 1590 (ν(C=C)), 1474

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур Ia и Ib

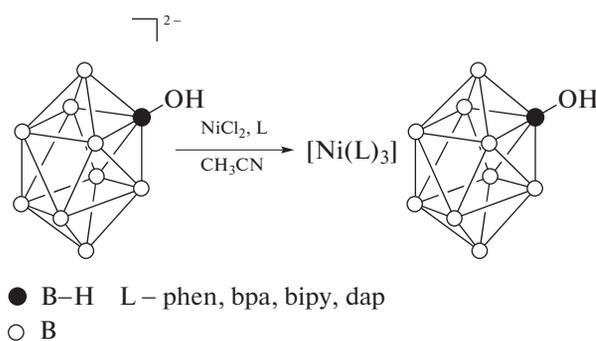
Соединение	Ia	Ib
Брутто-формула	$C_{37.5}H_{36.25}B_{10}N_{6.75}NiO_{1.5}$	$C_{110}H_{102}B_{30}N_{19}Ni_3O_3$
<i>M</i>	772.29	2238.53
<i>T</i> , К	296.0	296
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	11.7405(3)	55.945(6)
<i>b</i> , Å	12.3388(3)	14.1034(13)
<i>c</i> , Å	16.2613(4)	44.019(7)
$\alpha$ , град	108.3530(10)	90
$\beta$ , град	102.6960(10)	129.402(3)
$\gamma$ , град	102.5990(10)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2073.51(9)	26838(6)
<i>Z</i>	2	8
$\rho_{расч}$ , г/см <sup>3</sup>	1.237	1.108
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.508	0.468
<i>F</i> (000)	797.0	9224.0
Размеры кристалла, мм	0.9 × 0.4 × 0.4	0.4 × 0.4 × 0.2
Излучение, λ, Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Интервал углов 2 $\theta$ , град	4.346–56	3.478–50
Число отражений:		
измеренных	18358	108939
независимых ( <i>N</i> )	9867 [ $R_{int} = 0.0471$ ]	22817 [ $R_{int} = 0.1220$ ]
$R_1, wR_2$ по $N_0$	0.0697, 0.2313	0.0891, 0.2409
$R_1, wR_2$ по <i>N</i>	0.0786, 0.2392	0.1361, 0.2643

( $\delta(N-H)$ ), 1147 ( $\nu(C-O-C)$ ), 1048 ( $\nu(C=N)$ ), 965, 952 ( $\delta(C-H)$ ), 426 ( $\nu(Ni-N)$ ).

	C	H	B	N	Ni
Найдено, %:	34.14;	5.93;	20.67;	24.11;	11.14.
Для $C_{15}H_{31}B_{10}N_9NiO$					
вычислено, %:	34.62;	6.01;	20.78;	24.23;	11.28.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были изучены реакции комплексообразования соли (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH] с хлоридом никеля(II) в присутствии азотсодержащих лигандов, в частности, 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридиламина, 2,2'-бипиридила и 2,6-диаминопиридина. Показано, что в ходе реакций происходит образование комплексных соединений никеля(II), содержащих анион [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH]<sup>2-</sup> в качестве противоиона (схема 1).



**Схема 1.** Взаимодействие аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OH]<sup>2-</sup> с хлоридом никеля(II) в присутствии азотсодержащих лигандов.

Исследование строения полученных соединений проводили на основании данных ИК-спектроскопии и РСА. В ИК-спектрах продуктов реакций наблюдаются характерные изменения, позволяющие судить об образовании комплексных соединений никеля(II). Так, в спектре комплексно-

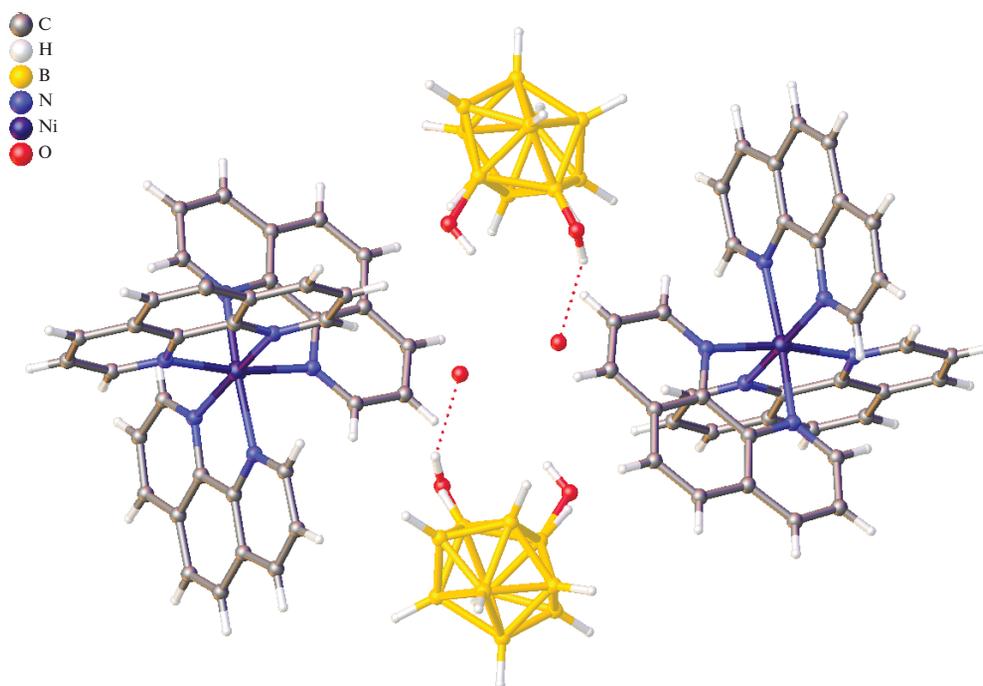


Рис. 1. Элементарная ячейка соединения Ia (молекулы ацетонитрила не показаны).

го соединения I присутствуют полосы поглощения при 1624, 1581, 1424 ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) и 1225  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{C}-\text{H})$ ), которые относятся к гетероциклическому лиганду. Они заметно смещены по сравнению с аналогичными полосами поглощения в спектре чистого 1,10-фенантролина. Кроме того, в спектре I присутствует интенсивная полоса поглощения при 424  $\text{cm}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям связи Ni–N [33]. Интересные изменения происходят также в спектрах комплексов с азотсодержащими лигандами, содержащими связи N–H. Например, в спектре соединения II присутствуют полосы поглощения при 3320–3154 ( $\nu(\text{N}-\text{H})$ ) и 1649  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{N}-\text{H})$ ), в то время как аналогичные полосы поглощения в спектре 2,2'-бипиридиламина находятся при 3258–3180 и 1610  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{N}-\text{H})$ ) соответственно. В спектрах соединений I–IV присутствуют полосы поглощения при 3385–3375 ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ ) и 2452–2459  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{B}-\text{H})$ ), по значениям они практически не отличаются от таковых в спектре исходного соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ . Все это позволяет полагать, что продукты I–IV представляют собой комплексные соединения никеля(II) с гетероциклическими лигандами, а *клозо*-декаборат не входит в координационную сферу и выполняет роль противоиона.

По данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии, спектры координационных соединений практически идентичны спектрам исходного аниона  $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$  [34]. Это наряду с данными ИК-спектроскопии

дало нам основания полагать, что борный кластер непосредственно не вовлекается в протекающие реакции.

Строение комплекса I было установлено методом РСА. Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки (рис. 1) кристалла Ia содержит комплексный катион  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ , анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ , 0.75 молекулы MeCN и половину молекулы воды (протоны молекулы воды были исключены из уточнения). Гидроксигруппа аниона разупорядочена по двум позициям с заселенностью 0.5 : 0.5. В элементарной ячейке два аниона располагаются между двумя катионами и связаны между собой водородными связями  $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}\dots\text{O}(\text{H}_2)\dots\text{NOB}_{10}\text{H}_9$ . Аналогично подобным комплексам с анионами  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  [28] в координационную сферу никеля входят три практически перпендикулярные молекулы фенантролина, образуя немного искаженное октаэдрическое окружение центрального атома из шести атомов азота. Длины связей Ni–N лежат в диапазоне 2.087(3)–2.105(3) Å.

В кристалле два связанных водородными связями аниона располагаются между четырьмя катионами  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ , образующими каналы, в которых расположены сольватные разупорядоченные молекулы растворителя. Еще одна часть молекул MeCN располагается в пустотах, расположенных между анионными парами  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}\dots\text{O}(\text{H}_2)\dots\text{NOB}_{10}\text{H}_9]^{4-}$  (рис. 2).

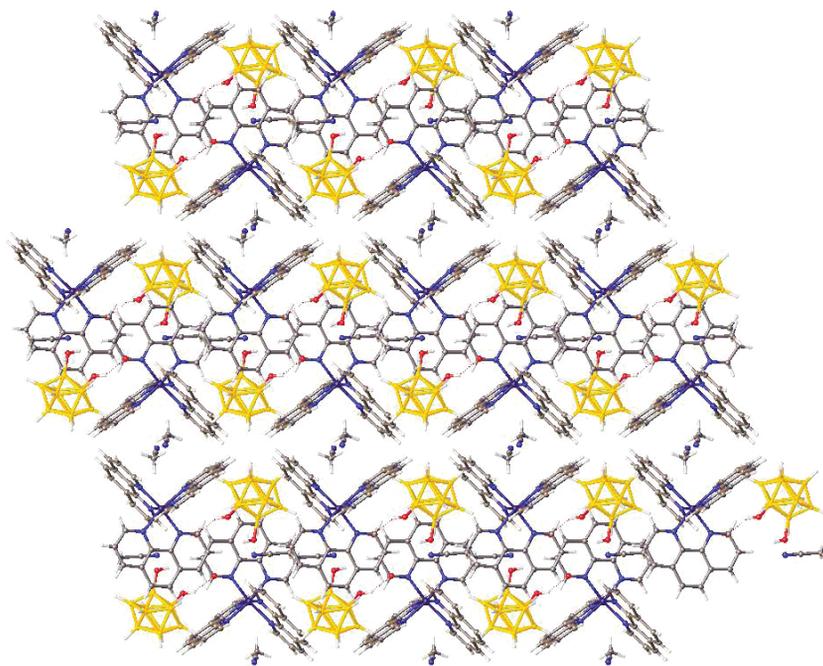


Рис. 2. Фрагмент упаковки в структуре Ia.

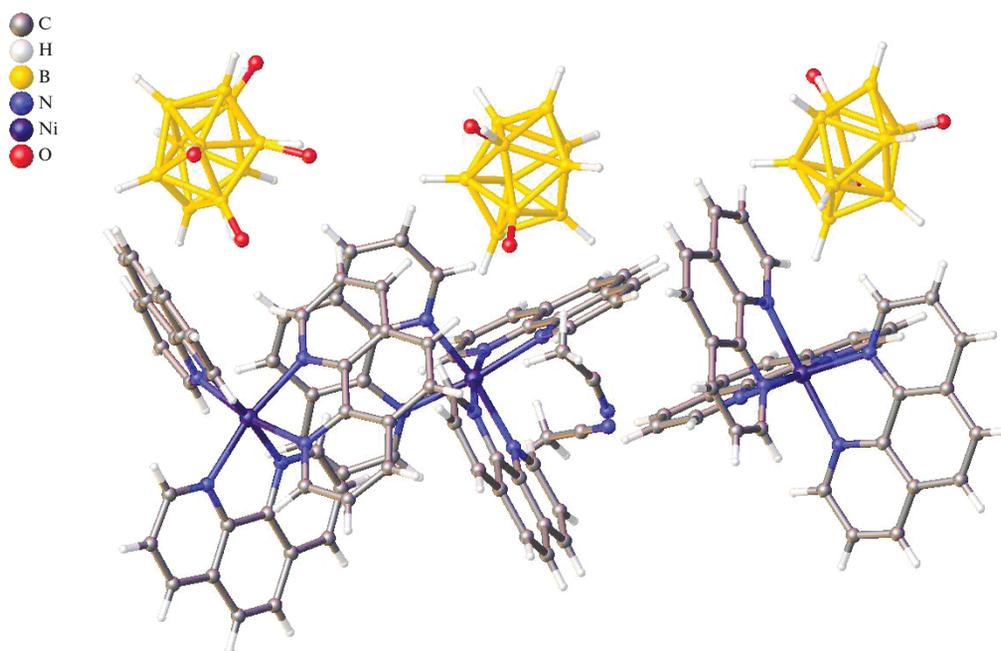


Рис. 3. Элементарная ячейка соединения Ib.

В кристаллографически независимую часть моноклинной элементарной ячейки ( $C2/c$ ) Ib входят три комплексных катиона  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ , три аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$  и две молекулы ацетонитрила (рис. 3). Еще две молекулы DMF и четыре молекулы MeCN были удалены из уточнения,

так как сильно разупорядочены. Гидроксогруппы анионов разупорядочены на две, три и четыре позиции в разных анионах кристаллографически независимой части ячейки.

Катионы  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  и анионы  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ , упакованные в катионно-анионные слои, образу-

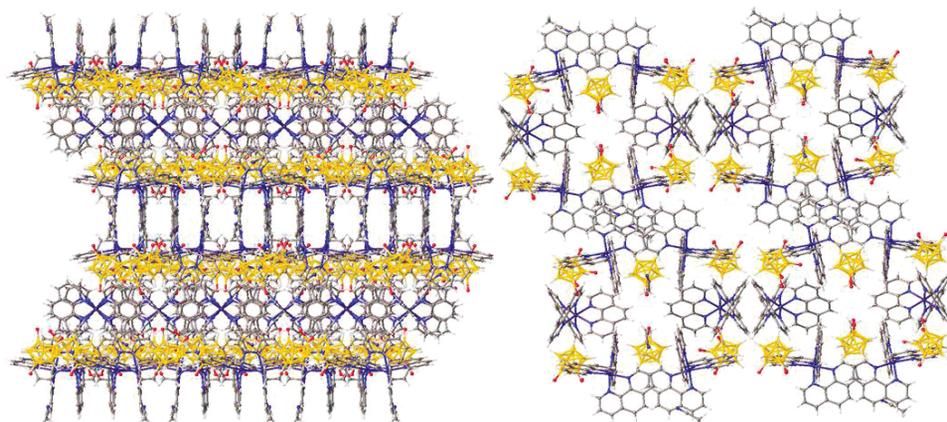


Рис. 4. Фрагмент упаковки в структуре Ib.

ют четыре слоя (рис. 4). В одном из катионных слоев образуются каналы и пустоты большого объема, в которых располагаются молекулы растворителя, удаленные из уточнения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что при взаимодействии 2-гидрокси-κлозо-декаборатного аниона с катионом никеля(II) в присутствии азотсодержащих лигандов (phen, bra, bipy, dap) происходит образование комплексных соединений, в которых анион  $[2-V_{10}H_9OH]^{2-}$  присутствует в качестве противоиона. Полученные продукты могут представлять интерес в качестве прекурсоров для дальнейшей модификации, в том числе для получения борсодержащих материалов с заданными свойствами.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

Аналитические исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. et al. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2020. V. 67. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
2. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. et al. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
3. Akimov S.S., Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 371. [Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 2. С. 364.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0088-1>
4. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Y. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
5. Retivov V.M., Matveev E.Yu., Lisovskiy M.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 550. [Ретивов В.М., Матвеев Е.Ю., Лисовский М.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 538.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2>
6. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 776. [Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 858.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
7. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
8. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2008. V. 11. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
9. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
10. Matveev E.Y., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1549. [Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1628.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
11. Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
12. Matveev E.Y., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 977. [Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ницгузовский А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 811.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
13. Laskova J., Kozlova A., Bialek-Pietras M. et al. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.009>
14. Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1513. [Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1278.] <https://doi.org/10.1134/S003602361912009X>

15. *Prikaznov A.V., Laškova Y.N., Semioshkin A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2550. [Приказнов А.В., Ласкова Ю.Н., Семиошкин А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2501.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4>
16. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
17. *Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Fine Chemical Technologies. 2019. V. 14. № 1. P. 59. [Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др. // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 59.]  
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-59-65>
18. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
19. *Gabel D., Moller D., Harfst S. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 2276.  
<https://doi.org/10.1021/ic00063a014>
20. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
21. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. P. 60.  
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
22. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2148.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
23. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retinov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 187. [Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 187.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
24. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.051>
25. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 295. [Авдеева В.В., Вологжанина А.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. коорд. химии. 2019. Т. 45. № 4. С. 242.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419040018>
26. Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др. // Коорд. химия. 2016. № 3. С. 318.  
[10.7868/S0044457X1603003X](https://doi.org/10.7868/S0044457X1603003X)
27. *Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al.* // Polyhedron. 2017. P. 238.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.015>
28. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 817. [Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 901.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070037>
29. *Melnikov S.A., Parshin A.P., Popov V.A. et al.* // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Sci. Peace Secur. Ser. C Environ. Secur. PartF2. 2008. P. 449.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8\\_56](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8898-8_56)
30. *Zhizhin K.Yu., Voyk O.O., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. P. 613.  
<https://doi.org/10.1023/A:1017937102647>
31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
32. *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>
33. *Omar M.M., Abd El-Halim H.F., Eman A.M. Khalil* // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. 3724.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.3724>
34. *Zhizhin K.Y., Malinina E.A., Polyakova I.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. P. 1168.

УДК 541.49

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ UiO-66, 67

© 2021 г. К. П. Бирин<sup>a, \*</sup>, И. А. Абдулаева<sup>a</sup>, Д. А. Поливановская<sup>a</sup>, А. А. Синельщикова<sup>a</sup>, Л. И. Демина<sup>a, b</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>b</sup>, Ю. Г. Горбунова<sup>a, b</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kirill.birin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

Разработан подход к иммобилизации гетероцикл-аннелированных порфиринов, содержащих одну или две якорные группы на поверхности металлоорганических каркасных полимеров типа UiO-66 и UiO-67. С этой целью впервые получены карбоксизамещенные производные Ni-4 и Ni-5. Показано, что наличие одной якорной карбоксильной группы имидазопорфирина недостаточно для прочного удерживания молекулы в составе материала. В то же время пиразинопорфирин, содержащий две якорные группы, прочно удерживается в составе МОКП в соотношении 1 : 16 по отношению к узловым шестиядерным кластерам Zr(IV). Установлено, что постсинтетическая модификация предварительно полученных МОКП является наиболее эффективным методом иммобилизации. Полученные материалы исследованы с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** гибридные материалы, гетероцикл-аннелированные порфирины, МОКП, UiO-66, UiO-67

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020021

### ВВЕДЕНИЕ

Высокопористые Zr(IV)-содержащие металлоорганические координационные полимеры (МОКП) привлекают все большее внимание исследователей в связи с их выдающейся химической, термической и механической стабильностью, что позволяет использовать их в различных областях современной науки [1–4]. Принципиальной особенностью Zr<sup>IV</sup>-МОКП, таких как UiO-66 и UiO-67, построенных из шестиядерных узловых Zr(IV)-содержащих кластеров и линкерных фрагментов ароматических дикарбоновых кислот (рис. 1), является возможность управляемого варьирования количества дефектов в структуре при изменении условий синтеза [5–8]. В свою очередь, это позволяет направленно изменять размер пор в структуре материала, что нашло применение в гетерогенном катализе [9–11].

Принципиальной особенностью Zr(IV)-содержащих МОКП UiO-66,67 является способность содержать большое количество дефектов без существенной потери стабильности материала. Дефекты в таких материалах могут представ-

лять собой как отсутствие линкера между двумя узловыми кластерами, так и отсутствие целого кластера и двенадцати связанных с ним молекул-линкеров. В первом случае возникают две координационные вакансии на атомах циркония, принадлежащих соседним узловым кластерам, которые заняты лабильными лигандами. Появление дефектов второго типа приводит к образованию крупных полостей в объеме материала, каждой из которых отвечают двенадцать координационных вакансий на соседних узловых кластерах. Оба типа указанных дефектов могут быть использованы для иммобилизации функциональных молекул в структуру материала.

Возможность модификации получаемых материалов путем иммобилизации в их структуру функциональных молекул расширяет области применения получаемых гибридных материалов. Для получения таких материалов требуется сочетание двух факторов – наличия дефектных кластеров в структуре Zr<sup>IV</sup>-МОКП и присутствия необходимого количества якорных групп в функциональной молекуле. Так, использование в

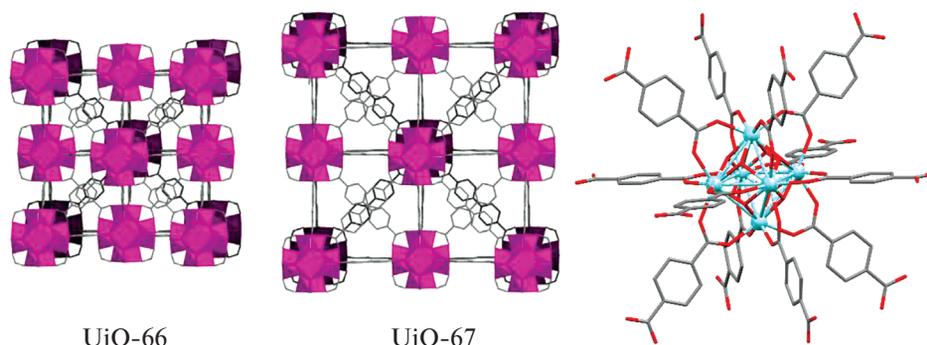


Рис. 1. Строение Zr(IV)-содержащих МОКП UiO-66 и UiO-67, а также строение узлового кластера  $Zr_6O_4(OH)_4$  [5, 34].

качестве модификаторов тетракарбоксизамещенных порфиринов позволило получить гибридные материалы для сенсорных [12] и каталитических приложений [13, 14].

Важно отметить, что большинство описанных примеров получения гибридных материалов на основе Zr(IV)-содержащих МОКП и замещенных порфиринов выполнено с использованием симметричного *тетракис*-(4-карбоксифенил)порфирина, содержащего четыре якорные группы. Такое строение порфирина приводит к его включению в полости материала, равномерному распределению порфирина в объеме и, соответственно, к низкой его концентрации на поверхности частиц. Указанное строение гибридного материала не эффективно для использования в гетерогенных каталитических приложениях из-за недоступности для взаимодействия молекул порфиринов, находящихся в объеме материала. Тем не менее такие материалы были использованы для фотокаталитических приложений [15], а также для внутриклеточного контроля pH и концентрации кислорода [16]. Нам удалось обнаружить единственный пример иммобилизации монофункционализованного порфирина на поверхности частиц UiO-66 с использованием тиольных якорных групп для применения в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [17].

Снижение симметрии полиароматического макроцикла порфирина позволяет настраивать электронное и орбитальное строение образующихся производных, что, в свою очередь, определяет их оптические, фотофизические и электрохимические характеристики. Один из таких методов — введение гетероциклических фрагментов на периферийную часть молекулы порфирина [18]. В целом эта стратегия представляет несомненный интерес для тонкой настройки свойств порфиринов и их металлокомплексов с целью использования в катализе.

Ранее нами были разработаны подходы, позволяющие направленно осуществлять модификацию периферийной части макроцикла порфири-

на путем введения аннелированных пяти- или шестичленных гетероциклических фрагментов [19–24]. Важной особенностью этих подходов является возможность введения одного или двух функциональных фрагментов с сохранением аксиальной симметрии молекулы порфирина. Введение якорных групп с помощью этого метода позволяет обеспечить заданную ориентацию молекулы относительно поверхности неорганической подложки и препятствует кофациальному расположению макроцикла на ней. На данный момент информация о получении гибридных материалов на основе UiO-66,67 и функционализированных гетероцикл-аннелированных порфиринов отсутствует.

Цель настоящей работы — поиск подходов к получению гибридных материалов на основе металлокаркасных координационных полимеров UiO-66,67 и гетероцикл-аннелированных порфиринов, содержащих одну или две якорные карбоксильные группы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реагенты были получены из коммерческих источников, кроме указанных отдельно. Подготовку растворителей осуществляли по стандартным методикам [25]. Исходный 2-нитро-*тетракис*(4-бутоксифенил)порфирилат никеля(II) **Ni-1** был получен по ранее описанным методикам [20, 21, 26]. Хроматографическую очистку полученных соединений проводили на стеклянных цилиндрических колонках с использованием силикагеля Macherey-Nagel Silica 60, фракция 0.063–0.2 мм. Для тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали алюминиевые пластины Merck TLC Silica 60 F254, элюенты  $CH_2Cl_2$  и  $CH_2Cl_2$  : MeOH = 95 : 5.

Масс-спектры MALDI-TOF регистрировали на приборе Bruker Daltonics Ultraflex в режиме положительных ионов без использования матрицы. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на приборе Thermo Scientific

Evolution 220 в квадратных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали с использованием интегрирующей сферы, спектры ЯМР – с помощью спектрометра Bruker Avance III с рабочей частотой 600.13 МГц в  $\text{CDCl}_3$  или в смеси  $\text{CDCl}_3$  : MeOD (80 : 20) при 303 К с использованием остаточного сигнала  $\text{CHCl}_3$  в качестве внутреннего стандарта.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta$   $3^\circ$ – $80^\circ$  на лабораторном порошковом дифрактометре Empyrean (PANalytical) ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\beta$ -Ni-фильтр, геометрия Брэгга–Брентано). Предварительно перетертые порошки наносили на кремниевые держатели из раствора или в сухом виде. Анализ данных РФА выполняли с использованием программного пакета X PowderX 2019. Средний размер кристаллитов оценивали по величинам полуширины наиболее интенсивных пиков дифрактограммы в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $40^\circ$ .

Анализ методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss N Vision 40, снабженного энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-Max. Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 1 кВ, РСМА проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Nexus фирмы Nicolet с использованием приставки Pike с алмазным кристаллом методом НПВО в диапазоне  $4000$ – $550$   $\text{см}^{-1}$ .

**Синтез Ni-2. Ni-1** (1.00 г, 1 ммоль) растворяли в толуоле (174 мл) и добавляли раствор 4-амино-4*H*-1,2,4-триазола (2.52 г, 30 ммоль) в этаноле (11.7 мл). Реакционную массу нагревали до  $90^\circ\text{C}$ , добавляли твердый КОН (5.60 г, 100 ммоль) и далее полученную смесь нагревали до  $110^\circ\text{C}$ . Нагревание реакционной массы продолжали до окончания реакции, контролируя ее протекание методом ТСХ с элюентом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : гексан = 2 : 1 (~10 мин), затем смесь охлаждали, промывали водой (100 мл), концентрировали и выделяли полученный продукт методом флеш-хроматографии на силикагеле с элюентом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : гексан (1 : 1). Фракции, содержащие Ni-2, упаривали и получили 960 мг (94%) целевого соединения.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.; *J*, Гц): 8.65 (д, 1H,  $^3J = 4.9$ ,  $\text{H}_\beta$ ), 8.63 (д, 1H,  $^3J = 5.0$ ,  $\text{H}_\beta$ ), 8.52 (д, 1H,  $^3J = 4.9$ ,  $\text{H}_\beta$ ), 8.50 (с, 2H,  $\text{H}_\beta$ ), 8.45 (д, 1H,  $^3J = 5.0$ ,  $\text{H}_\beta$ ), 7.93 (д, 2H,  $^3J = 8.3$ ,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.88 (д, 2H,  $^3J = 8.3$ ,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.87 (д, 2H,  $^3J = 8.3$ ,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.84 (д, 2H,  $^3J = 8.3$ ,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.28 (д, 2H,  $^3J = 8.3$ ,  $\text{H}_m$ ), 7.20 (д, 2H,  $^3J = 8.4$ ,  $\text{H}_m$ ), 7.19 (д, 2H,  $^3J = 8.4$ ,  $\text{H}_m$ ), 7.16 (д, 2H,  $^3J = 8.4$ ,  $\text{H}_m$ ), 6.57 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.19 (уш.т, 6H,  $^3J = 6.6$ ,

$\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.15 (т, 2H,  $^3J = 6.4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.85–1.97 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57–1.68 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04–1.11 (м, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 160.12, 159.23, 159.19, 158.87, 151.54, 147.12, 143.15, 142.85, 142.70, 137.37, 135.04, 134.79, 134.30, 133.60, 133.56, 133.06, 132.72, 132.32, 132.28, 132.22, 131.45, 131.19, 130.99, 129.81, 121.45, 119.67, 117.03, 115.02, 114.69, 113.42, 113.23, 113.20, 68.16, 68.01, 67.76, 31.59, 31.51, 31.40, 19.43, 19.41, 19.37, 14.01, 13.96, 13.94.

MALDI-TOF MS: *m/z* вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{NiO}_6$  [ $\text{M}$ ] $^+$  1018.39, найдено 1018.47.

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ;  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 448 (4.05), 560 (3.13), 600 (2.98).

**Синтез Ni-3. Ni-2** (51 мг, 0.05 ммоль) растворяли в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16 мл) и MeOH (0.6 мл) и добавляли в атмосфере аргона 10% Pd/C (25 мг). Далее при интенсивном перемешивании добавляли  $\text{NaBH}_4$  (19 мг, 0.75 ммоль) и выдерживали полученную смесь при комнатной температуре и перемешивании в течение 15 мин. Окончание реакции контролировали методом ТСХ (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : гексан = 2 : 1). Далее реакционную массу фильтровали в инертной атмосфере через сорбент Celite 545 и упаривали. Полученный Ni-3 без дополнительной очистки и характеристики сразу использовали в следующей стадии.

**Синтез Ni-4 и Ni-5.** Полученный на предыдущей стадии Ni-3 (0.05 ммоль) растворяли в 1,2-дихлорбензоле (8 мл) в атмосфере аргона и добавляли 4-карбоксібензальдегид (7.5 мг, 0.05 ммоль). Далее реакционную смесь нагревали при  $120^\circ\text{C}$  при перемешивании в инертной атмосфере в течение 18 ч, затем остужали и упаривали в вакууме. Твердый остаток наносили на колонку, заполненную силикагелем в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : гексан = 1 : 1 и элюировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и смесями  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (0  $\rightarrow$  6% MeOH). Фракции целевых соединений упаривали, получили 8 мг Ni-4 (14%) и 25 мг Ni-5 (80%).

**Ni-4.**  $^1\text{H}$  ЯМР (20% MeOD в  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.; *J*, Гц): 8.71–8.66 (уш.с, 4H,  $\text{H}_\beta$ ), 8.64 (с, 2H,  $\text{H}_\beta$ ), 8.04 (д, 2H,  $^3J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{m-\text{Ar}}$ ), 7.86 (д, 4H,  $^3J = 8.1$ ,  $ms\text{-CH}_{o-\text{Ar}}$ ), 7.79 (д, 4H,  $^3J = 8.2$ ,  $ms\text{-CH}_{o-\text{Ar}}$ ), 7.75 (д, 2H,  $^3J = 8.0$ ,  $\text{CH}_{o-\text{Ar}}$ ), 7.27 (уш.с, 2H,  $ms\text{-CH}_{m-\text{Ar}}$ ), 7.18 (уш.с, 2H,  $ms\text{-CH}_{m-\text{Ar}}$ ), 7.09 (д, 4H,  $^3J = 8.2$ ,  $ms\text{-CH}_{m-\text{Ar}}$ ), 4.18 (уш.т, 4H,  $^3J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10 (т, 4H,  $^3J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.93–1.85 (уш.м, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (квint, 4H,  $^3J = 6.5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (секст, 4H,  $^3J = 7.6$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (секст, 4H,  $^3J = 7.5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (т, 6H,  $^3J = 7.4$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (т, 6H,  $^3J = 7.4$ ,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (20% MeOD в  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 168.28, 158.93, 150.54, 142.23, 141.54, 134.59, 134.52, 133.66,

132.97, 132.67, 131.64, 130.86, 130.44, 125.54, 119.49, 114.21, 113.19, 112.91, 68.00, 31.42, 19.31, 19.29, 13.76.

MALDI-TOF MS:  $m/z$  вычислено для  $C_{68}H_{64}N_6NiO_6 [M]^+$  1118.4, найдено 1117.9.

ЭСП ( $CHCl_3$ ;  $\lambda_{max}$ , нм (lg $\epsilon$ )): 329 (4.32), 425 (5.13), 534 (4.15), 569 (3.90).

ИК-спектр ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3435 (ср, ш, N–H), 3037 (сл, ш), 2956 (с, ш), 2924(с, ш), 2869(с, ш), 2655 (ш), 2526 (ш), 1724 (ср, C=O), 1690 (с, C=O), 1607 (с), 1571 (ср), 1503 (с), 1464 (ср), 1442 (ср), 1411 (ср), 1365 (ср), 1348 (ср), 1284 (с), 1239(с), 1173 (с), 1107 (ср), 1067 (ср), 1001 (с), 971 (ср), 863 (ср), 816 (ср), 797 (с), 771 (ср), 739 (ср), 664 (ср), 643 (ср).

**Ni-5.**  $^1H$  ЯМР (20% MeOD в  $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.75 (д, 2H,  $^3J = 4.9$ ,  $H_\beta$ ), 8.66 (д, 2H,  $^3J = 4.9$ ,  $H_\beta$ ), 8.61 (с, 2H,  $H_\beta$ ), 7.84 (д, 4H,  $^3J = 8.1$ ,  $CH_{m-Ar}$ ), 7.78 (д, 4H,  $^3J = 8.1$ ,  $ms-CH_{o-Ar}$ ), 7.71 (д, 4H,  $^3J = 8.1$ ,  $ms-CH_{o-Ar}$ ), 7.38 (д, 4H,  $^3J = 8.0$ ,  $CH_{o-Ar}$ ), 7.10 (д, 8H,  $^3J = 8.5$ ,  $ms-CH_{m-Ar}$ ), 4.14–4.08 (м, 8H,  $CH_2O$ ), 1.91 (квint, 4H,  $^3J = 6.4$ ,  $CH_2$ ), 1.83 (квint, 4H,  $^3J = 6.3$ ,  $CH_2$ ), 1.60 (секст, 4H,  $^3J = 7.6$ ,  $CH_2$ ), 1.53 (секст, 4H,  $^3J = 7.6$ ,  $CH_2$ ), 1.01 (т, 6H,  $^3J = 7.4$ ,  $CH_3$ ), 0.97 (т, 6H,  $^3J = 7.4$ ,  $CH_3$ ).

$^{13}C$  ЯМР (20% MeOD в  $CDCl_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 159.19, 159.01, 147.88, 147.40, 143.99, 143.56, 142.60, 141.84, 134.49, 134.05, 132.77, 132.65, 132.40, 132.33, 131.88, 131.47, 130.43, 129.27, 120.31, 116.44, 113.03, 112.97, 68.03, 67.97, 31.53, 31.36, 19.38, 19.23, 13.74, 13.70.

MALDI-TOF MS:  $m/z$  вычислено для  $C_{76}H_{68}N_6NiO_8 [M]^+$  1250.4, найдено 1249.9.

ЭСП ( $CHCl_3$ ;  $\lambda_{max}$ , нм (lg $\epsilon$ )): 345 (4.51), 448 (5.22), 551 (4.27), 581 пл (3.86).

ИК-спектр ( $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3033 (сл, ш), 2957 (ср, ш), 2931(ср, ш), 2869 (ср, ш), 2655 (ш), 2526 (ш), 1729 (ср, C=O), 1682 (с, C=O), 1606 (с), 1572 (ср), 1505 (с), 1464 (ср), 1419 (ср), 1386 (ср), 1349 (с), 1283 (с), 1240(с), 1219 (с), 1172 (с), 1106 (ср), 1066 (ср), 1001 (с), 964 (ср), 862 (ср), 847 (ср), 796 (с), 710 (с), 666 (ср), 639 (ср), 617 (ср).

**Синтез МОКП UiO-66.**  $ZrCl_4$  (20 мг, 0.087 ммоль) при перемешивании растворяли в ДМФА (5 мл). К полученному раствору добавляли терефталевую кислоту (15 мг, 0.087 ммоль, 1 экв) и перемешивали смесь до получения однородного раствора. Далее в раствор добавляли PhCOOH (318 мг, 2.61 ммоль, 30 экв), перемешивали до полного растворения и нагревали реакционную смесь при 120°C в течение 24 ч. Затем реакционную массу остужали, полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали ДМФА (3 × 10 мл) и EtOH (3 × 10 мл) с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки. Получен-

ный материал высушивали на воздухе при 120°C в течение 24 ч и далее в вакууме масляного насоса ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) в течение 8 ч.

**Синтез МОКП UiO-67.**  $ZrCl_4$  (20 мг, 0.087 ммоль) при перемешивании растворяли в ДМФА (3.3 мл). К полученному раствору добавляли бифенил-4,4'-дикарбоновую кислоту (21 мг, 0.087 ммоль, 1 экв) и перемешивали смесь до получения однородного раствора. Далее в раствор добавляли PhCOOH (318 мг, 2.61 ммоль, 30 экв), добивались полного растворения и нагревали реакционную смесь при 120°C в течение 24 ч. Затем реакционную массу остужали, полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали ДМФА (3 × 10 мл) и EtOH (3 × 10 мл) с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки. Полученный материал высушивали на воздухе при 120°C в течение 24 ч и далее в вакууме масляного насоса ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) в течение 8 ч.

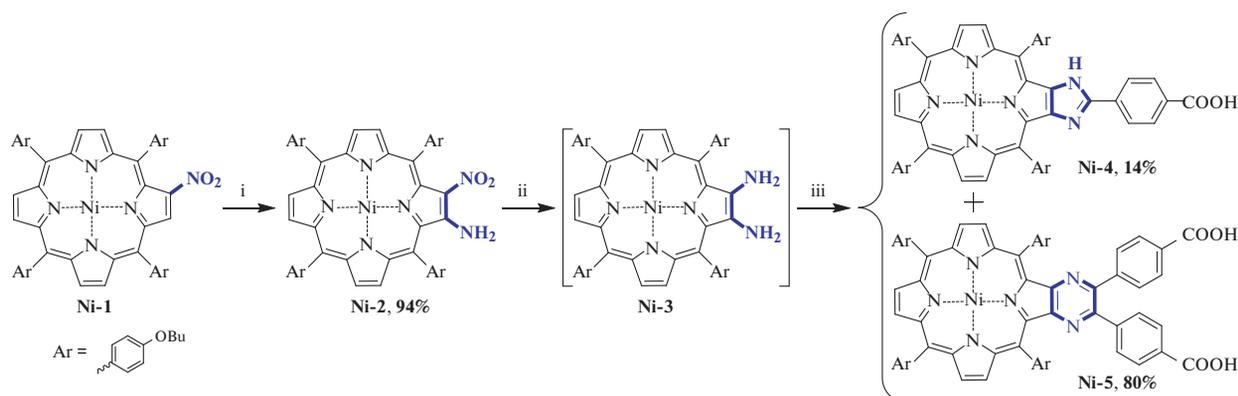
**Синтез МОКП UiO-66, 67 в присутствии Ni-4 или Ni-5.** Методы синтеза и выделения в целом аналогичны методам синтеза МОКП с тем отличием, что перед нагреванием в реакционную массу добавляли Ni-4 (4 мг) или Ni-5 (4.5 мг), что соответствовало отношению  $Zr : Ni = 25 : 1$ . Промывка полученных материалов ДМФА с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки продолжалась до тех пор, пока в ЭСП фильтрата не пропадали полосы поглощения Ni-4 или Ni-5. После этого материал промывали EtOH (3 × 10 мл) с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки. Полученный материал высушивали на воздухе при 120°C в течение 24 ч, а затем в вакууме масляного насоса ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) в течение 8 ч.

**Иммобилизация Ni-4 и Ni-5 на МОКП UiO-66, 67.** UiO-66 (35 мг) или UiO-67 (40 мг) нагревали в течение 24 ч в ДМФА (4 мл) в присутствии Ni-4 (4 мг) или Ni-5 (4.5 мг), что соответствовало отношению  $Zr : Ni = 25 : 1$ . Промывка полученных материалов ДМФА с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки продолжалась до тех пор, пока в ЭСП фильтрата не пропадали полосы поглощения Ni-4 или Ni-5. Далее материал промывали EtOH (3 × 10 мл) с промежуточным выдерживанием на каждом этапе в течение 2 ч и центрифугированием после каждой промывки. Полученный материал высушивали на воздухе при 120°C в течение 24 ч и далее в вакууме масляного насоса ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) в течение 8 ч.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения целевых карбоксизамещенных гетероцикл-аннелированных порфиринов был использован подход, разработанный нами ранее [19, 20] (Схема 1). Нуклеофильное аминирование 2-нитропорфирина **Ni-1** позволило получить 2-нитро-3-аминопроизводное **Ni-2** с выходом, близким к количественному. В свою очередь, восстановление **Ni-2** с использованием  $\text{NaBH}_4$  в смеси  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  в присутствии 10% Pd/C приводит к диамину **Ni-3**. В то время как металлопорфирины **Ni-1** и **Ni-2** стабильны при длительном хранении, наличие двух электронодонорных аминогрупп приводит к склонности **Ni-3** к окис-

лению кислородом воздуха. Такое окисление проходит неселективно, однако можно подобрать условия для получения этим способом 2,3-диоксохлоринов [19] или димерных порфиринов [20]. Высокая чувствительность **Ni-3** к кислороду воздуха определяет необходимость соблюдения инертных условий при его выделении, далее полученное соединение вводится в последующую реакцию без какой-либо дополнительной очистки и характеристики. Следует отметить, что, по данным ТСХ реакционной массы, наблюдается полная конверсия **Ni-2** в **Ni-3**, а в реакционной массе после восстановления отсутствуют другие окрашенные продукты реакции.



**Схема 1.** Синтез карбоксизамещенных порфиринов **Ni-4** и **Ni-5**. i: 4-амино-4*H*-1,2,4-триазол, KOH, толуол, 100°C; ii:  $\text{NaBH}_4$ , 10% Pd/C, MeOH,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; iii: 4-карбоксибензальдегид (1 экв.), 1,2-дихлорбензол, 120°C.

Конденсация **Ni-3** и 4-карбоксибензальдегида в эквимолярном соотношении неожиданно привела к получению преимущественно пиазинопорфирина **Ni-5**, в то время как имидазопорфирин **Ni-4** был получен с выходом всего 14%. В то время как в [19, 21] было показано, что в случае 4-бромбензальдегида при эквимолярном соотношении реагентов такая конденсация приводит к имидазопорфиринам с высоким выходом и селективностью. Вероятно, в данном случае участвующий в реакции 4-карбоксибензальдегид дополнительно выполняет функцию кислотного катализатора, в присутствии которого направление реакции изменяется и приводит к пиазинопорфиру [19].

Полученные гетероцикл-аннелированные порфирины были выделены в индивидуальном виде и исследованы различными методами физико-химического анализа. Следует отметить, что в обоих соединениях в одной молекуле сочетаются кислотный и основной центры, кроме того, в имидазопорфирине **Ni-4** присутствует лабильный имидазольный NH-протон. Все это приводит к реализации различных динамических обменных процессов. Так, в спектрах ЯМР как **Ni-4**, так и

**Ni-5** (рис. 2) не наблюдаются сигналы кислотных протонов COOH-групп, это связано с их обменом с присутствующей в растворителе  $\text{H}_2\text{O}$ , а также гидроксильной группой  $\text{CD}_3\text{OD}$ , добавление которого необходимо для повышения растворимости изучаемых порфиринов. Кроме того, в спектре **Ni-4** отмечается существенное уширение половины наблюдаемых сигналов, в то время как оставшиеся сигналы резонанса характеризуются обычной шириной линий. Уширенные сигналы следует отнести к протонам порфирина, находящимся рядом с аннелированным фрагментом. При этом уширение можно объяснить как миграцией протона между атомами азота имидазольного фрагмента, так и обратимым протонированием этого фрагмента. Протоны карбоксифенильного заместителя проявляются в спектре в виде двух узких хорошо разрешенных дублетов при 8.04 и 7.75 м.д., что объясняется отсутствием влияния симметрии имидазольного цикла на магнитное окружение этих протонов. В случае пиазинопорфирина **Ni-5** аналогичное уширение отсутствует, что связано с существенно более низкой основностью пиазинового фрагмента.

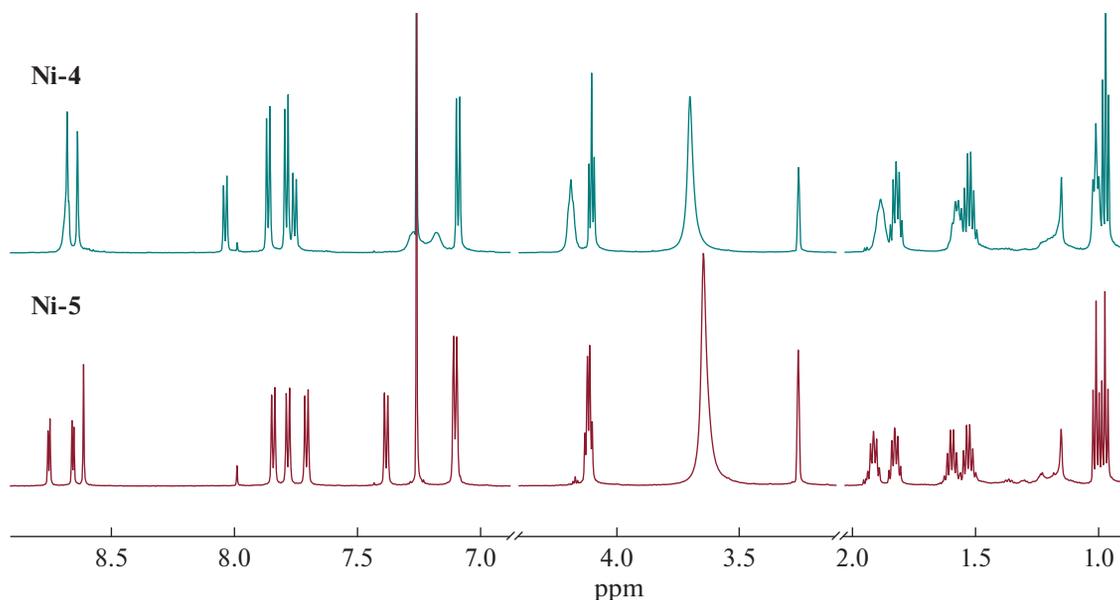


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры гетероцикл-аннелированных порфиринов Ni-4 и Ni-5 (20% MeOD в  $\text{CDCl}_3$ ).

В литературе описан ряд методов получения металлорганических каркасных полимеров типа UiO. При этом условия синтеза — природа растворителя, природа и соотношение реагентов, температура реакции, присутствие и природа кислотного модулятора — оказывают существенное влияние на кристалличность и морфологию получаемых материалов. Так, варьирование условий синтеза позволяет получать как аморфные металлорганические каркасные полимеры [27], так и кристаллические материалы [28, 29].

Для получения UiO-66 и UiO-67 нами были воспроизведены описанные подходы к их синтезу, которые заключаются в продолжительном нагревании  $\text{ZrCl}_4$  и соответствующих дикарбоновых кислот в ДМФА в присутствии кислотного модулятора. Обнаружено, что в отсутствие модулятора взаимодействие приводит к образованию аморфных продуктов реакции, что подтверждается методом рентгенофазового анализа. Использование HCl в качестве модулятора приводит к образованию кристаллического UiO-66 [11], характеризующегося средним размером кристаллитов 32–41 нм (по данным РФА), в то время как попытка синтеза UiO-67 [30] в этих условиях приводит к образованию аморфного продукта реакции. При этом образование осадка координационного полимера в обоих случаях происходит в течение 1 ч.

Изменение природы модулятора с HCl на AcOH приводит к замедлению роста кристаллов UiO-66, однако средний размер кристаллов при этом несколько уменьшается и составляет 31–35 нм при сохранении кристалличности материала. В случае UiO-67 при использовании AcOH в качестве модулятора также удалось получить кристал-

лический материал, причем средний размер кристаллических частиц равен 62–72 нм.

Переход к PhCOOH в качестве модулятора позволил повысить размер кристаллитов получаемых материалов. Так, в этом случае, по данным РФА, размер кристаллов UiO-66 составил 39–51 нм, а для UiO-67 размер частиц равен 109–122 нм. Полученные этим методом материалы были использованы для дальнейшей модификации. Однофазность образцов и их соответствие описанным в литературе материалам подтверждены методом РФА (рис. 3).

Данные РЭМ позволяют оценить морфологию полученных кристаллических материалов (рис. 4). Так, в случае МОКП UiO-66 размеры образующихся частиц близки и по величине согласуются с данными РФА. В случае UiO-67 наблюдается широкое распределение частиц по размерам и в состав материала входят также кристаллиты, размер которых существенно превосходит вычисленный по данным РФА.

Для модификации UiO-66 и UiO-67 были использованы способы синтеза материала в присутствии карбоксизамещенного порфирина и обмена лигандов полученных материалов (так называемая постсинтетическая модификация). В первом случае синтез материала проводили при добавлении в реакционную массу карбоксизамещенного порфирина Ni-4 или Ni-5 в соотношении Ni : Zr = 1 : 25. Второй подход заключался в продолжительном нагревании предварительно полученных МОКП UiO-66, 67 в ДМФА в присутствии Ni-4 или Ni-5 также в соотношении Ni : Zr = 1 : 25. При этом в обоих случаях можно было ожидать введения

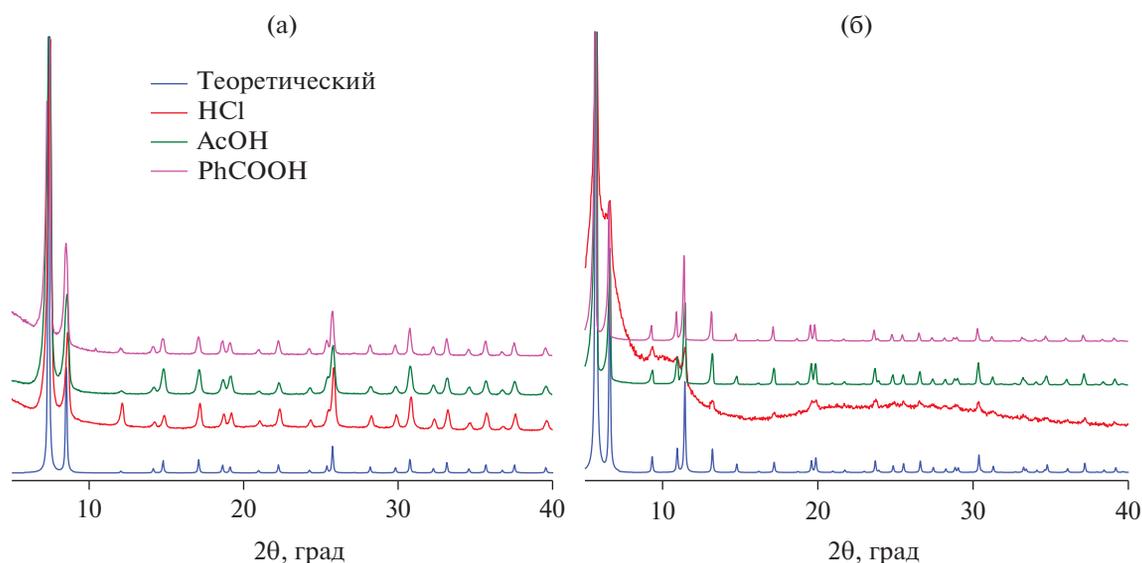


Рис. 3. Данные РФА для образцов МОКП, полученных с использованием различных модуляторов: а – UiO-66, б – UiO-67.

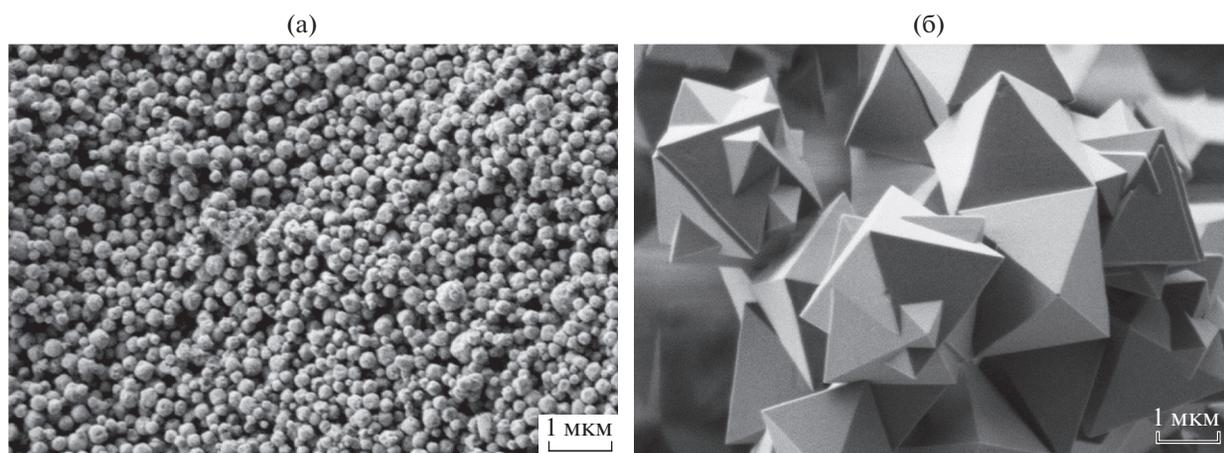


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов UiO-66 (а) и UiO-67 (б), полученных при использовании PhCOOH в качестве модулятора.

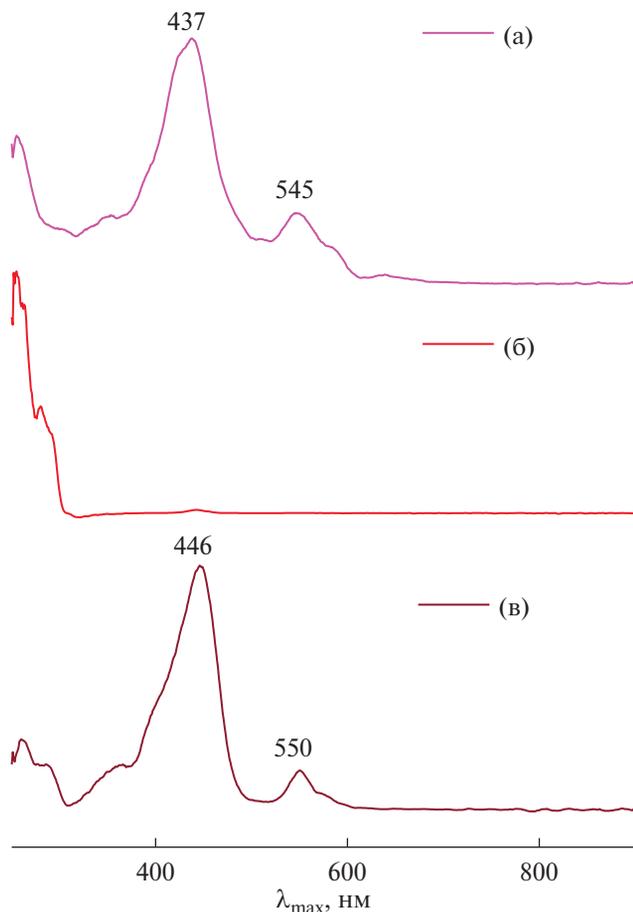
карбоксилатных фрагментов порфиринов в координационную сферу атомов  $Zr^{IV}$  и, соответственно, привязки молекул порфиринов к узловым кластерам  $Zr_6O_4(OH)_4$ .

При реализации обоих подходов к получению гибридных материалов с использованием Ni-4 не наблюдается заметного связывания карбоксизамещенного порфирина с поверхностью частиц материалов. Как при синтезе UiO-66, 67 в присутствии Ni-4, так и при нагревании предварительно полученных материалов в присутствии Ni-4 при последующем выделении и обработке полученных МОКП наблюдается полное удаление порфирина из материала. Присутствие Ni-4 не обнаружи-

вается в материале ни методом рентгеноспектрального микроанализа, ни методом электронной спектроскопии диффузного отражения.

Напротив, в случае Ni-5 обнаружено, что этот порфирин можно успешно использовать для получения гибридных материалов с МОКП UiO-66, 67. И хотя метод синтеза материала в присутствии порфирина не эффективен, постсинтетическая модификация позволила получить целевой продукт по данным РСМА и СДО (рис. 5).

Следует отметить, что полосы порфирина в СДО при образовании гибридного материала смещаются bathochromно, что может быть связано со смещением электронной плотности с карбок-



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения твердых образцов: а – Ni-5, б – UiO-66 после синтеза в присутствии Ni-5, в – UiO-66, полученный методом пост-синтетической модификации.

силатных групп к атомам  $Zr^{IV}$ . Так, в спектре Ni-5 присутствуют полосы с максимумами поглощения при 437 и 545 нм, в то время как в спектре полученного гибридного материала их положение составляет 446 и 550 нм соответственно.

Соотношение Ni/Zr, определяемое по данным РСМА после взаимодействия Ni-5 и UiO-66, составило 1 : 98, что соответствует соотношению порфирина с узловыми кластерами  $Zr_6O_4(OH)_4 \sim 1 : 16$ . Вероятно, при проведении синтеза МОКП в присутствии порфирина модификация материала происходит равномерно в объеме, а в случае обмена лигандов процесс протекает преимущественно на поверхности. Кроме того, учитывая, что синтез проводится в присутствии 30-кратного избытка модификатора PhCOOH, разумно предположить пропорциональное вытеснение карбоксильных фрагментов Ni-5 бензоатными фрагментами из координационной сферы атомов циркония. Интересно отметить, что размер кристаллических частиц материала существенно не

меняется после взаимодействия с Ni-5, что подтверждается данными РФА.

С целью подтверждения иммобилизации порфирина Ni-5 на поверхность МОКП UiO-66, 67 был использован метод ИК-спектроскопии. В спектрах исходных порфиринов Ni-4 и Ni-5 присутствуют полосы, характерные как для колебаний самого порфиринового кольца, так и для функциональных групп, входящих в их состав (см. Экспериментальную часть). Так, в спектрах в первую очередь необходимо выделить диапазоны, имеющие характеристичные колебания карбоновых кислот. Это прежде всего широкая область поглощения с рядом полос в интервале  $3500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ , где наблюдаются валентные колебания OH-групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей, которые частично перекрываются с валентными колебаниями связей C–H. Образование водородных связей приводит к смещению интенсивной полосы валентных колебаний карбонильной группы  $\nu(C=O)$  в низкочастотную область до  $1690\text{ см}^{-1}$  (Ni-4) и  $1682\text{ см}^{-1}$  (Ni-5). Наряду с этой полосой в спектрах обоих порфиринов присутствует полоса средней интенсивности при  $1724\text{ см}^{-1}$  (Ni-4),  $1729\text{ см}^{-1}$  (Ni-5), характеризующая колебания  $\nu(C=O)$  свободной карбонильной группы. Следует также отметить, что в спектре Ni-4 дополнительно присутствует характеристичная полоса  $\nu(NH)$  имидазольного кольца при  $3435\text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектрах МОКП UiO-66 и UiO-67 присутствуют полосы колебаний карбоксилатов и фенильных фрагментов, при этом колебания карбонильных групп в спектрах отсутствуют. Интересно, что в спектрах материалов, модифицированных порфирином Ni-5, колебания свободной карбонильной группы, равно как и водородно-связанной  $\nu(C=O)$  при  $1724$  и  $1682\text{ см}^{-1}$ , не проявляются, что свидетельствует о связывании порфирина с материалом с участием карбоксильных групп (рис. 6). Перераспределение интенсивностей в диапазоне  $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  также косвенно свидетельствует об иммобилизации порфирина в материал с образованием карбоксилата. Известно, что карбонильная полоса  $\nu(C=O)$  при образовании карбоксилата трансформируется в две полосы:  $\nu_{as}(COO^-)$  и  $\nu_s(COO^-)$ , при этом полоса  $\nu_{as}(COO^-)$  обычно более интенсивная и расположена в интервале  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , а менее интенсивная полоса  $\nu_s(COO^-)$  расположена около  $1400\text{ см}^{-1}$  [31]. Следует отметить, что в спектрах модифицированных порфиринами МОКП относительная интенсивность полос  $1574\text{ см}^{-1}$  (Ni-5@UiO-66) и  $1592\text{ см}^{-1}$  (Ni-5@UiO-67) увеличивается по сравнению с интенсивностями этих полос в спектрах исходных UiO-66 и UiO-67. При этом полоса при  $1592\text{ см}^{-1}$  в спектре Ni-5@UiO-67 расщепляется на

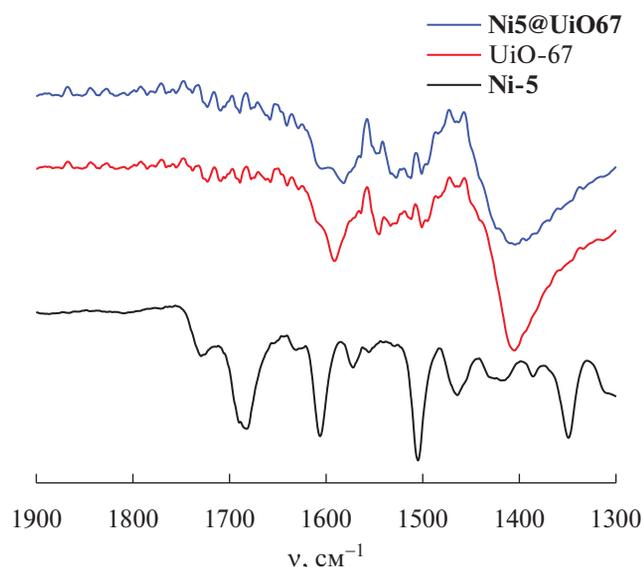


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров Ni-5, UiO-67 и Ni5UiO-67.

две ( $1602$  и  $1582\text{ см}^{-1}$ ) и уширяется, также увеличивается по интенсивности полоса при  $1512\text{ см}^{-1}$ . Именно в этом диапазоне проявляются интенсивные полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  карбоксилатных групп и  $\nu(\text{C-C})$  ароматических колец порфирина.

Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров порфирина Ni-5 и МОКП со спектрами гибридных материалов наряду с данными спектров диффузного отражения позволяет сделать вывод, что порфирин связан с материалом обеими якорными карбоксилатными группами.

Описанные структурные данные также согласуются с наблюдаемым эффективным связыванием Ni-5 с полученными МОКП. Так, расстояние между атомами углерода карбоксильных групп 1,2-бис(4-карбоксифенил)-бензола, который может выступать структурным аналогом координационного центра порфирина Ni-5, составляет  $7.12\text{ \AA}$  [32], что сопоставимо с аналогичным расстоянием в молекулах линкеров, формирующих UiO-66 ( $5.807\text{ \AA}$ ) [33, 34] и UiO-67 ( $10.103\text{ \AA}$ ) [30]. Расстояния между атомами углерода соседних карбоксилатных групп узлового кластера  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}$  составляют  $4.497$  и  $4.458\text{ \AA}$  для UiO-66 и UiO-67 соответственно. В целом эти данные также не противоречат возможной иммобилизации Ni-5 на поверхность МОКП с использованием обеих якорных групп.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность постсинтетической модификации Zr(IV)-содержащих металлоорганических координационных полимеров с использо-

ванием гетероцикл-аннелированных карбокси-замещенных порфиринов. Выявлено влияние количества якорных карбоксильных групп и метода модификации на соотношение узловых кластеров  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  в МОКП и введенных молекул порфирина в образующем гибридном материале. Показано, что иммобилизация дикарбоксизамещенного пиразинопорфирина происходит с участием обеих карбоксильных групп при их координации к атомам Zr(IV). Разработанный подход в дальнейшем будет использован для получения гибридных материалов для гетерогенных каталитических приложений.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические работы выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-70036, синтез Ni-4 и Ni-5) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1454.2019.3, получение гибридных материалов).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zou D., Liu D. // Mater. Today Chem. 2019. V. 12. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.12.004>
2. Wang B., Xie L.-H., Wang X. et al. // Green Energy Environ. 2018. V. 3. № 3. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.03.001>
3. Li H., Li L., Lin R.-B. et al. // EnergyChem. 2019. V. 1. № 1. P. 100006. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>
4. Liu X. // Front. Chem. Sci. Eng. 2020. V. 14. № 2. P. 216. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1857-5>
5. Taddei M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 343. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.010>
6. Ding M., Cai X., Jiang H.-L. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 44. P. 10209. <https://doi.org/10.1039/C9SC03916C>
7. Trickett C.A., Gagnon K.J., Lee S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 38. P. 11162. <https://doi.org/10.1002/anie.201505461>
8. Sapianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 443. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
9. Dhakshinamoorthy A., Santiago-Portillo A., Asiri A.M. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 3. P. 899. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801452>
10. Caratelli C., Hajek J., Cirujano F.G. et al. // J. Catal. 2017. V. 352. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.014>

11. *Vermoortele F., Bueken B., Le Bars G. u др.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 31. P. 11465. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>
12. *Ye Y., Liu H., Li Y. u др.* // Talanta. 2019. V. 200. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.086>
13. *Wang L., Jin P., Duan S. et al.* // Environ. Sci. Nano. 2019. V. 6. № 8. P. 2652. <https://doi.org/10.1039/C9EN00460B>
14. *Liang J., Xie Y.-Q., Wu Q. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2584. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02983>
15. *Gao Y., Lu J., Xia J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 11. P. 12706. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21122>
16. *Zhao L., Yang J., Gong M. u др.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 11. P. 3904. <https://doi.org/10.1039/C9TC06624A>
17. *Kan J.-L., Jiang Y., Xue A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5420. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00384>
18. *Abdulaeva I.A., Birin K.P., Bessmertnykh-Lemeune A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 407. P. 213108. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213108>
19. *Birin K.P., Poddubnaya A.I., Abdulaeva I.A. et al.* // Dye. Pigment. 2018. V. 156. № March. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.04.009>
20. *Abdulaeva I.A., Polivanovskaia D.A., Birin K.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 2. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.010>
21. *Birin K.P., Abdulaeva I.A., Poddubnaya A.I. et al.* // Dye. Pigment. 2020. V. 181. P. 108550. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108550>
22. *Abdulaeva I.A., Birin K.P., Gorbunova Y.G. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2018. V. 22. № 8. P. 619. <https://doi.org/10.1142/S1088424618500475>
23. *Abdulaeva I.A., Birin K.P., Sinelshchikova A.A. et al.* // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 9. P. 1488. <https://doi.org/10.1039/C8CE01992D>
24. *Abdulaeva I.A., Birin K.P., Michalak J. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. № 7. P. 5758. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03247D>
25. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* // Purification of laboratory chemicals. Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009.
26. *Lo M., Lefebvre J.-F., Leclercq D. et al.* // Org. Lett. 2011. V. 13. № 12. P. 3110. <https://doi.org/10.1021/ol2010215>
27. *Yang F., Li W., Tang B.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 733. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.129>
28. *Katz M.J., Brown Z.J., Colón Y.J. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 82. P. 9449. <https://doi.org/10.1039/c3cc46105j>
29. *Schaate A., Roy P., Godt A. et al.* // Chem. - A Eur. J. 2011. V. 17. № 24. P. 6643. <https://doi.org/10.1002/chem.201003211>
30. *Nickerl G., Leistner M., Helten S. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2014. V. 1. № 4. P. 325. <https://doi.org/10.1039/C3QI00093A>
31. *Deacon G.* // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. № 3. P. 227. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5)
32. *Hisaki I., Nakagawa S., Tohnai N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 10. P. 3008. <https://doi.org/10.1002/anie.201411438>
33. *Ermer M., Mehler J., Kriesten M. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 41. P. 14426. <https://doi.org/10.1039/C8DT02999G>
34. *Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 42. P. 13850. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.650:544.163.3

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ  
ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ (ОБЗОР)

© 2021 г. Ю. Г. Горбунова<sup>a, b, \*</sup>, А. Г. Мартынов<sup>b</sup>, К. П. Бирин<sup>b</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: yulia@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Координационные соединения лантанидов привлекают все большее внимание исследователей благодаря уникальным физико-химическим (в том числе оптическим и магнитным) свойствам. При этом тонкая настройка свойств функциональных материалов на их основе возможна за счет управления структурой комплексов. В данном обзоре на примере серий соединений парамагнитных лантанидов с тетрапиррольными лигандами рассмотрено применение спектроскопии ЯМР для решения сложной задачи идентификации парамагнитных комплексов лантанидов, а также для установления корреляции между строением координационной сферы ионов лантанидов и магнитными характеристиками комплексов. Показано, как анализ лантанид-индуцированных сдвигов и скоростей лантанид-индуцированной релаксации в сериях изоструктурных соединений способствует выявлению спектрально-структурных корреляций, которые с привлечением рентгеноструктурных и расчетных данных позволяют не только устанавливать структуру соединения в растворе, но и проводить первичную оценку возможности использования комплексов в качестве мономолекулярных магнитов.

*Ключевые слова:* лантанид-индуцированный сдвиг, лантанид-индуцированная релаксация, фталоцианины, порфирины, спектрально-структурные корреляции, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21020094

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства ионов лантанидов с частично заполненными  $4f$ -подуровнями обуславливают широкое применение координационных соединений на их основе в качестве релаксационных агентов для магнитно-резонансной томографии, парамагнитных и люминесцентных меток для изучения биологических объектов [1–5]. Среди новых высокотехнологичных областей применения комплексов лантанидов особое внимание привлекает создание мономолекулярных материалов для хранения больших объемов информации и разработки технологий квантовых вычислений [6–9], катализаторов для полимеризации диенов и циклических эфиров [10], а также редокс-активных материалов для элементов записи и хранения информации [11–13]. Кроме того, в последнее время все большее внимание уделяется гибридным органо-неорганическим соединениям, когда комплексы лантанидов вводятся либо

на поверхность/в объем неорганической матрицы [14], либо, наоборот, функциональные органические молекулы встраиваются в неорганические лантанидсодержащие матрицы [15]. Особого внимания заслуживает относительно новый класс соединений – слоистые гидроксиды лантанидов, особенностью которых является возможность изменения их состава в широких пределах при изменении основного структурного мотива. Так, за счет анионного обмена с органическими лигандами возможно получение уникальных люминесцентных материалов [16–19], сенсоров и препаратов для биомедицинских приложений, в том числе тераностики [20], а также катализаторов и фотокатализаторов [21–24]. Недавно было показано, что комбинирование наночастиц диоксида церия с фталоцианинами позволяет контролировать процесс генерации синглетного кислорода фотосенсибилизатором [25, 26].

Такой широкий диапазон применения координационных соединений лантанидов обусловлен их специфической 4f-электронной конфигурацией и разнообразием координационных чисел. Все это в совокупности со значительным уменьшением атомных и ионных размеров лантанидов в ряду от La к Lu (так называемое лантанидное сжатие) позволяет тонко варьировать геометрию и электронную структуру комплексов на их основе. В свою очередь, корреляция между строением комплексов лантанидов и функциональными характеристиками материалов на их основе определяет важность разработки подходов к определению их структуры при совместном применении спектральных и структурных методов для создания материалов с заданными свойствами.

Комплементарное применение структурных методов в сочетании со спектроскопией ЯМР для исследования парамагнитных комплексов лантанидов позволяет решать две взаимосвязанные задачи. С одной стороны, знание структуры, полученной на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) или квантово-химического моделирования, позволяет интерпретировать спектры ЯМР парамагнитных комплексов и определять тем самым характеристики, важные для дизайна, например, магнитных материалов [27, 28]. С другой стороны, анализ спектров ЯМР позволяет изучать особенности геометрической структуры и электронного строения комплексов в растворе [29–31]. Данные методы применимы также к исследованию внутримолекулярной динамики конформационно-подвижных соединений – макроциклов, полидентатных лигандов, биомолекул и т.п. [32–35].

В представленном обзоре подробно описан подход к решению обеих задач с применением спектрально-структурного анализа на примере работ авторов по исследованию сэндвичевых трехпалубных комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами (рис. 1) – перспективных компонентов новых супрамолекулярных оптоэлектронных и магнитных материалов [36–38].

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Характерной особенностью комплексов парамагнитных лантанидов является наличие в их спектрах ЯМР сигналов резонанса, существенно смещенных относительно их положения в спектрах диамагнитных аналогов. Наблюдаемые лантанид-индуцированные сдвиги (ЛИС,  $\Delta\delta_k^{\text{Ln}}$ , урав-

нение (1), где М – диамагнитный ион РЗЭ –  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  или  $\text{Y}^{3+}$ ) могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от природы лантанида в составе комплекса и взаимного расположения рассматриваемого атома и иона лантанида [39].

Кроме того, наличие парамагнитных ионов в таких комплексах приводит к лантанид-индуцированному увеличению скорости релаксации (ЛИР), что еще больше усложняет задачу анализа спектров ЯМР комплексов лантанидов. Так, ускорение релаксации в комплексах лантанидов приводит к уширению сигналов в спектрах соединений, пропорциональному времени поперечной релаксации  $T_2$ . При этом пропадает расщепление сигналов, которое позволяет выделить группы спиново-связанных протонов, а в предельном случае уширение приводит к полному исчезновению сигналов в спектре. Кроме того, применение двумерных методик с переносом поляризации становится практически невозможным в силу низкой эффективности такого переноса в условиях быстрой продольной релаксации ядер  $T_1$ .

Тем не менее задача исследования комплексов парамагнитных лантанидов методом спектроскопии ЯМР может быть решена на основании функциональных зависимостей ЛИС и ЛИР от геометрических характеристик, определяющих взаимное расположение рассматриваемого атома и иона лантанида.

ЛИС протона  $\text{H}_k$  определяется как суперпозиция контактной ( $\Delta\delta_k^{\text{con}}$ , уравнение (2)) и дипольной ( $\Delta\delta_k^{\text{dip}}$ , уравнение (3)) составляющих, передающихся через систему связей и пространство соответственно:

$$\Delta\delta_k^{\text{Ln}} = \delta_k^{\text{Ln}} - \delta_k^{\text{M}} = \Delta\delta_k^{\text{con}} + \Delta\delta_k^{\text{dip}}, \quad (1)$$

$$\Delta\delta_k^{\text{con}} = F_k \langle S_Z \rangle^{\text{Ln}}, \quad (2)$$

$$\Delta\delta_k^{\text{dip}} = \frac{\chi_{\text{ax}}^{\text{Ln}}}{12\pi} G_k, \quad G_k = \frac{3 \cos^2 \theta_k - 1}{r_k^3}. \quad (3)$$

Коэффициент  $F_k$  в уравнении (2) характеризует величину контактной составляющей ЛИС, возникающей благодаря делокализации спиновой плотности в молекуле комплекса по системе химических связей в результате взаимодействия Ферми. Данное взаимодействие быстро затухает с увеличением количества связей между ионом лантанида и рассматриваемым протоном. Величина  $\langle S_Z \rangle^{\text{Ln}}$  является расчетной табулированной характеристикой магнитных свойств ионов лантанидов [40, 41].

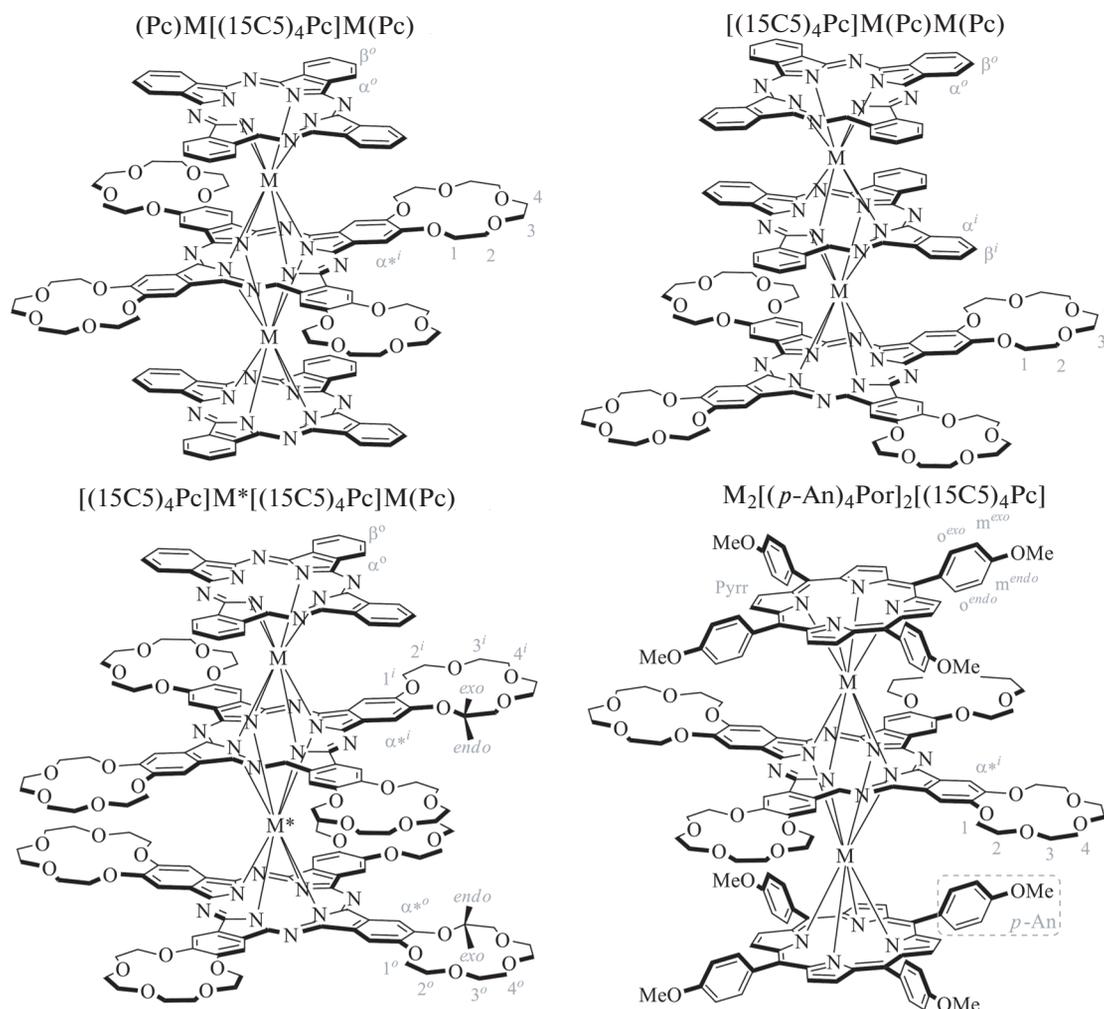


Рис. 1. Строение гетеролептических краун-замещенных трехпалубных комплексов РЗЭ(III) с обозначением протонов, использованным для отнесения спектров ЯМР.

Коэффициент  $G_k$  в уравнении (3) характеризует дипольную составляющую ЛИС, связанную с взаимодействием рассматриваемого  $k$ -го ядра с парамагнитным центром через пространство:  $\theta_k$  — азимут относительно главной оси симметрии молекулы,  $r_k$  — расстояние от  $k$ -го протона до иона  $\text{Ln}^{3+}$  (рис. 2а),  $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$  — аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости. В случае би-ядерных комплексов, содержащих два иона лантанидов, величина  $\Delta\delta_k^{\text{dip}}$  является аддитивной и определяется индивидуальными вкладами от каждого иона (рис. 2б, уравнение (4)). Таким образом, входящая в выражение для дипольного вклада ЛИС величина  $G_k$  несет информацию о геометрических характеристиках молекулы комплекса в растворе, в то время как  $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$  характеризует магнетохимические свойства комплекса.

$$\Delta\delta_k^{\text{dip}} = \frac{\chi_{ax}^{\text{Ln1}}}{12\pi} \left[ \frac{3 \cos^2 \theta_{k1} - 1}{r_{k1}^3} \right] + \frac{\chi_{ax}^{\text{Ln2}}}{12\pi} \left[ \frac{3 \cos^2 \theta_{k2} - 1}{r_{k2}^3} \right]. \quad (4)$$

Разделение ЛИС на контактную и дипольную составляющие основано на использовании приближенного представления дипольного вклада в виде произведения параметра кристаллического поля  $A_2^0$  как характеристики рассматриваемого комплекса и табулированной расчетной константы Блани  $D^{\text{Ln}}$  как характеристики иона лантанида [42]. Дальнейшей трансформацией уравнения (5) могут быть получены различные линейные формы, применение которых для серий изоструктурных комплексов с различными лантанидами позволяет исследовать поведение коэффициентов  $F_k$ ,  $A_2^0$  и  $G_k$  по мере увеличения числа  $f$ -электронов и уменьшения ионных радиусов лантанидов [39, 43].

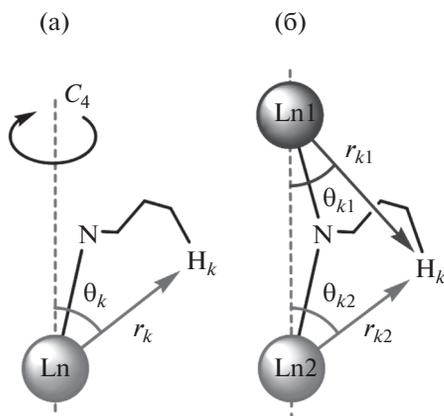


Рис. 2. Определение параметров, входящих в уравнение (3) и определяющих величину дипольного вклада ЛИС в случае моно- (а) и биядерных (б) комплексов.

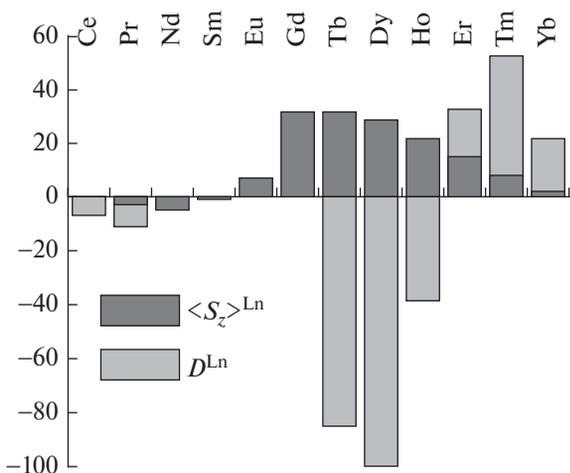


Рис. 3. Изменение термов  $\langle S_z \rangle^{\text{Ln}}$  и  $D^{\text{Ln}}$  в ряду лантанидов [40–42].

$$\Delta\delta_k^{\text{Ln}} = F_k \langle S_z \rangle^{\text{Ln}} + A_2^0 D^{\text{Ln}} G_k. \quad (5)$$

Многочисленные примеры применения такого подхода к анализу сэндвичевых комплексов с парамагнитными лантанидами свидетельствуют о пренебрежимо малом вкладе контактной составляющей в величину ЛИС [44–49], поскольку величина  $\Delta\delta_k^{\text{con}}$  быстро уменьшается с увеличением числа связей между ионом лантанида и рассматриваемым протоном. Такое поведение ЛИС также связано со спецификой изменения термов  $\langle S_z \rangle^{\text{Ln}}$  и  $D^{\text{Ln}}$  в ряду лантанидов (рис. 3).

Благодаря преимущественно дипольной природе ЛИС становится возможным прямое сопоставление структурных характеристик, найденных с помощью рентгеноструктурного анализа

или квантово-химического моделирования с данными, полученными из анализа спектров ЯМР.

Другим подходом спектрально-структурного изучения комплексов лантанидов методом ЯМР является исследование времен релаксации ядер [43]. ЛИР является функцией парамагнитных характеристик ядра и  $r_k^6$ , где  $r_k$  – расстояние от парамагнитного лантанида до изучаемого ядра  $k$ . Таким образом, информация об уменьшении времени релаксации позволяет выполнить отнесение сигналов в спектре по данным о строении соединения, а также уточнить межъядерные расстояния внутри соединения в растворе. Время продольной релаксации  $T_1$  может быть измерено с помощью стандартной двухимпульсной последовательности. Время поперечной релаксации  $T_2$  определяется из соотношения  $\Delta\nu_{1/2} = (\pi T_2)^{-1}$ , где  $\Delta\nu_{1/2}$  – полуширина сигнала.

Выявление парамагнитного ускорения релаксации  $T_1$  возможно при наличии данных о времени релаксации изоструктурного комплекса диамагнитного лантанида. В этом случае наблюдаемая скорость релаксации определяется как

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^{\text{dia}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para}}}. \quad (6)$$

В этом выражении  $T_1^{\text{exp}}$  – наблюдаемое время релаксации ядра,  $T_1^{\text{dia}}$  – время релаксации ядра в диамагнитном реперном комплексе,  $1/T_1^{\text{para}}$  – парамагнитный вклад в скорость релаксации. Вычисленные из приведенного соотношения  $1/T_1^{\text{para}}$  являются прямой характеристикой расстояния лантанид–ядро. Для пары ядер  $k$  и  $l$  в соединении справедливо соотношение (7), которое позволяет проводить отнесение сигналов резонанса на основе структурных моделей и уточнять геометрические параметры структуры соединения:

$$\frac{T_{lk}^{\text{para}}}{T_{ll}^{\text{para}}} = \left( \frac{r_k}{r_l} \right)^6. \quad (7)$$

В случае соединений, содержащих два парамагнитных центра, анализ усложняется в силу их взаимного влияния на каждый рассматриваемый протон. Таким образом, наблюдаемая скорость релаксации определяется тремя вкладами: диамагнитным и двумя парамагнитными:

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^{\text{dia}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para(Ln1)}}} + \frac{1}{T_1^{\text{para(Ln2)}}}. \quad (8)$$

В связи с тем, что парамагнитное ускорение релаксации быстро спадает с удалением ядра от парамагнитного центра, а также с учетом симмет-

ричного строения изучаемых комплексов для наиболее точного определения отклонений меж-атомных расстояний в расчетной геометрической модели от реальных значений следует использовать данные о парамагнитном ускорении, определяемом ближайшим к ядру лантанидом. Для анализа расстояний  $H_i \leftrightarrow Ln$  внутри комплекса необходимо разложить суммарное парамагнитное ускорение релаксации на парамагнитные вклады, определяемые влиянием каждого из лантанидов. С учетом соотношения  $1/T_1^{para} \sim r^{-6}$  для любого протона системы  $H_k$ :

$$T_1^{para(Ln1)} = T_1^{para} + T_1^{para} \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^6. \quad (9)$$

Точное определение расстояний по данным времен релаксации требует разложения парамагнитного ускорения на вклады, определяемые различными механизмами релаксации. Кроме того, необходима информация о ряде параметров ядра лантанида, зависящих от его окружения. Эта информация отсутствует в литературе для комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами, однако возможна верификация расчетной структурной модели на основании отношений расстояний и парамагнитных ускорений релаксации. Для двух протонов  $k$  и  $l$  комплекса должно выполняться равенство:

$$\frac{r_1(H_k)}{r_1(H_l)} = \left[ \frac{T_1^{para(Ln1)}(H_k)}{T_1^{para(Ln1)}(H_l)} \right]^{1/6}. \quad (10)$$

Приведенное соотношение позволяет экспериментально определить соотношение расстояний  $Ln \leftrightarrow H_k$  для любой пары протонов комплекса, а также для модельной структуры. Соотношение экспериментальной и рассчитанной величин может служить характеристикой точности модели.

*Структурно-спектральные характеристики гетеролептических краун-замещенных трехпалубных фталоцианинатов лантанидов*

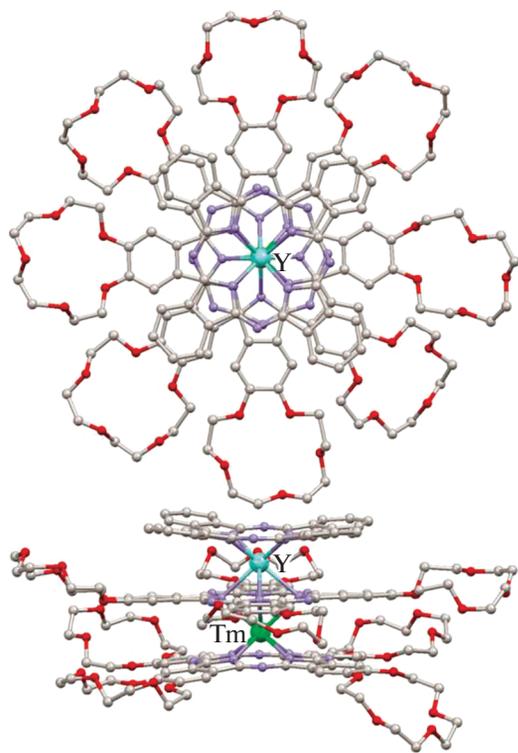
В данном разделе рассмотрено применение метода ЯМР-спектроскопии для изучения двух серий изомерных комплексов, содержащих два незамещенных фталоцианиновых лиганда (Pc) и один тетра-15-краун-5-замещенный лиганд  $[(15C5)_4Pc]$  в терминальном или центральном положении –  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  [46, 50] и  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  [51, 52], а также ряд комплексов с двумя соседними замещенными лигандами –  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  (рис. 1). Для последнего семейства комплексов были получены как гомо- ( $M^* = M$  [51, 52]), так и гетеро-

ядерные ( $M^* \neq M$  [49, 53, 54]) производные. В качестве металлов-комплексообразователей использовали лантаниды(III) Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, в качестве диамагнитного репера – Y. Интерес к исследованию данных комплексов обусловлен их способностью к супрамолекулярной сборке [37, 38, 55], что позволяет рассматривать их как перспективные компоненты функциональных магнитных материалов [56] и молекулярных переключателей с управляемыми свойствами [57].

Для различных типов обсуждаемых комплексов были выращены монокристаллы, структура которых расшифрована рентгеноструктурным методом [49, 51], что позволило установить единообразии строения координационных полиэдров ионов лантанидов вне зависимости от количества и расположения краун-эфирных заместителей. Координационные полиэдры ионов металлов представляют собой искаженные тетрагональные антипризмы, образованные развернутыми под углом  $\sim 45^\circ$  тетрапиррольными лигандами. Связи ионов металлов с изоиндольными атомами азота, образованные терминальными лигандами, систематически короче на  $\sim 0.3 \text{ \AA}$  по сравнению со связями от ионов  $M^{3+}$  до атомов  $N_{iso}$  мостиковых внутренних лигандов. Расстояния между фталоцианиновыми лигандами составляют  $2.9\text{--}3.1 \text{ \AA}$ , расстояния между металлоцентрами –  $3.43\text{--}3.53 \text{ \AA}$ . Для примера на рис. 4 показана структура комплекса  $[(15C5)_4Pc]Y[(15C5)_4Pc]Tm(Pc)$  [49].

Для всех трех серий соединений были получены спектры  $^1H$  ЯМР растворов в  $CDCl_3$ . Сдвиги для комплекса каждого парамагнитного лантанида индивидуальны и характеризуются его природой. На рис. 5 приведены примеры спектров изоструктурных комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  со спектральными диапазонами, характеристичными для ионов лантанидов с максимальными положительными ( $Tm^{3+}$ ) и отрицательными ( $Tb^{3+}$ ) ЛИС в тетрапиррольном окружении. В то же время спектр комплекса иттрия имеет типичный для диамагнитных соединений вид.

В табл. 1 и 2 приведены химические сдвиги сигналов резонанса протонов в спектрах ЯМР изомерных гомоядерных комплексов  $(Pc)M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  и  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  в  $CDCl_3$ . Из этих данных видно, что в гомоядерных комплексах сигналы резонанса всех протонов претерпевают смещение либо в слабое ( $M = Eu, Er, Tm, Yb$ ), либо в сильное поле ( $Nd, Sm, Tb, Dy, Ho$ ) относительно их положения в спектре диамагнитного комплекса иттрия. Во всех случаях



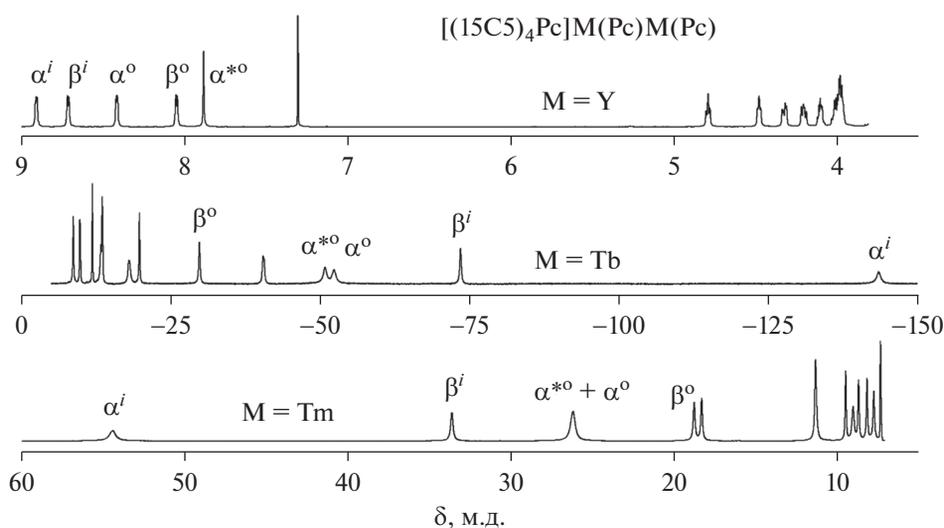
**Рис. 4.** Структура гетероядерного комплекса  $[(15C5)_4Pc]Tm[(15C5)_4Pc]Y(Pc)$ , вид сверху и сбоку. Атомы водорода и сольватные молекулы растворителей не показаны [49].

величина этого смещения уменьшается с увеличением расстояния между протоном и ионами  $Ln^{3+}$ .

Указанная выше возможность пренебрежения контактной составляющей ЛИС позволяет рас-

сматривать ЛИС как величину, пропорциональную аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ax}^{Ln}$  иона  $Ln^{3+}$  и геометрическому параметру  $G_k$ , аддитивному в случае биядерных комплексов (рис. 2б, уравнение (4)). В случае несимметричных гомоядерных *трис*-фталояцианинатов  $[(15C5)_4Pc]M[(15C5)_4Pc]M(Pc)$  ионы лантанидов оказываются в неэквивалентном координационном окружении – гомо- и гетеролептическом, что приводит к разнице в величинах  $\chi_{ax}^{Ln1}$  и  $\chi_{ax}^{Ln2}$  [49], однако в первом приближении этим различием можно пренебречь из-за близости электронных свойств незамещенных и краунзамещенных лигандов. Аналогичное приближение используется для анализа спектров комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$  [46].

Таким образом, с использованием указанного приближения отношения ЛИС для различных пар протонов  $H_k$  и  $H_l$  можно с достаточной точностью описать отношением соответствующих геометрических факторов –  $R_{kl}$ . Подставив в уравнение (11) выражения для ЛИС из уравнения (1), получим уравнение (12), согласно которому можно оценить положение сигналов резонанса в спектрах парамагнитных комплексов  $\delta_k^{Ln}$  исходя из положения соответствующих сигналов в спектре ЯМР диамагнитного комплекса  $\delta_k^Y$  и отношений  $R_{kl}$  для соответствующих пар протонов, которые могут быть найдены из рентгеноструктурных данных или данных квантово-химического моделирования [44, 48]:



**Рис. 5.** Примеры спектров  $^1H$  ЯМР комплексов  $[(15C5)_4Pc]M(Pc)M(Pc)$ , где  $M = Y, Tb, Tm$  [50, 55], с отнесением сигналов резонанса ароматических протонов. Обозначения протонов даны на рис. 1.

**Таблица 1.** Положение сигналов резонанса ( $\delta$ , м.д.) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР гомоядерных комплексов  $(\text{Pc})\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$  [51, 52] в  $\text{CDCl}_3$ . Обозначения протонов приведены на рис. 1

H	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
$\alpha^o$	6.46	8.02	9.72	-50.47	-21.51	-2.13	21.77	25.1	10.38	8.58
$\beta^o$	6.69	7.56	8.39	-30.07	-11.57	0.8	15.61	17.76	8.93	7.92
$\alpha^{*i}$	1.49	6.59	11.92	-154.76	-74	-21.96	44.23	53.58	13	8.25
1- $\text{CH}_2$	2.37	4.42	6.62	-67.6	-31.59	-8.51	20.81	23.4	7.34	5.13
2- $\text{CH}_2$	3.07	4.29	5.68	-35.27	-15.37	-2.58	13.58	15.99	5.9	4.67
3- $\text{CH}_2$	3.29	4.06	4.96	-21.68	-8.7	-0.41	10.07	11.64	5.11	4.31
4- $\text{CH}_2$	3.35	4.06	4.85	-19.23	-7.46	-0.01	9.45	10.89	4.98	4.26

**Таблица 2.** Положение сигналов резонанса ( $\delta$ , м.д.) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР гомоядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})\text{M}(\text{Pc})$  [46, 50] в  $\text{CDCl}_3$ . Обозначения протонов приведены на рис. 1

H	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Tm	Y
$\alpha^o$	6.23	7.87	9.80	-53.27	-24.00	22.17	26.14	8.44
$\beta^o$	6.76	7.72	8.70	-31.67	-12.78	15.41	18.70	8.09
$\alpha^{*i}$	2.48	7.39	13.13	-148.51	-72.05	45.10	54.40	8.97
$\beta^{*i}$	4.99	7.85	11.37	-76.35	-34.37	28.86	33.56	8.71
$\alpha^{*o}$	5.51	7.30	9.27	-54.81	-24.00	22.64	26.14	7.86

$$\frac{\Delta\delta_k^{\text{Ln}}}{\Delta\delta_l^{\text{Ln}}} \approx \frac{\Delta\delta_k^{\text{dip}}}{\Delta\delta_l^{\text{dip}}} = R_{kl}, \quad R_{kl} = \frac{G_k}{G_l}, \quad (11)$$

$$\delta_k^{\text{Ln}} = \delta_k^{\text{Y}} + \Delta\delta_l^{\text{Ln}} R_{kl}. \quad (12)$$

Применение уравнения (12) позволяет объяснить особенность спектров ЯМР изомерных гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc}) - [\text{M}^*, \text{M}]$  по сравнению с гомоядерными аналогами. В спектрах комплексов  $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$  и  $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$  наблюдаются сигналы резонанса, смещенные как в сильное, так и в слабое поле относительно их положения в спектре комплекса  $[\text{Y}^*, \text{Y}]$ , тогда как в спектрах гомоядерных комплексов  $[\text{Ln}^*, \text{Ln}]$  величина ЛИС имеет одинаковый знак для всех протонов (табл. 3).

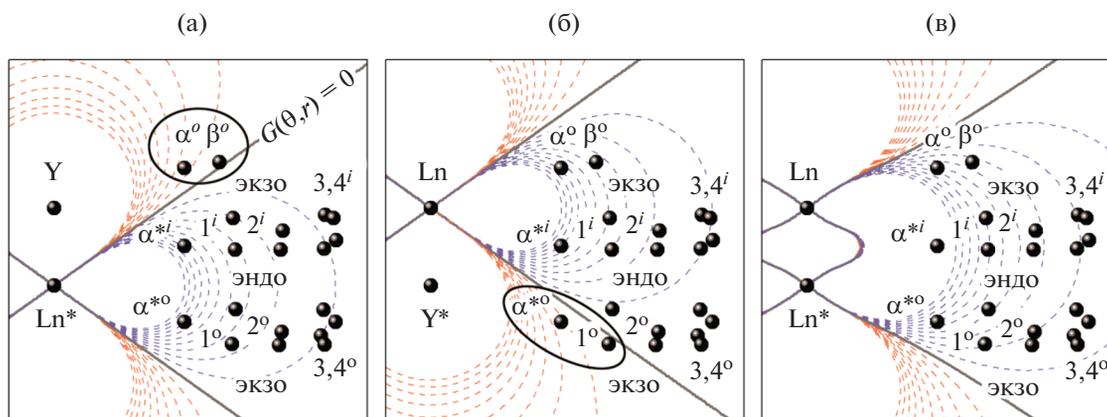
Такое поведение гетероядерных комплексов обусловлено нелинейностью функции  $G_k$ , из-за которой вокруг иона  $\text{Ln}^{3+}$  образуются области как с отрицательными, так и с положительными знаками  $G_k$  (рис. б). Так, в случае комплексов  $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$  в области с  $\theta_k > 0$  оказываются ароматические протоны терминального незамещенного фталоцианинового лиганда  $\alpha^o$  и  $\beta^o$  (рис. ба), тогда как в случае изомерного комплекса  $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$  в эту область попадают протоны замещенного лиганда – ароматические протоны  $\alpha^{*o}$  и экзопротон пер-

**Таблица 3.** Положение сигналов резонанса ( $\delta$ , м.д.) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР гомо- и гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc}) - [\text{M}^*, \text{M}]$  в  $\text{CDCl}_3$  [49, 51, 53]. Обозначения протонов приведены на рис. 1

Параметр	$[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$	$[\text{Tb}^*, \text{Y}]$	$[\text{Y}^*, \text{Tb}]$	$[\text{Y}^*, \text{Y}]$
$\alpha^o$	-56.34	24.82	-71.45	8.58
$\beta^o$	-34.72	9.19	-34.22	8.02
$\alpha^{*i}$	-157.94	-70.67	-71.45	8.27
$\alpha^{*o}$	-56.34	-71.09	23.86	7.95
экзо-1 $^i$	-36.99	-19.67	-42.05	5.19
эндо-1 $^i$	-36.25	-29.76	-28.04	5.19
экзо-1 $^o$	-33.84	-22.30	9.18	4.79
эндо-1 $^o$	-17.78	-33.77	0.08	4.44

вой метиленовой группы краун-эфирных заместителей (рис. бб).

В спектрах гомоядерных комплексов функции  $G_k$  суммируются для обоих ионов лантанидов и все протоны находятся в знакопостоянной области с  $\theta_k < 0$  (рис. бв). Наблюдаемое согласие между величинами  $G_k$ , рассчитанными из данных РСА и  $^1\text{H}$  ЯМР, свидетельствует об изоструктурности комплексов в кристалле и в растворе, бла-

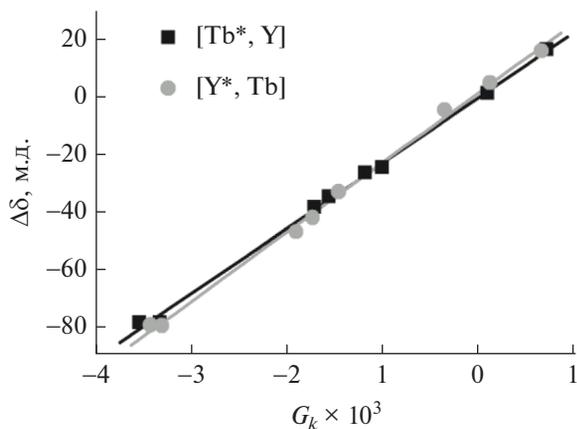


**Рис. 6.** Контурные карты функции  $G(\theta, r)$  для гетероядерных комплексов  $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$  (а) и  $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$  (б) и гомоядерных комплексов  $[\text{Ln}^*, \text{Ln}]$  (в) [49]. Координаты протонов получены усреднением данных РСА для комплекса  $[\text{Tm}^*, \text{Y}]$ . Овалами отмечены протоны, попадающие в область противоположного знака функции  $G(\theta, r)$  по сравнению с большинством протонов молекул. Обозначения протонов даны на рис. 1.

годаря чему данные РСА являются адекватной моделью для интерпретации спектров ЯМР трис-фталоцианинатов лантанидов.

Наличие данных РСА для исследованных комплексов позволяет определить величину входящей в уравнение (12) важной характеристики магнитных свойств комплексов – аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$ . Знак данной величины определяет знаки ЛИС протонов, попадающих в области с различными знаками  $G_k$ .

С помощью метода наименьших квадратов были найдены угловые коэффициенты зависимости величин ЛИС протонов от соответствующих им значений функции  $G_k$ , рассчитанных исходя



**Рис. 7.** Определение аксиальной анизотропии  $\chi_{ax}^{\text{Tb}}$  регрессионным методом на основании данных ЯМР и РСА для гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc}) - [M^*, M]$  [49].

из рентгеноструктурных данных (рис. 7). Проведение такого анализа для серий гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc}) - [\text{Ln}^*, \text{Y}]$  и  $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$  показало, что в комплексах  $[\text{Y}^*, \text{Ln}]$  с гетеролептическим окружением ионов  $\text{Ln}^{3+}$   $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$  выше, чем в изомерных комплексах  $[\text{Ln}^*, \text{Y}]$  с гомолептическим окружением иона  $\text{Ln}^{3+}$  (табл. 4).

Определение величин  $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$  позволило с помощью уравнения (4) интерпретировать особенности спектрального поведения гетероядерных комплексов, содержащих два различных парамагнитных ядра. Это было сделано на примере пары изомерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$ , содержащих ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ .

Поскольку величина  $\chi_{ax}^{\text{Tb}}$  в 3.5 раза больше  $\chi_{ax}^{\text{Tm}}$ , именно влияние иона тербия доминирует в проявлении совокупного  $\Delta\delta_k^{\text{dip}}$ . Однако из-за того, что эти ионы характеризуются противоположными по знаку величинами  $\chi_{ax}^{\text{Ln}}$ , границы, в которых величина дипольной составляющей является знакопостоянной, деформируются – области с  $\Delta\delta_k^{\text{dip}} < 0$  сокращаются, а области с  $\Delta\delta_k^{\text{dip}} > 0$  увеличиваются (рис. 8). В результате спектральный диапазон, в котором наблюдаются сигналы резонанса комплексов, содержащих ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  расширяется до 130 м.д. (рис. 9) по сравнению с комплексами, содержащими ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  (95 м.д., табл. 3).

*Структурно-спектральные характеристики гетеролептических порфирина-фталоцианинатов лантанидов*

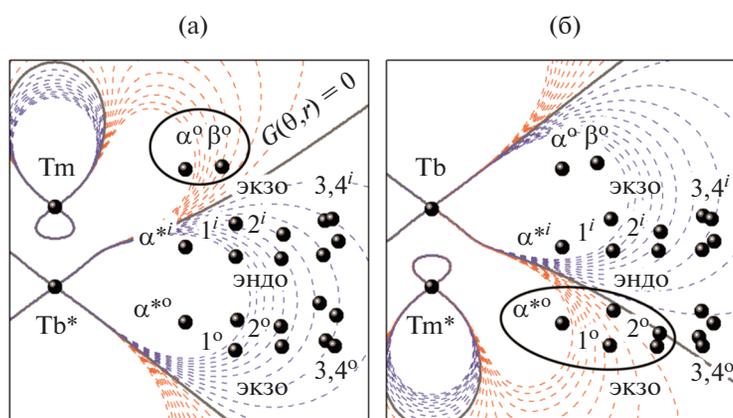
Описанный подход применим к другим классам гетеролептических трехпалубных комплексов, например к гетеролептическим порфирина-фталоцианинатам, для которых пренебрежение разницей в анизотропии  $\chi_{ax}^{Ln}$  для ионов металлов в окружении Por/Pc или Pc/Pc даже в случае гомоядерных комплексов не корректно [58]. Для спектрального анализа таких соединений были разработаны селективные методы получения гетеролептических трехпалубных комплексов, содержащих тетра(15-краун-5)фталоцианин и мезо-арилзамещенные порфирины с заданным расположением металлоцентров и тетрапиррольных лигандов [59–63]. Этот класс соединений был подробно изучен на примере симметричных гетеролептических трехпалубных комплексов, содержащих центральный тетра(15-краун-5)фталоцианиновый и терминальные тетра-мезо(4-метоксифенил)порфириновые лиганды –  $Ln_2[(p-An)_4Por]_2[(15C5)_4Pc]$ , где  $Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III)$  и  $Eu(III)$ . Спектр  $^1H$  ЯМР диамагнитного комплекса лантана представлен на рис. 10.

Как описано выше, для надежного отнесения сигналов в спектрах гетеролептических комплексов парамагнитных лантанидов необходима структурная информация о молекуле. Однако для данного класса соединений не удалось вырастить монокристаллы, в связи с этим нами был разработан подход, позволяющий построить расчетную модель их строения. Расчет геометрии сложных макроциклических структур квантово-химическими методами, например DFT, с достаточной

**Таблица 4.** Аксиальная анизотропия тензора магнитной восприимчивости в комплексах  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) - [M^*, M]$  по данным спектроскопии  $^1H$  ЯМР и PCA [49]

Ln	$[Ln^*, Y] \chi_{ax}^{Ln}, M^{-3}$	$[Y^*, Ln] \chi_{ax}^{Ln}, M^{-3}$
Nd	$3.42 \times 10^{-32}$	$3.55 \times 10^{-32}$
Eu	$-2.06 \times 10^{-32}$	$-2.22 \times 10^{-32}$
Tb	$8.41 \times 10^{-31}$	$8.98 \times 10^{-31}$
Dy	$4.30 \times 10^{-31}$	$4.92 \times 10^{-31}$
Er	$-1.90 \times 10^{-31}$	$-2.17 \times 10^{-31}$
Tm	$-2.39 \times 10^{-31}$	$-2.57 \times 10^{-31}$
Yb	$-2.77 \times 10^{-32}$	$-2.95 \times 10^{-32}$

точностью требует большой вычислительной мощности и длительного времени, поэтому нами был разработан упрощенный метод, позволяющий получить геометрические параметры протонов, определяемые их расположением относительно парамагнитного центра. Для получения пространственной модели строения молекулы оказались пригодны методы молекулярной механики и молекулярной динамики, такие как MM+ и AMBER98. В качестве модели был выбран комплекс церия с центральным октаметоксифталоцианиновым и терминальными тетра-мезо(4-метоксифенил)порфириновыми лигандами. Для этого соединения был выполнен расчет геометрии и полученные результаты сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа для родственных комплексов [64]. На основе найденной расчетной структуры был проведен анализ ЛИС сигналов резонанса протонов.



**Рис. 8.** Контурные карты функции  $G(\theta, r)$  для изомерных гетероядерных комплексов  $[(15C5)_4Pc]M^*[(15C5)_4Pc]M(Pc) - [Tb^*, Tm]$  и  $[Tm^*, Tb]$ . Координаты протонов получены усреднением данных PCA для комплекса  $[Tm^*, Y]$ . Овалами отмечены протоны, попадающие в область положительных значений ЛИС, по сравнению с большинством протонов молекул [49]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

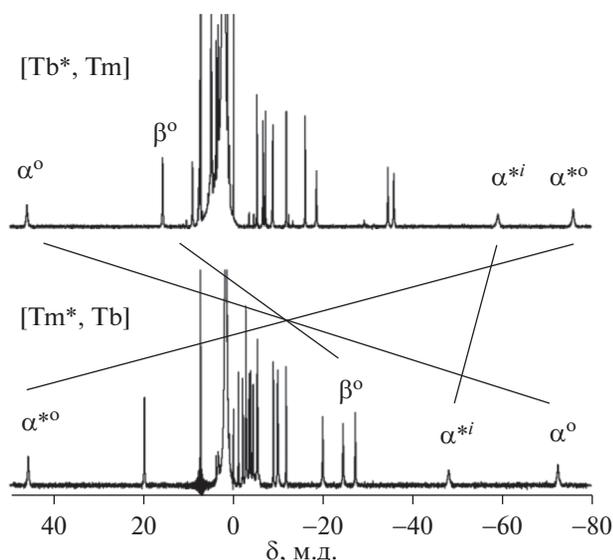


Рис. 9. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР изомерных гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$  –  $[\text{Tb}^*, \text{Tm}]$  и  $[\text{Tm}^*, \text{Tb}]$  в  $\text{CDCl}_3$  [49]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

В рассматриваемых комплексах ЛИС сигналов ароматических протонов фталоцианинового лиганда и пиррольных протонов порфирина, отдаленных от ионов лантанидов на пять и четыре связи соответственно, могут иметь существенный контактный вклад, в то время как остальные протоны удалены от парамагнитного центра на большее число связей, что позволяет построить первичный анализ спектров серии соединений на допущении о преимущественно дипольной природе ЛИС. Для этого с использованием уравнения (4) были вычислены значения геометрических параметров  $G_k$  для каждого из типов протонов молекулы (табл. 5). В последнем столбце приведены значения суммарных геометрических функций  $G_k$ , нормированные на геометрический параметр ароматического протона фталоцианиновой палубы.

Таблица 5. Геометрические параметры ароматических протонов модельного комплекса  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  [48]

$H_k$	$\text{Ln}_1$			$\text{Ln}_2$			$\sum G_k = G_{k1} + G_{k2}$	$\frac{\sum G_k}{\sum G(\alpha^{*i})}$
	$\theta_{k1}$ , град	$r_{k1}$ , Å	$G_{k1} \times 10^3$	$\theta_{k1}$ , град	$r_{k1}$ , Å	$G_{k1} \times 10^3$		
$o^{\text{эндо}}$	93.61	5.19	-7.06	57.51	6.14	-0.58	-7.64	1.05
$o^{\text{экзо}}$	49.22	5.86	1.39	30.77	8.68	1.86	3.25	-0.45
$m^{\text{эндо}}$	89.50	7.52	-2.35	63.85	8.38	-0.71	-3.06	0.42
$m^{\text{экзо}}$	58.19	8.02	-0.32	40.95	10.40	0.63	0.31	-0.04
Ругг	70.68	5.39	-4.28	43.25	7.43	1.44	-2.84	0.39
$\alpha^{*i}$	108.17	5.79	-3.65	71.83	5.79	-3.65	-7.29	1.00

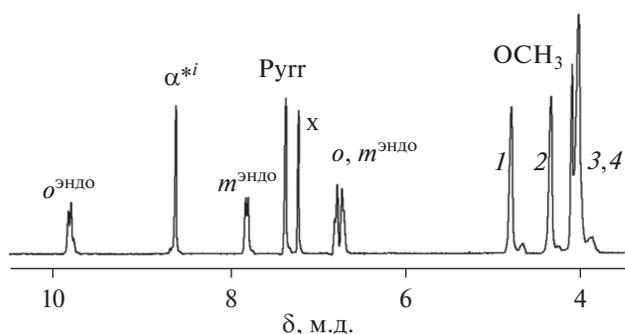


Рис. 10. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР комплекса  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  в  $\text{CDCl}_3$  с отнесением сигналов резонанса ароматических протонов [48]. Обозначения протонов даны на рис. 1.

Сигнал ароматического протона наиболее удобен для анализа сигналов в спектрах и ЛИС, так как его отнесение выполнено с хорошей точностью для всех трехпалубных гетеролептических комплексов. Из этого рассмотрения становится ясно, что два протона молекулы попадают в область магнитного воздействия лантанида, противоположную по знаку и, как следствие, направлению ЛИС большей части протонов системы. Это внешние *орто*- и *мета*-протоны *мезо*-заместителя порфириновой палубы, причем величины ЛИС этих протонов отличаются на порядок. Абсолютное значение геометрического параметра *мета*-протона мало по сравнению с параметрами остальных протонов молекулы, и его теоретически ожидаемый ЛИС также мал. Следует отметить, что самым высоким значением  $G_k$  характеризуется не протон фталоцианиновой палубы, эффективно взаимодействующий с обоими парамагнитными центрами, а внутренний *орто*-протон *мезо*-заместителя, ЛИС которого определяется преимущественно одним лантанидом.

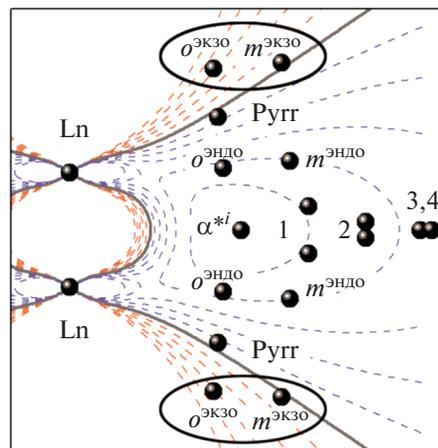
Графическое представление взаимного расположения протонов и парамагнитных металлоцен-

тров в молекуле трехпалубного комплекса приведено на рис. 11. Схема представляет собой сечение молекулы по оси Ln–Ln. В каждой точке пространства вычислено значение  $G(\theta, r)$  и определено геометрическое место точек с  $G(\theta, r) = 0$ , что является границей, при пересечении которой знак  $G(\theta, r)$  изменяется на противоположный.

Нулевая огибающая этой системы нелинейна и по мере удаления от системы двух лантанидов стремится к углу наклона  $54.7^\circ$  по отношению к оси Ln–Ln, характерному для одноядерных комплексов [44]. Однако в пределах молекулы этот угол больше, что объясняет размещение протонов комплекса в областях разного знака ЛИС. Большая часть протонов молекулы комплекса находится в зоне ЛИС одного знака, однако внешние *орто*- и *мета*-протоны *мезо*-анилильных заместителей порфириновой палубы попадают в область противоположного знака. Важно отметить, что пиррольные протоны порфириновых палуб находятся близко к нулевой линии, что позволяет предположить их малый дипольный ЛИС несмотря на близкое расположение к металлоцентрам.

Полученные численные значения геометрических параметров и их графическое представление позволили выполнить отнесение сигналов в спектрах комплексов парамагнитных лантанидов. Для этого было найдено такое соответствие сигналов в спектре диамагнитного комплекса лантана и комплексов парамагнитных лантанидов, при котором отношение  $\Delta\delta(H_k)/\Delta\delta(\alpha^{*i})$  близко к вычисленному  $G(H_k)/G(\alpha^{*i})$ . На рис. 12 приведены примеры отнесения сигналов для комплексов европия и неодима, сдвигающих сигналы в область слабых и сильных полей соответственно. В табл. 6 приведены численные значения химических сдвигов сигналов резонанса протонов молекулы и относительные ЛИС для полученной серии комплексов парамагнитных лантанидов. Анализ спектров серии комплексов лантанидов позволил выполнить точное отнесение сигналов протонов *мезо*-арильных заместителей, которое невозможно выполнить другими методами.

Величины относительного ЛИС протонов молекулы, нормированные на величину ЛИС ароматического протона фталоцианинового лиганда, совпадают качественно и близки количественно к рассчитанным на основе параметризованной модели комплекса (табл. 6). Однако при детальном рассмотрении полученного массива данных обнаруживаются некоторые отклонения наблюдаемых соотношений от расчетных.



**Рис. 11.** Контурные карты функции  $G(\theta, r)$  для комплексов  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$ , координаты атомов получены на основании расчета методом ММ+ [48]. Овалами отмечены протоны, попадающие в область противоположного знака функции  $G(\theta, r)$  по сравнению с большинством протонов молекул. Обозначения протонов даны на рис. 1.

Так, ЛИС внешнего *мета*-протона *мезо*-заместителя отличается от рассчитанного как по знаку (для комплексов Ce, Pr, Nd), так и по абсолютной величине. Это отклонение объясняется сравнительно малой величиной ЛИС, сравнимой с уширением сигнала при уменьшении времени поперечной релаксации  $T_2$ , что снижает точность ее определения. Отклонения относительных ЛИС сигналов протонов комплекса самария определяются уменьшением точности определения ЛИС в связи с малыми величинами  $\langle S_Z \rangle^{\text{Sm}}$  и  $D^{\text{Sm}}$  и, как следствие, малыми ЛИС. Выполненное отнесение сигналов в спектрах трехпалубных комплексов согласуется с данными о скорости релаксации протонов (табл. 7).

Имея данные о временах релаксации протонов диамагнитного репера — комплекса лантана, можно выделить диамагнитный и парамагнитный вклады экспериментально наблюдаемой скорости релаксации. Учитывая, что  $1/T_1^{\text{para}} \sim r^{-6}$  ( $r$  — расстояние от протона до парамагнитного центра), парамагнитный вклад в скорость релаксации быстро уменьшается с удалением рассматриваемого протона от иона лантанида, и, таким образом, данные о временах релаксации предоставляют дополнительные сведения для верификации расчетной модели структуры комплекса. Однако следует отметить, что даже малая ошибка в определении расстояний в расчетной модели комплекса существенно влияет на результаты анализа за счет шестой степени отношения расстояний. В целом данные парамагнитного уско-

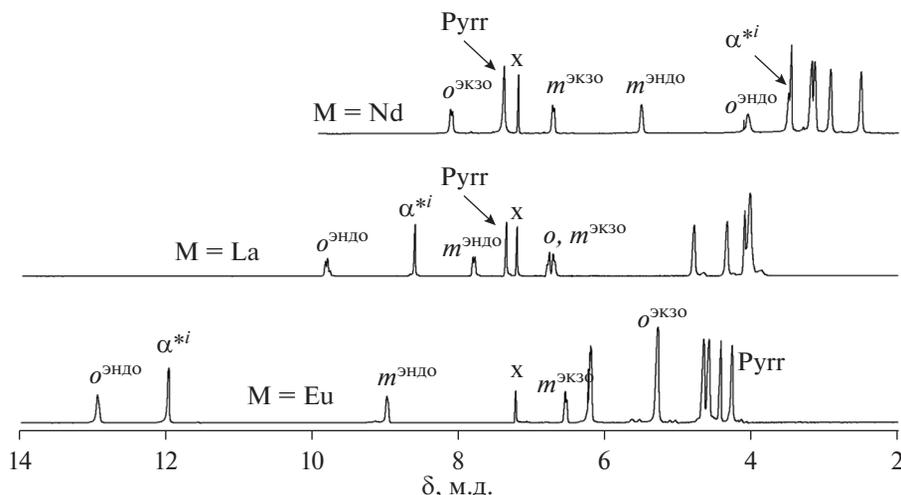


Рис. 12. Отнесение сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР трехпалубных комплексов  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  в  $\text{CDCl}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$  [48].

рения релаксации согласуются с определенными расстояниями и подтверждают выполненное отнесение сигналов.

Сравнение параметров модели и полученных релаксационных данных для трехпалубных гетеролептических комплексов неодима и европия показало, что ошибка расчетных величин для протонов мезо-заместителей порфириновых палуб находится в интервале 1–5%, что подтверждает корректность описания геометрии всего ряда

полученных комплексов с помощью полученной оптимизированной структурной модели. Необходимо отметить, что данное уточнение невозможно для краун-эфирных заместителей молекулы из-за большого набора их конформаций без возможности определить наиболее выгодную. Отношения, включающие параметры пиррольного и фталоцианинового протонов молекулы, демонстрируют существенно большую ошибку. Это может определяться их близостью к парамагнитному

Таблица 6. Положение сигналов резонанса ( $\delta$ , м.д.) в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР трехпалубных комплексов  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  [48]. Относительные значения  $\Delta\delta_k^{\text{rel}}$  соответствуют отношениям ЛИС рассматриваемых протонов к ЛИС ароматических протонов фталоцианинового лиганда  $\alpha^*$

Параметр	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
	$\delta_k$	$\delta_k$	$\Delta\delta_k^{\text{rel}}$									
1-CH <sub>2</sub>	4.83	-0.35	0.46	1.30	0.45	2.57	0.44	4.22	0.46	6.23	0.42	
2-CH <sub>2</sub>	4.38	1.32	0.27	2.27	0.27	2.99	0.27	4.01	0.28	5.32	0.28	
3-CH <sub>2</sub>	4.06	2.12	0.17	2.73	0.17	3.20	0.17	3.85	0.16	4.68	0.18	
4-CH <sub>2</sub>	4.06	2.28	0.16	2.83	0.16	3.25	0.16	3.85	0.16	4.61	0.16	
<i>o</i> <sup>эндо</sup>	9.84	-2.64	1.12	1.13	1.12	4.12	1.12	8.16	1.26	13.00	0.94	
<i>o</i> <sup>экзо</sup>	6.75	10.08	-0.30	9.04	-0.30	8.17	-0.28	7.16	-0.31	5.32	-0.43	
<i>m</i> <sup>эндо</sup>	7.85	2.75	0.46	4.33	0.45	5.57	0.45	6.94	0.68	9.01	0.35	
<i>m</i> <sup>экзо</sup>	6.80	6.67	0.01	6.74	0.01	6.77	0.01	6.73	0.05	6.57	-0.07	
$\alpha^*i$	8.65	-2.53	1.00	0.89	1.00	3.55	1.00	7.32	1.00	12.01	1.00	
Рурр	7.40	3.15	0.38	5.81	0.20	7.45	-0.01	6.60	0.60	4.30	-0.92	
ОМе	4.14	2.77	0.12	3.19	0.12	3.52	0.12	3.94	0.15	4.45	0.09	

**Таблица 7.** Экспериментальное время продольной релаксации протонов трехпалубных комплексов  $\text{Ln}_2[(p\text{-An})_4\text{Por}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  [48]

Параметр	Nd			Eu	
	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{para}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$	$1/T_1^{\text{para}}, \text{c}^{-1}$
1-CH <sub>2</sub>	5.88	9.39	3.51	7.87	1.99
2-CH <sub>2</sub>	5.88	7.85	1.97	6.45	0.57
3-CH <sub>2</sub>	4.00	5.47	1.47	4.76	0.76
4-CH <sub>2</sub>	4.00	5.38	1.38	4.76	0.76
$\rho^{\text{эндо}}$	2.22	48.78	46.56	11.11	8.89
$\rho^{\text{экзо}}$	1.67	13.95	12.28	6.45	4.78
$m^{\text{эндо}}$	1.67	5.21	3.55	2.86	1.19
$m^{\text{экзо}}$	1.67	4.08	2.42	2.86	1.19
$\alpha^{*i}$	3.13	16.61	13.49	11.11	7.99
$\rho_{\text{уг}}$	1.25	23.09	21.84	7.87	6.62
OMe	1.96	3.09	1.13	2.27	0.31

центру и существенным вкладом контактного механизма ускорения релаксации аналогично ЛИС.

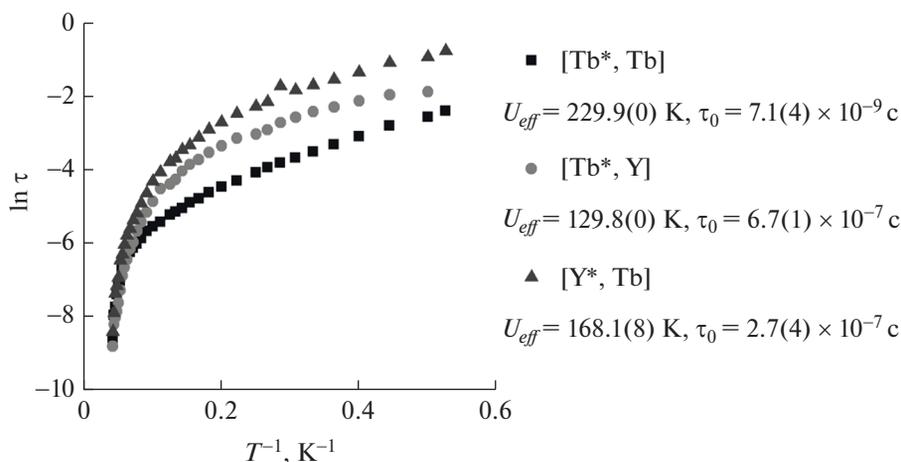
#### Магнетохимические свойства гетеролептических фталоцианинатов РЗЭ

Для серии комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$  – гомоядерного  $[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$  и изомерных гетероядерных  $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$  и  $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$  – были исследованы магнетохимические свойства с использованием *ac*-магнитометрии [54].

Для гомоядерного комплекса при нулевом постоянном внешнем магнитном поле в интервале температур 1.9–28 К наблюдались зависимости

действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент магнитной восприимчивости от частоты осциллирующего магнитного поля, что свидетельствовало о наличии медленной магнитной релаксации. В случае гетероядерных комплексов медленную магнитную релаксацию можно было наблюдать только при наложении постоянного внешнего магнитного поля напряженностью 1.5 кЭ.

Такое различие в поведении гомо- и гетероядерных комплексов обусловлено реализацией механизма квантового туннелирования в случае гетероядерных комплексов в отсутствие внешнего магнитного поля. Реализация этого механизма обусловлена искажением координационных по-



**Рис. 13.** Зависимость времени релаксации намагниченности от  $1/T$ , значения барьера перемagnetничивания и времени  $\tau_0$ , найденные по уравнению Аррениуса для гомо- и гетероядерных комплексов  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M^*[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]M(\text{Pc})$  –  $[\text{Tb}^*, \text{Tb}]$ ,  $[\text{Tb}^*, \text{Y}]$  и  $[\text{Y}^*, \text{Tb}]$  [54].

лиэдров ионов тербия от правильной квадратной антипризмы за счет разницы в длинах связей с атомами азота терминальных и внутреннего лигандов (рис. 4). В случае гомоядерного комплекса благодаря близости расположения ионов Tb<sup>3+</sup> между ними реализуется ферромагнитное взаимодействие, эффективно подавляющее квантовое туннелирование [65, 66]. Наличие такого взаимодействия в гомоядерном комплексе было подтверждено измерением магнитной восприимчивости комплексов [M\*, M].

С использованием обобщенной модели Дебая были определены времена релаксации намагниченности  $\tau$  при разных температурах. С помощью уравнения Аррениуса были найдены высоты энергетического барьера перемагничивания  $U_{eff}$  и времена релаксации  $\tau_0$  (рис. 13). Полученные данные свидетельствуют о том, что в гетероядерных комплексах более высокий барьер  $U_{eff}$  наблюдается у комплекса с ионом тербия, находящимся между [(15C5)<sub>4</sub>Pc] и (Pc). Следует отметить, что для этого же комплекса характерно более высокое значение аксиальной анизотропии  $\chi_{ax}^{Tb}$ , найденное по данным спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и РСА (табл. 4). Подобное усиление SMM-свойств с ростом анизотропии было отмечено в работах М. Ямашиты [67, 68]. Таким образом, найденные корреляции между величиной барьера и координационным окружением ионов Tb<sup>3+</sup> в трехпалубных комплексах могут быть использованы для направленного получения комплексов с улучшенными магнитными характеристиками.

В то время как особенности магнитного поведения, в том числе явление молекулярного магнетизма, могут быть полноценно изучены лишь с использованием *dc*- и *ac*-магнитометрии, спектроскопия ЯМР как существенно более доступный метод может дать ценную первичную информацию о магнитных свойствах комплексов и способствовать выявлению новых корреляций для получения молекулярных магнетиков с улучшенными характеристиками.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46026).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harnden A.C., Parker D., Rogers N.J. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 383. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.012>
2. Staszak K., Wieszczycka K., Marturano V. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 397. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.017>
3. Kaczmarek M. // *J. Lumin.* 2020. V. 222. P. 117174. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117174>
4. Zairov R.R., Yagodin A.V., Khrizanforov M. et al. // *J. Nanoparticle Res.* 2019. V. 21. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4455-4>
5. Ning Y., Zhu M., Zhang J.-L. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 399. P. 213028. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213028>
6. Wang H., Wang B.W., Bian Y. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 306. № P1. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.07.004>
7. Cador O., Le Guennic B., Pointillart F. // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 12. P. 3398. <https://doi.org/10.1039/c9qi00875f>
8. Lan Y., Klyatskaya S., Ruben M. // *Bis(phthalocyaninato) Lanthanide(III) Complexes - from Molecular Magnetism to Spintronic Devices* / Eds. Layfield R.A., Murugesu M. *Lanthanides Actinides Mol. Magn.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015: pp. 223–292. <https://doi.org/10.1002/9783527673476.ch8>
9. Harriman K.L.M., Errulat D., Murugesu M. // *Trends Chem.* 2019. V. 1. № 4. P. 425. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.005>
10. Lyubov D.M., Tolpygin A.O., Trifonov A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 392. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.04.013>
11. MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 26. P. 9857. <https://doi.org/10.1021/ja403753j>
12. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584. <https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
13. Shokurov A.V., Kutsyba D.S., Martynov A.G. et al. // *Langmuir.* 2020. V. 36. № 6. P. 1423. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03403>
14. Kaczmarek A.M., Van Der Voort P. // *Materials.* 2020. V. 13. № 3. P. 566. <https://doi.org/10.3390/ma13030566>
15. Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 6. P. 629. <https://doi.org/10.1070/RCR4920>
16. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 304. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04958-9>
17. Yaprntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 18. P. 6111. <https://doi.org/10.1039/C9DT00390H>
18. Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S. et al. // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. № 13. P. 2667. <https://doi.org/10.1039/C4CE02303J>

19. Xiang Y., Yu X.-F., He D.-F. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 22. P. 4388.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201101808>
20. 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>
21. Gándara F., Puebla E.G., Iglesias M. et al. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 4. P. 655.  
<https://doi.org/10.1021/cm8029517>
22. Demel J., Kubát P., Millange F. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 5. P. 2779.  
<https://doi.org/10.1021/ic400182u>
23. Wang X., Chen W., Song Y.-F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 17. P. 2779.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201400122>
24. Sokolov M.R., Enakieva Y.Y., Yaprntsev A.D. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 27. P. 2000681.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202000681>
25. Shekunova T.O., Lapkina L.A., Shcherbakov A.B. et al. // *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.* 2019. V. 382. P. 111925.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111925>
26. Lapkina L.A., Gorbunova Y.G., Gil D.O. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2013. V. 17. № 06n07. P. 564.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424613500648>
27. Hiller M., Krieg S., Ishikawa N. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 15285.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02704>
28. Santria A., Fuyuhiko A., Fukuda T. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 22. P. 7685.  
<https://doi.org/10.1039/C9DT00915A>
29. Joss D., Häussinger D. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2019. V. 114–115. P. 284.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2019.08.002>
30. Babailov S.P. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2008. V. 52. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2007.04.002>
31. Geraldes C.F.G.C., Zhang S., Sherry A.D. // *Inorg. Chim. Acta* 2004. V. 357. № 2. P. 381.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.03.001>
32. Babailov S.P., Coutsolelos A.G., Dikiy A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 2001. № 1. P. 303.  
[https://doi.org/10.1002/1099-0682\(20011\)2001:1<303::AID-EJIC303>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1099-0682(20011)2001:1<303::AID-EJIC303>3.0.CO;2-Y)
33. Babailov S.P. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 3. P. 1427.  
<https://doi.org/10.1021/ic201662q>
34. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Zapolotsky E.N. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 9. P. 5564.  
<https://doi.org/10.1021/ic400525r>
35. Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 43. P. 11474.  
<https://doi.org/10.1039/c1dt11231g>
36. Горбунова Ю.Г., Лапкина Л.А., Мартынов А.Г. и др. // *Коорд. химия.* 2004. V. 30. № 4. P. 263.  
<https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000022799.63314.fc>
37. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsvadze A.Y. // *Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis Towards Materials*, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), *Handbook of Porphyrin Science*, World Scientific Publishing, 2012: pp. 271–388  
[https://doi.org/10.1142/9789814397605\\_0015](https://doi.org/10.1142/9789814397605_0015)
38. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 14. P. 1635.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614140046>
39. Piguet C., Geraldes C.F.G.C. // *Paramagnetic NMR Lanthanide Induced Shifts for Extracting Solution Structures*, in: K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science B.V., 2003: pp. 353–463  
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(02\)33005-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(02)33005-8)
40. Golding R., Halton M. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 12. P. 2577.  
<https://doi.org/10.1071/CH9722577>
41. Pinkerton A.A.A., Rossier M., Spiliadis S. et al. // *J. Magn. Reson.* 1985. V. 64. № 3. P. 420.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(85\)90104-0](https://doi.org/10.1016/0022-2364(85)90104-0)
42. Bleaney B. // *J. Magn. Reson.* 1972. V. 8. № 1. P. 91.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2364\(72\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(72)90027-3)
43. Peters J.A., Huskens J., Raber D.J. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1996. V. 28. № 3–4. P. 283.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6565\(95\)01026-2](https://doi.org/10.1016/0079-6565(95)01026-2)
44. Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. № 39. P. 7879.  
<https://doi.org/10.1021/jp034971n>
45. Arnold D.P., Jiang J. // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. № 32. P. 7525.  
<https://doi.org/10.1021/jp0105847>
46. Martynov A.G., Gorbunova Y.G. // *Polyhedron.* 2010. V. 29. № 1. P. 391.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.06.009>
47. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 27. P. 7165.  
<https://doi.org/10.1039/c1dt10455a>
48. Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Magn. Reson. Chem.* 2010. V. 48. № 7. P. 505.  
<https://doi.org/10.1002/mrc.2612>
49. Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9258.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01292>
50. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Y.G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. № 1. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.01.008>
51. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Y.G. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 30. P. 4800.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200700489>
52. Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 3. С. 389.
53. Цивадзе А.Ю., Мартынов А.Г., Половкова М.А. и др. // *Изв. АН. Сер. химическая.* 2011. № 11. P. 2216.
54. Holmberg R.J., Polovkova M.A., Martynov A.G. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 22. P. 9320.  
<https://doi.org/10.1039/C6DT00777E>

55. *Martynov A.G., Polovkova M.A., Berezhnov G.S. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 13. P. 9424.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01346>
56. *Horii Y., Kishiue S., Damjanović M. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 17. P. 4320.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201705378>
57. *Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 325.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004>
58. *Sakaue S., Fuyuhiko A., Fukuda T. et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 43. P. 5337.  
<https://doi.org/10.1039/c2cc31125a>
59. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 43. P. 11539.  
<https://doi.org/10.1039/c1dt11141h>
60. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y.* // Dalton Trans. 2012. P. 23.  
<https://doi.org/10.1039/c2dt30841j>
61. *Birin K.P., Poddubnaya A.I., Gorbunova Y.G. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 514.  
<https://doi.org/10.6060/mhc171258b>
62. *Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. et al.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. № 2. P. 283.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424609000358>
63. *Birin K.P., Kamarova K.A., Gorbunova Y.G. et al.* // Prot. Met. 2013. V. 49. № 2. P. 173.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205113020032>
64. *Sun X., Li R., Wang D. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. № 19. P. 3806.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200400289>
65. *Ishikawa N., Iino T., Kaizu Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 38. P. 11440.  
<https://doi.org/10.1021/ja027119n>
66. *Katoh K., Kajiwara T., Nakano M. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 1. P. 117.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201002026>
67. *Katoh K., Breedlove B.K., Yamashita M.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 4329.  
<https://doi.org/10.1039/C5SC04669F>
68. *Morita T., Damjanović M., Katoh K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 8. P. 2995.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12667>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 543.4:535.421

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОНИТОРИНГУ ЛЕТУЧИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕНСОРНЫМИ  
ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ

© 2021 г. Е. С. Большаков<sup>а</sup>, А. В. Иванов<sup>а, б, \*</sup>, А. В. Гармаш<sup>а</sup>, А. С. Самохин<sup>а</sup>,  
А. А. Козлов<sup>с</sup>, Ю. А. Золотов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119454 Россия

\*e-mail: sandro-i@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Предложен комплексный аппаратно-программный подход к регистрации аналитического отклика сенсорных матриц при продолжительном воздействии жидких углеводородов и их паров. Разработана и с помощью 3D-печати изготовлена ячейка для детектирования углеводородов на фотонно-кристаллических сенсорных матрицах с компьютерной записью и накоплением спектров диффузного отражения с последующей метрологической обработкой сигнала. Осуществлен контроль низкого содержания летучих органических соединений в воздухе рабочей зоны, данные хорошо согласуются с этапами рабочего цикла на лакокрасочном производстве. Подтверждена статистическая значимость изменений аналитического сигнала фотонно-кристаллического сенсора, обусловленных меняющейся во времени концентрацией углеводородов.

**Ключевые слова:** функциональные материалы, фотонные кристаллы, спектроскопия диффузного отражения, химический анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020033

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы — это твердотельные функциональные материалы, имеющие упорядоченную структуру с периодически изменяющимся показателем преломления и обладающие структурным цветом [1]. Фотонный кристалл прозрачен в видимой области электромагнитного излучения, за исключением узкой полосы, которая обусловлена наличием стоп-зон, а также полной и псевдозапрещенной зон. Положение максимума полосы отражения фотонного кристалла может быть найдено из закона Брэгга–Снелла:

$$m\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2} \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где  $m$  — порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  — длина волны максимума отражения, нм,  $d_{111}$  — межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями, нм (111),  $n_{\text{eff}}$  — эффективный показатель преломления кристаллической структуры (в нашем случае кристаллического коллоидного массива),  $n_{\text{air}}$  — показатель преломления среды (в нашем случае воздуха), из которой падает

свет,  $\theta$  — угол падения [2, 3]. Из уравнения (1) видно, что положение максимума полосы отражения фотонного кристалла существенно зависит от угла наблюдения. Следовательно, необходим надежный универсальный и унифицированный метод регистрации структурного цвета фотонного кристалла.

В последнее время материалы на основе фотонных кристаллов получили распространение в химическом анализе. Разнообразие способов формирования фотонных кристаллов, типов образующихся структур и способов их модифицирования велико [4–10]. К основным методам увеличения селективности фотонных кристаллов можно отнести следующие: а) использование в качестве материала матрицы чувствительных к аналиту веществ (матричное взаимодействие), б) введение в фотонную структуру молекулярного агента распознавания — импрегнирование и иммобилизация реагента, в) формирование в структуре специфических сайтов распознавания для захвата молекул-мишеней — метод молекулярных отпечатков. Разработка сенсоров, использующих в

качестве платформы фотонные кристаллы, сочетается с такими направлениями создания и развития функциональных материалов, как применение полимеризованных ионных жидкостей [11] или токопроводящих полимеров [12] в качестве матрицы для аналитических сенсоров; создание многослойных сборок, состоящих, например, из фотонного гидрогеля и ион-селективной пластифицированной ПВХ-мембраны [13]. Приведем также пример применения композиционных субмикронных частиц: модифицированные суперпарамагнитные наночастицы заключены в полимерную субмикронную капсулу, и непосредственно на ее поверхности отпечатаны молекулы-мишени [14]. Интересным примером является формирование фотонных кристаллов на контактных линзах для непрерывного контроля уровня глюкозы в физиологических жидкостях [15].

Аналитическим сигналом в фотонно-кристаллических (ФК) сенсорах служит смещение максимума полосы отражения, которое регистрируется как гипсохромный или батохромный сдвиг спектра, а также изменение интенсивности отражения (гипер- или гипохромный эффект). Спектрофотометры зеркального отражения позволяют получать спектр с высокой дискретностью ( $<1$  нм), а поскольку при детектировании аналита происходит смещение максимума длины волны на несколько десятков и даже сотен нм, для сканирования полного диапазона видимой области требуется некоторое время. Это обстоятельство ограничивает использование прибора при исследовании кинетики взаимодействия ФК-сенсоров с аналитами. Современные компактные спектрофотометры, оснащенные оптоволоконными волноводами, имеют высокую скорость регистрации сигнала и гибкость установки источника и приемника излучения. Поскольку угол измерения является критическим фактором при регистрации спектров зеркального отражения анизотропных структур, предпочтительным может оказаться метод спектроскопии диффузного отражения, позволяющий получить интегральные характеристики фотонно-кристаллического массива. Серийные настольные спектрофотометры диффузного отражения, используемые в промышленности, неудобны из-за своих больших габаритов, хотя и обладают лучшими аналитическими характеристиками благодаря интегрирующей сфере. Доступный вариант для изучения диффузного отражения ФК-структур — мини-спектрофотометры, входящие в программно-аппаратные комплексы для калибровки принтеров и экранов компьютеров, соответствующие требованиям ISO 13655:2017 и уже использующиеся для колориметрических измерений. Эти устройства хорошо зарекомендовали себя в химическом анализе; оценена их погрешность при определении характеристик цвета (координат цветности) [16–18]. Отметим, что необходимо использовать только

спектрофотометры с дифракционной решеткой, обеспечивающие регистрацию спектра диффузного отражения с шагом не больше 10 нм, а не более дешевые варианты, основанные на применении светофильтров [19].

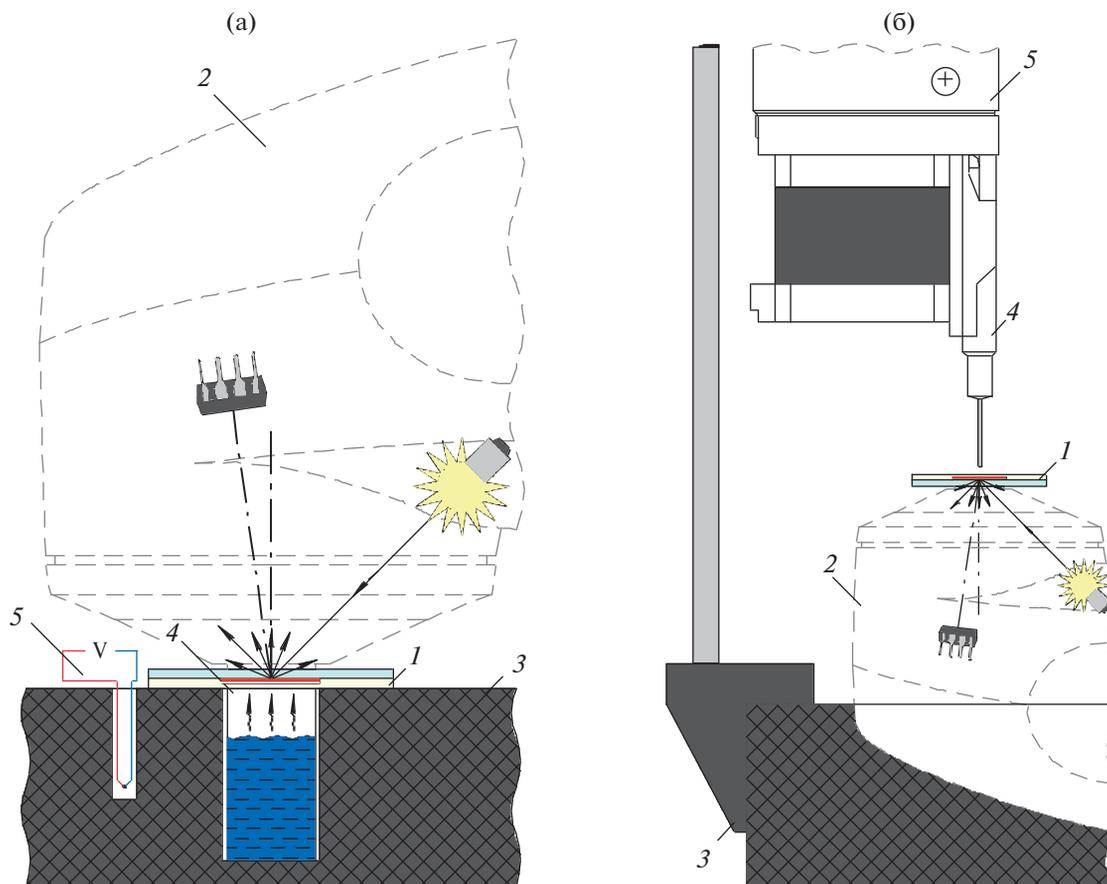
Применение стандартизированного метода измерения цвета ФК-сенсоров позволяет получить цветовые координаты и воспользоваться в химическом анализе цветовыми пространствами RGB, CIE и др. [13, 20]. Такой подход дает возможность построить в цветовом пространстве треки цвета в зависимости от концентрации аналита, а также в дальнейшем проводить определение веществ при помощи простых спектрофотометров или цифровых бытовых устройств типа сканеров и фотоаппаратов.

Надежно и гибко объединить различные узлы экспериментальных установок позволяет технология 3D-печати. Ее применяют для создания самодельных устройств: корпусов, держателей и других вспомогательных элементов [21–23]. Одно из основных преимуществ технологии 3D-печати заключается в возможности быстрого и относительно недорогого производства уникальных деталей или даже конструктивно-законченных устройств, предназначенных для решения специализированных задач [24], что открывает дополнительные возможности в области химического анализа. Мы применили технологию 3D-печати для стандартизации нанесения проб на ФК-сенсоры и для совершенствования системы регистрации сигнала.

Цель настоящей работы — разработка комплексного подхода к исследованию отклика сенсорных устройств на основе фотонных кристаллов при воздействии жидких углеводородов и их паров, включающего ячейку, подготовленную с помощью 3D-печати, а также компьютерный сбор результатов с их последующей метрологической обработкой. Функциональные материалы на основе фотонных кристаллов представляют собой хорошую платформу для создания тест-систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Экспериментальная установка.** Серии спектров диффузного отражения получали с использованием спектрофотометра eye-one Pro (X-Rite, Inc., USA), имеющего голографическую дифракционную решетку с 128-пиксельной диодной матрицей. Спектрофотометр располагали на разработанных нами приставках, фиксирующих прибор в двух положениях — апертурой вверх или вниз. Расположение апертурой вниз на специальной приставке позволяло детектировать пары химических веществ в замкнутом пространстве — насыщенные пары (рис. 1а). Приставка имеет гнездо для кюветы и оснащена датчиком влажности,

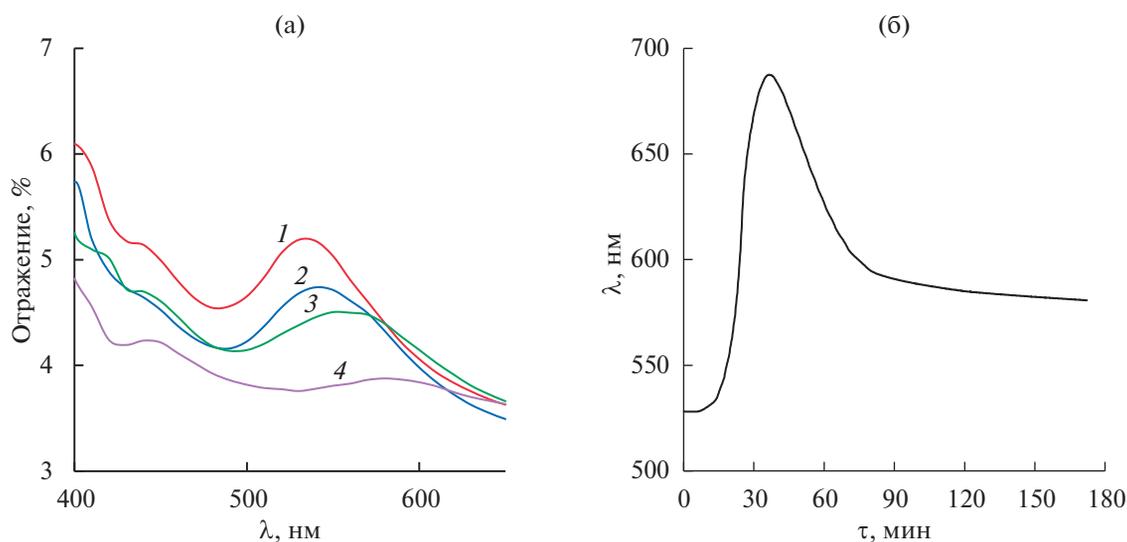


**Рис. 1.** Схема экспериментальных установок для детектирования углеводородов с использованием фотонных кристаллов: а – детектирование насыщенных паров: 1 – сенсор на основе фотонного кристалла, 2 – спектрофотометр eye-one Pro, 3 – фиксирующая приставка к спектрофотометру, 4 – кювета с анализом, 5 – датчик влажности, температуры и давления; б – детектирование паров и аликвот: 1 – сенсор на основе фотонного кристалла, 2 – спектрофотометр eye-one Pro, 3 – фиксирующая приставка к спектрофотометру, 4 – микрошприц Hamilton Microliter 705 N, 5 – шприцевой насос.

температуры и давления BMP280 (Robert Bosch GmbH, Germany). Сенсор размещали на кювете и прижимали кольцом, герметично закрывая ее, что позволяло создавать насыщенные пары. Измерения спектров диффузного отражения проводили с обратной стороны сенсора через оптически прозрачную подложку (поликарбонат, полиэтилентерефталат, стекло) в непрерывном режиме. Установку использовали на этапе модельных экспериментов с насыщенными парами растворителей.

При фиксации прибора апертурой вверх (рис. 1б) можно работать как с газообразными анализатами в окружающем воздухе, так и с аликвотами жидкостей, которые наносят с помощью шприцевого насоса (дозатора) с использованием микрошприца Hamilton Microliter 705 N непосредственно на поверхность сенсора. Микрошприц устанавливали в шприцевой насос, который фиксировали в приставке спектрофотометра. В работе использовали самодельный шприцевой насос, управляемый при помощи платы Arduino UNO. Большин-

ство деталей шприцевого насоса и корпус блока управления изготавливали методом 3D-печати. Конструкцию шприцевого насоса, описанную в работе [24], изменили с целью вертикального расположения шприца. Основание установки отлили из эпоксидной смолы, что, с одной стороны, обеспечивало надежную фиксацию спектрофотометра, а с другой – увеличивало массу и устойчивость всей конструкции. Насос устанавливали на штативе, что позволяло точно выставлять зазор между кончиком иглы шприца и поверхностью сенсора. Крепление штатива к основанию спроектировано таким образом, чтобы игла шприца располагалась перпендикулярно плоскости пластины с сенсором над центром измерительного окна прибора. Данные получали с помощью стандартного программного обеспечения iShare. Автоматизацию измерений осуществляли на сценарном языке, который представляет собой последовательность команд. Температуру и влажность записывали в файл формата .csv на



**Рис. 2.** Воздействие жидкого *para*-ксилола на ФК-сенсор: а – изменение спектра диффузного отражения по радиусу обработанного пятна, наблюдается три области изменения: 1 – необработанный участок; 2, 3 – участок, подвергшийся воздействию; 4 – деградировавший участок в центре пятна; б – кинетическая кривая отклика (положение максимума полосы).

протяжении всего эксперимента. Результаты обрабатывали в программе MS Excel 2019.

**Материалы.** ФК-сенсоры изготовлены из субмикронных полистирольных частиц ( $\approx 200$  нм), упакованных в гранецентрированную кристаллическую решетку и закрытых по типу “сэндвича” чувствительной гидрофобной матрицей (полидиметилсилоксан Sylgard 184 silicone elastomer, Dow Corning, USA). Сэндвичевую структуру собирали на стеклянной либо полимерной подложке [25].

В предварительных модельных экспериментах использовали *para*-ксилол квалификации “ч.” (Реахим, Россия) и толуол “ч.д.а.” (Реахим, Россия).

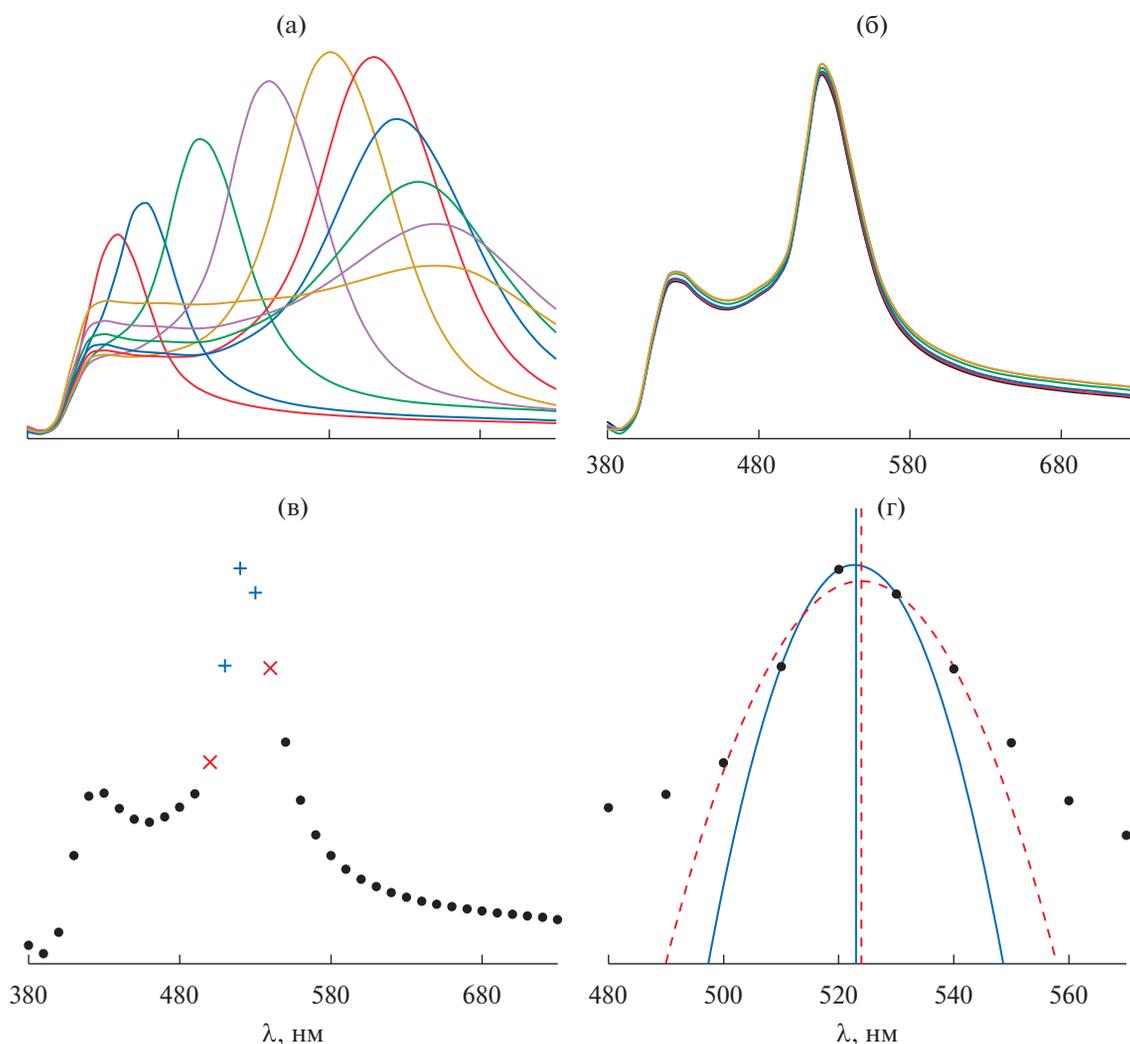
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах мы исследовали сенсоры на основе фотонных кристаллов на соответствие закону Брэгга–Снелла, определили основные характеристики (средний размер частиц, межплоскостное расстояние, показатели преломления) и установили кинетические зависимости при воздействии летучих органических соединений на примере паров ароматических и алифатических углеводородов [25]. Используемые нами фотонные кристаллы представляли собой кристаллические коллоидные массивы из полистирольных субмикронных частиц, закрытых матрицей из полидиметилсилоксана; структура собрана по способу самоорганизации, хорошо известному для формирования неорганических, в том числе наноразмерных, структур (например, из оксидов металлов и др.) [26, 27]. В случае нанесения капли *para*-ксилола непосредственно на поверхность кри-

сталла наблюдается градиент цвета. Если превысить допустимый объем пробы, полоса отражения ФК-сенсора уширяется, а кристалл приобретает белый цвет. Этот эффект сводит на нет возможность регистрации смещения максимума полосы отражения без фиксации образца на апертуре прибора, поскольку в область измерения могут попадать различные обработанные участки сенсора (рис. 2а). На рис. 2б представлена кинетическая кривая воздействия аликвоты *para*-ксилола (20 мкл), полученная с применением нашего подхода со стандартизованным нанесением проб с использованием дозатора. Подход позволяет избежать этого влияния и получить кинетические кривые практически без выбросов экспериментальных точек.

Воздействие концентраций углеводородов, близких к насыщенным парам, приводит к сильному батохромному сдвигу, гиперхромному и гипохромному эффекту, уширению и раздвоению пика в спектре за счет неравномерного изменения периода структуры по слоям (рис. 3а). При длительном воздействии аналитов, особенно жидких проб ароматических углеводородов, может происходить деградация обработанного участка сенсора за счет размягчения и слипания полистирольных частиц [28], что выражается в визуальном помутнении ФК-массива и вырождении максимумов в спектрах.

Наибольший интерес представляет регистрация низкой концентрации паров летучих органических соединений в динамике (on-line), так как в этом случае не наблюдается значительной деградации сенсора за счет растворения полимерных

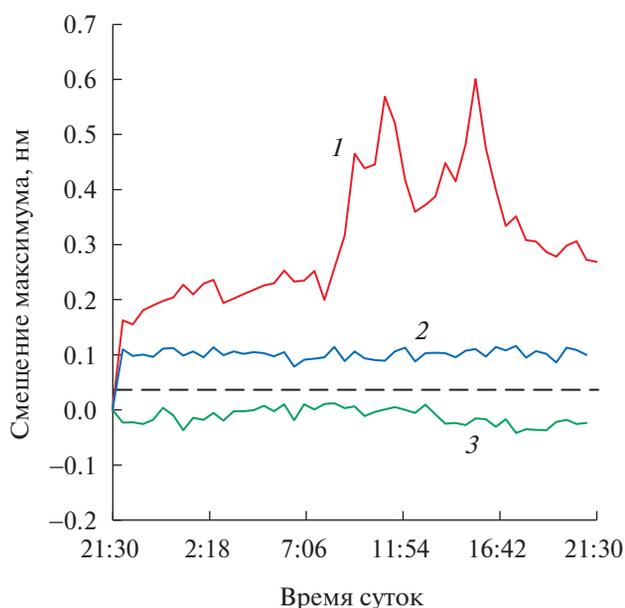


**Рис. 3.** Принцип обработки данных (пик на 425 нм обусловлен отражением поликарбоната): а – серия спектров при воздействии паров углеводородов с концентрацией, близкой к насыщенной (батохромный сдвиг  $\lambda_{\max}$  на сотни нанометров); б – серия спектров при воздействии паров углеводородов с концентрацией на уровне ПДК (наблюдается незначительное смещение спектров); в – выбор точек для дальнейшей обработки данных, три точки с максимальной интенсивностью на полосе отражения фотонного кристалла (отмечены плюсом) и пять точек с максимальной интенсивностью (две дополнительные точки отмечены крестом); г – нахождение максимума на полосе отражения фотонного кристалла интерполяцией (сплошная линия) или аппроксимацией (пунктирная линия) выбранных данных.

частиц (рис. 3б). Интенсивность излучения на полосе отражения имеет по длине волны распределение, подобное гауссову, что может расширить возможности подхода.

При регистрации спектра с низкой дискретностью (большим шагом длин волн) возникает проблема точного определения положения максимума. Для этого мы применили описание участка спектра вблизи максимума квадратичной функцией  $R = a\lambda^2 + b\lambda + c$ , где  $\lambda$  – длина волны,  $R$  – сигнал (коэффициент отражения). Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  находили двумя способами: интерполяцией по трем точкам спектра (использовали участок спектра протяженностью 20 нм) или аппроксимацией по пяти точкам (участок в 40 нм) с помощью

регрессионного анализа (рис. 3в). После нахождения этих параметров положение максимума полосы находили как  $\lambda_{\max} = -b/2a$ . Оказалось, что в большинстве случаев значения  $\lambda_{\max}$ , рассчитанные этими двумя способами, различаются между собой на 1–2 нм и более (рис. 3г). Это свидетельствует о существенной асимметрии спектральной полосы, в силу которой ее описание квадратичной зависимостью на значительном протяжении недостаточно адекватно. Кроме того, на значительном удалении от максимума ( $\pm 20$  нм) величины сигналов достаточно малы, что также снижает точность оценки. Поэтому в дальнейшем для нахождения максимума применяли интерполяцию по трем точкам спектра.



**Рис. 4.** Регистрация паров углеводородов с использованием ФК-сенсора: 1 – в рабочий день, когда концентрация паров углеводородов изменяется в зависимости от стадии производства; штриховая линия – предел обнаружения; 2 – в выходной день, когда в помещении устанавливается равновесная концентрация паров углеводородов; 3 – контрольный эксперимент в помещении, где заведомо отсутствовали пары углеводородов.

Предложенную методику измерения и обработки данных применили на производстве лакокрасочных материалов, где различные летучие органические соединения используются и в качестве основного растворителя в рецептурах материалов, и для очистки оборудования. Мини-спектрофотометр, помещенный в приставку (рис. 1б), с зафиксированным на апертуре фотонным кристаллом оставляли в производственном цехе.

Эксперименты проводили в рабочие дни (не менее 5 раз), когда концентрация паров углеводородов в рабочей зоне была максимальной; в выходные дни, когда концентрация паров была равновесной (2 раза), и в “чистом” помещении, где заведомо отсутствовали пары углеводородов (2 раза) (рис. 4). Показано резкое смещение положения вычисленного максимума полосы отражения фотонного кристалла, которое хорошо согласуется со стадиями производства (табл. 1).

При перемещении сенсора в производственный цех практически сразу на графике наблюдалось смещение рассчитанного максимума полосы в длинноволновую область на 0.2 нм, что может быть обусловлено наличием паров углеводородов. Перед началом смены происходит включение вентиляции, на графике наблюдается практически незначимый гипсохромный сдвиг (ниже 0.08 нм). Первый этап производственного цикла – загрузка сырья, включающего углеводородные растворители, что проявляется в существенном для данных условий батохромном сдвиге на 0.57 нм. Далее происходит диспергирование материала, в этот момент наблюдается спад на графике, который совпадает с обеденным перерывом. Заключительным этапом является фасовка готового продукта и мытье оборудования, когда снова можно видеть значительное смещение (0.60 нм) максимума длины волны.

Шум сигнала на графике в целом объясняется колебанием температуры в помещении, работой вентиляции, изменением внешнего освещения в рабочее и нерабочее время и вибрациями, вызванными работающим оборудованием. Отключение освещения и вентиляции в нерабочее время, а также дрейф температуры в рабочие часы не приводят к значительным отклонениям. Вероятно, наибольший вклад в уровень шума могут вносить вибрации, приводящие к смещению сенсора

**Таблица 1.** Смещение максимума длины волны отражения ( $\lambda$ ) от изначального положения в зависимости от этапа эксперимента

Этап	Время суток	$\lambda$ , нм
На сенсор не оказывают воздействия пары углеводородов	21:30	0.00
В производственном помещении не проводятся работы	22:00–7:30	0.16–0.25
Включение приточно-вытяжной вентиляции	8:00	0.20
Загрузка сырьевых компонентов	8:30	0.26
Первый максимум на графике	11:00	0.57
Обеденный перерыв	12:00	0.42
Фасовка готового материала	15:00	0.48
Второй максимум на графике	15:30	0.60
Завершение рабочего дня	16:30	0.40
Выключение приточно-вытяжной вентиляции	17:00	0.33
В производственном помещении не проводятся работы	17:30–22:00	0.33–0.27

на апертуре спектрофотометра, поскольку поверхность фотонного кристалла имеет анизотропную структуру, а изменяющийся вследствие этого угол измерения, согласно закону Брэгга–Снелла, приводит к изменению максимума длины волны на полосе отражения.

Отметим дополнительные факторы, которые могли исказить аналитический сигнал сенсора. Температура в ходе всех экспериментов колебалась в пределах 22–25°C, ее влияние оценено далее. Внешнее освещение изменялось в зависимости от времени суток и от дня проведения эксперимента, но природа ФК-сенсора и особенности конструкции ячейки, а также режима измерения позволяют избежать этого влияния. Непосредственно сенсор выступает в качестве “светофильтра”, что не приводит к искажению спектра диффузного отражения, а лишь незначительно изменяет интенсивность отражения максимума длины волны на полосе отражения. В результатах экспериментов не наблюдалось корреляции между изменениями в спектрах диффузного отражения и интенсивностью внешнего освещения. Мы не приводим статистических данных по измерениям в производственном цехе, поскольку каждый день выпускалась продукция разного объема и на разных растворителях (смесьях углеводородов). Замечено, что при увеличении производимых объемов сдвиг максимума полосы имел большую амплитуду.

Из этих экспериментов видно, что изменения положения максимума полосы отражения хорошо воспроизводятся и соотносятся со стадиями производственного процесса. Однако величина этих изменений – десятые доли нанометра – значительно (на 2–3 порядка) меньше, чем шаг регистрации спектра (10 нм). Поэтому необходимо было установить, являются ли эти изменения статистически значимыми. Для этого был проведен ряд контрольных экспериментов в условиях, исключающих возможные колебания концентрации паров углеводородов в атмосфере: в производственном помещении в нерабочее время и в “чистом помещении”, где заведомо отсутствуют пары углеводородов. Сигнал, регистрируемый в таких условиях, принимали за фоновый. В каждом эксперименте регистрировали спектры диффузного отражения с интервалом 30 мин (20–48 спектров на протяжении всего эксперимента), для каждого спектра рассчитывали положение максимума  $\lambda_{\max}$  и величину батохромного сдвига  $\Delta\lambda_{\max}$  (по отношению к исходному положению максимума). Для данных, полученных в каждом эксперименте, рассчитывали  $s(\lambda_{\max})$  – стандартное отклонение значений  $\lambda_{\max}$ . Для учета возможного влияния температуры рассчитывали коэффициент корреляции  $r_T$  между величиной  $\lambda_{\max}$  и температурой окружающей среды  $T$ , а в случае статистической значимости коэффициента корреляции  $r_T$  – так-

же температурный коэффициент  $a_T$  линейной регрессионной зависимости  $\lambda_{\max} = a_T T + b_T$ .

Значения коэффициента корреляции  $r_T$  во всех экспериментах, кроме одного, составили от 0.11 до 0.32 и оказались статистически незначимыми при уровне значимости 0.05. В одном эксперименте он составил –0.68 и оказался статистически значимым, в том числе и после введения поправки на множественную проверку гипотез методом Холма–Бонферрони [29], а соответствующий температурный коэффициент  $a_T$  составил –0.0245. Для этой серии данных все величины  $\lambda_{\max}$  были пересчитаны – приведены к температуре начала эксперимента.

Значения стандартных отклонений  $s(\lambda_{\max})$  составили в отдельных экспериментах от 0.009 до 0.039 нм, средневзвешенная величина составила 0.024 нм. При расчете использовали данные пяти экспериментов в рабочей зоне. Отметим, что в эксперименте, в котором наблюдалась значимая корреляция между  $\lambda_{\max}$  и температурой, учет влияния температуры не привел к существенному изменению величины стандартного отклонения: значения  $s(\lambda_{\max})$ , рассчитанные для данных без коррекции и с коррекцией на температуру, составили 0.015 и 0.023 нм соответственно. Таким образом, если принять средневзвешенное значение  $s(\lambda_{\max}) = 0.024$  нм за уровень колебаний фонового сигнала (шум), то по критерию  $3s$  батохромный сдвиг, превышающий 0.08–0.10 нм, следует считать статистически значимым.

Поскольку такая величина более чем на два порядка ниже шага регистрации спектра, была проведена дополнительная оценка возможных колебаний величины  $\lambda_{\max}$  непосредственно из статистических характеристик исходных спектральных данных – коэффициентов диффузного отражения.

Пусть  $x_1, x_2, x_3$  – значения трех длин волн, по которым вычисляется величина  $\lambda_{\max}$ , а  $y_1, y_2, y_3$  – соответствующие значения измеренных коэффициентов диффузного отражения. Обозначим  $x_1 = x - \Delta x$ ,  $x_2 = x$ ,  $x_3 = x + \Delta x$ , где  $x$  – длина волны, соответствующая наибольшему зарегистрированному значению коэффициента диффузного отражения, а  $\Delta x$  – шаг регистрации спектра. Тогда положение максимума спектра, вычисленное интерполяцией квадратичной зависимостью по трем точкам, составит

$$\lambda_{\max} = x + 0.5\Delta x \frac{y_1 - y_3}{y_1 - 2y_2 + y_3}. \quad (2)$$

Стандартное отклонение  $s(\lambda_{\max})$  можно оценить по закону суммирования неопределенностей с учетом корреляции аргументов [30] из величин  $s_i$  (стандартных отклонений значений  $y_i$ ) и  $r_{ij}$  (коэффициентов корреляции между  $y_i$  и  $y_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ )) как

$$s^2(\lambda_{\max}) = \sum_i \left( \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_i} \right)^2 s_i^2 + 2 \sum_{j < i} \left( \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_i} \right) \left( \frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_j} \right) r_{i,j} s_i s_j. \quad (3)$$

Подставив выражение (2) в формулу (3), полагая все  $s_i = s$  и все  $r_{i,j} = r$  и проведя преобразования, получаем:

$$s(\lambda_{\max}) = \sqrt{2\Delta x} \frac{\sqrt{u^2 + v^2 - uv}}{(u+v)^2} s \sqrt{1-r}, \quad (4)$$

где  $u = y_2 - y_1$ ,  $v = y_2 - y_3$ .

Для серии спектров, полученных в каждом контрольном эксперименте, были рассчитаны и усреднены значения  $s_i$  и  $r_{i,j}$ . В отдельных экспериментах они составили от  $1 \times 10^{-4}$  до  $7 \times 10^{-4}$  и от 0.93 до 0.98 соответственно. Оценки  $s(\lambda_{\max})$ , рассчитанные из этих величин, составили от 0.010 до 0.044 нм, средневзвешенное значение равно 0.028 нм. Эта величина хорошо согласуется со значением 0.024 нм, рассчитанным ранее из значений спектральных максимумов, и подтверждает вывод о статистической значимости батохромного сдвига на 0.08–0.10 нм. Столь высокая точность нахождения положения спектрального максимума объясняется малыми колебаниями измеряемых величин коэффициентов диффузного отражения  $R$ , обусловленными конструкцией измерительной установки, а также высокой коррелированностью этих колебаний при трех соседних длинах волн, используемых для расчета максимума (симбатные изменения значений  $R$  не приводят к изменению положения максимума).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен комплексный подход к контролю воздуха рабочей зоны на присутствие летучих органических соединений. Подход включает разработанное устройство для детектирования углеводородов с помощью фотонно-кристаллических сенсорных матриц и для регистрации спектров диффузного отражения с последующей метрологической обработкой сигнала. Полученные данные по изменению содержания углеводородов хорошо согласуются с этапами рабочего цикла на лакокрасочном производстве.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

Часть работы 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. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
2. *Sato A., Ikeda Y., Yamaguchi K., Vohra V.* // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.3390/nano8030169>
3. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274. <https://doi.org/10.3390/ma11091547>
4. *Nair R.V., Vijaya R.* // *Prog. Quantum Electron.* 2010. V. 34. № 3. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.01.001>
5. *Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 13. P. 3318. <https://doi.org/10.1002/anie.201307828>
6. *Inan H., Poyraz M., Inci F. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 366. <https://doi.org/10.1039/c6cs00206d>
7. *Kuang M., Wang J., Jiang L.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 24. P. 6833. <https://doi.org/10.1039/C6CS00562D>
8. *Men D., Liu D., Li Y.* // *Sci. Bull.* 2016. V. 61. № 17. P. 1358. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1134-7>
9. *Phillips K.R., England G.T., Sunny S. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1039/C5CS00533G>
10. *Tseng R.C., Chen C.C., Hsu S.M., Chuang H.S.* // *Sensors*. 2018. V. 18. № 8. P. 2651. <https://doi.org/10.3390/s18082651>
11. *Cui J., Zhu W., Gao N. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 15. P. 3844. <https://doi.org/10.1002/anie.201308959>
12. *Zhong Q., Xu H., Ding H. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2013. V. 433. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.053>
13. *Fenzl C., Kirchinger M., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // *Chemosensors*. 2014. V. 2. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.3390/chemosensors2030207>
14. *You A.M., Ni X.J., Cao Y.H., Cao G.Q.* // *J. Chin. Chem. Soc. (Weinheim, Germany)*. 2017. V. 64. № 10. P. 1235. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700126>
15. *Elsherif M., Hassan M.U., Yetisen A.K., Butt H.* // *ACS nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 5452. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00829>
16. *Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Batov I.V., Zolotov Yu.A.* // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 2. P. 144. [*Апыри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 2. С. 148.] <https://doi.org/10.1134/s1061934811020043>
17. *Milić N., Novaković D., Kašiković N.* // *J. Graphic Engin. Design*. 2011. V. 2. № 2. P. 16.
18. *Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V.* // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 11. P. 1076. [*Моногарова О.В., Осолок К.В., Апыри В.В.* // *Журн. аналит. химии*.

2018. Т. 73. № 11. С. 857.]  
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110060>
19. *Ivanov A.V., Bolshakov E.S., Apyari V.V. et al.* // J. Anal. Chim. 2019. V. 74. № 2. P. 198. [*Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 2. С. 154.]  
<https://doi.org/10.1134/S1061934819020072>
20. *Kuo W.K., Weng H.P., Hsu J.J., Yu H.H.* // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 173. P. 285.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.014>
21. *Chen Y., Fu Q., Li D. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. P. 6567.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-017-0605-2>
22. *Chen C.-L., Chen T.-R., Chiu S.-H., Urban P.L.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 239. P. 608.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.031>
23. *Carvalho M.C., Murray R.H.* // HardwareX. 2018. V. 3. P. 10.  
<https://doi.org/10.1016/j.ohx.2018.01.001>
24. *Samokhin A.S.* // J. Anal. Chem. 2011. V. 75. № 3. P. 416. [*Самохин А.С.* // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 281.]  
<https://doi.org/10.1134/S1061934820030156>
25. *Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1530. [*Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1283.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024418080083>
26. *Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1096. [*Ямановская И.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1574.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618090218>
27. *Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1684.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120239>
28. *Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S. et al.* // J. Intern. Scient. Publica. Materials, Methods and Technol. 2018. V. 12. P. 64.
29. *Holm S.* // Scand. J. Stat. 1979. V. 6. № 2. P. 65.
30. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 149 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 538.913

МЕЗОСТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СЕГМЕНТНОГО ПОЛИУРЕТАНИМИДА, СОДЕРЖАЩЕГО  
НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТОВ<sup>1</sup>

© 2021 г. В. В. Рунов<sup>a</sup>, А. Н. Бугров<sup>b, c, \*</sup>, Р. Ю. Смыслов<sup>a, b</sup>, Г. П. Копица<sup>a, d</sup>, М. К. Рунова<sup>a</sup>,  
Б. В. Васильев<sup>b, c</sup>, Е. Н. Попова<sup>b</sup>, С. А. Кириллова<sup>c</sup>, А. Феокистов<sup>e</sup>, В. Пипич<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,  
мкр. Орлова роща, 1, Ленинградская область, Гатчина, 188300 Россия

<sup>b</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, В. О. Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

<sup>d</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>e</sup>Юлихский центр нейтронных исследований GmbH, Гархинг, 85748 Германия

\*e-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 23.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Приведены экспериментальные результаты исследования мезоструктуры сегментного полиуретанимида, содержащего 4–10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, который позволяет анализировать ядерную и магнитную подсистемы композитов. Цель работы заключалась в изучении трансформации доменной структуры магнитных эластомеров на основе полиуретанимида в зависимости от концентрации, химического состава и локализации наночастиц ферритов в полимерных цепях, а также в оценке динамики изменения сегментальной подвижности гибких блоков в процессе нагрева образцов с помощью методики магнитно-ядерного интерференционного рассеяния. В результате проведенных исследований выявлены изменения в надмолекулярной структуре мультиблочного сополимера в зависимости от процентного содержания и типа наночастиц. Определены корреляционные радиусы в магнитной подсистеме наночастиц ферритов, встроенных в жесткие ароматические блоки полиуретанимида в качестве узлов межмолекулярных шивков и удлинителей цепи. Проанализированы температурные зависимости интенсивности малоуглового ядерного рассеяния для полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе в условиях перехода гибких алифатических сегментов из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

**Ключевые слова:** малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов, мультиблок-сополимеры, доменная структура, магнитные эластомеры

DOI: 10.31857/S0044457X21020173

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие стали востребованными так называемые “интеллектуальные” материалы, отличительной особенностью которых является способность контролируемым образом изменять свойства в ответ на внешние воздействия и адаптироваться к ним, снижая возникающие в материале напряжения в результате преобразования одного вида энергии в другой [1, 2]. К таким материалам относятся магнитоактивные эластомеры, способные обратимо изменять свои вязко-

упругие характеристики и геометрические размеры под действием внешнего магнитного поля [3, 4]. Данный тип магнитоуправляемых материалов представляет собой полимерную матрицу с относительно невысоким модулем упругости, включающую в свой состав намагничивающиеся микроили наночастицы [5, 6]. В зависимости от состава и строения магнитоактивные эластомеры способны проявлять различные эффекты: магнито-реологический, магнитодеформационный, магнитострикционный, магниторезистивный, а также памяти формы (ЭПФ) [7, 8], что позволяет применять их в качестве магнитных актюаторов, регулируемых мембран, адаптивных вибрацион-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020173.

ных амортизаторов и других демпфирующих устройств [9–11].

На сегодняшний день известны биодegradируемые магниточувствительные полимерные нанокомпозиты с ЭПФ на основе поликапролактона и наночастиц магнетита, демонстрирующие в переменном магнитном поле высокие значения коэффициента восстановления после деформации (95%) [12]. Для сегментированных полиуретанов на основе полилактида, включающих наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , выявлена высокая скорость отклика на воздействие внешнего магнитного поля [13]. Синтезированы термопластичные полиуретановые эластомеры с 6 мас. % поверхностно-модифицированных суперпарамагнитных наночастиц  $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ , обладающие хорошей управляемостью в слабом магнитном поле  $151 < H < 303 \text{ Э}$  [14]. Разработаны стабильно работающие в широком диапазоне температур (от  $-40$  до  $300^\circ\text{C}$ ) магнитоактивные эластомеры с высокой чувствительностью к магнитному полю на основе соединений кремния и частиц карбонильного железа [15]. В ряде теоретических работ предприняты попытки описать взаимодействие магнитных наночастиц в матрице немагнитного эластомера под действием внешнего поля с помощью структурно-механической и дипольной моделей [16, 17], методов фиктивных доменов [18], граничных элементов [19], а также дискретного моделирования [20].

Создание магнитных эластомеров является новым, активно развивающимся направлением, в котором большинство поисковых работ разрознено и требуется больше информации о механизмах формирования магнитной подрешетки в композитах и ее взаимодействии с надмолекулярной структурой полимеров в условиях внешнего магнитного поля [21]. В научной периодике также практически не встречается рекомендаций по выбору и оптимизации химического состава для синтеза магнитно-индуцируемых полимер-неорганических систем с программируемым термомеханическим поведением. Не решены также вопросы определения оптимальной концентрации, типа наночастиц и предпочтительной природы межмолекулярных сшивок в полимерной матрице с точки зрения реализации управляемого магнитным полем ЭПФ и его многократной воспроизводимости.

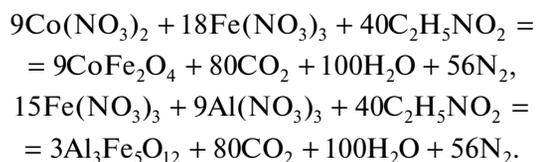
Поэтому разработка и оптимизация состава магнитоактивных эластомеров требует привлечения химических и физических подходов для синтеза такого рода функциональных материалов, исследования их структуры и свойств, а также анализа полученных данных. Задачи, которые необходимо решить, связаны с распределением наночастиц в композите (магнитная подсистема) и получением нужной надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Ответы на эти вопросы

могут дать эксперименты по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов.

В данной работе методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН) изучена мезоструктура сегментных полиуретанимидов, содержащих наночастицы ферритов кобальта и алюминия в диапазоне концентраций 4–10 мас. %. Методика МУРПН позволяет изучать атомарную (ядерную) и магнитную подсистемы, а также анализировать магнитно-ядерное интерференционное рассеяние. В результате в работе определены структурные параметры ядерной и магнитной подсистем, показана степень модификации мезоструктуры и происходящие в ней изменения при релаксационном переходе полиуретанимида из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Эти данные получены впервые для таких систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика синтеза наночастиц.** Наночастицы ферритов кобальта со структурой шпинели (рис. S1a) и алюминия со структурой граната (рис. S1б) получали методом глицин-нитратного горения [22]. Использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 10026-22-9),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 7782-61-8),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., ООО “Вектон”, Россия, CAS 7784-27-2) и аминокислоту глицин (ч. д. а., ООО “НеваРеактив”, Россия, CAS 56-40-6). Навески глицина и кристаллогидратов металлов брали исходя из заданного количества целевого продукта (2 г) и стехиометрического отношения. Для расчета требуемых стехиометрических соотношений  $\text{Co} : \text{Fe} : \text{глицин}$  и  $\text{Al} : \text{Fe} : \text{глицин}$  было принято допущение, что реакция взаимодействия нитратов соответствующих металлов с аминокислотой протекает до конца с образованием сложных оксидов, азота, углекислого газа и воды по реакциям, приведенным ниже:



Объем приготовленного раствора глицина и нитратов соответствующих металлов определялся тем минимальным количеством воды, в котором можно полностью растворить навески используемых компонентов, что составляло порядка 100–150 мл. Раствор помещали в металлическую емкость и подвергали нагреву до кипения. После выкипания воды полученный гелеобразный образец продолжали нагревать до воспламенения. Процесс горения при этом протекал в самоподдерживающемся режиме и завершился, когда топливо полностью закончилось. Полученные в результате глицин-нитратного горения продукты

с дендритной структурой перетирали в агатовой ступке. Содержание углерода в полученных образцах наночастиц не превышало 0.5 мас. %, это означало, что реакция прошла практически до конца с образованием сложных оксидов, азота, углекислого газа и воды.

**Характеристика наночастиц.** Кристаллическую структуру и средний размер областей когерентного рассеяния для полученных наночастиц ферритов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab (Токио, Япония), используя  $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Качественный рентгенофазовый анализ магнитных наночастиц, проведенный в программном пакете PD-Win 4.0, показал их соответствие ферриту кобальта со структурой типа шпинели [23] и алюможелезистому гранату [24, 25] согласно базе данных ASTM (рис. S1). Средний размер кристаллитов, вычисленный по формуле Шеррера, составил  $37 \pm 2$  нм в случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $13 \pm 2$  нм для  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Геометрическую форму и размеры наночастиц оценивали методами электронной микроскопии (рис. S2). Микрофотографии, сделанные на просвечивающем JEM-2100 F (JEOL, Токио, Япония) и сканирующем Zeiss SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG, Германия) электронных микроскопах, свидетельствуют о том, что наночастицы ферритов кобальта и алюминия имеют квазисферическую форму со средним диаметром  $60 \pm 10$  нм.

Соблюдение стехиометрического соотношения элементов для наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа, используя приставку INCA-Energy (Oxford Instruments, Великобритания) (табл. 1).

Методом СКВИД-магнитометрии (сверхпроводящий квантовый интерферометр MPMS SQUID VSM компании Quantum Design, США) для синтезированных наночастиц ферритов были установлены магнитные характеристики при температурах 5, 300 и 400 К (рис. 1). В случае  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при комнатной температуре и магнитном поле 1 Тл по петле гистерезиса коэрцитивная сила ( $H_c$ ) составила 894 Э, намагниченность насыщения ( $M_s$ ) – 55 (Гс см<sup>3</sup>)/г, а остаточная намагниченность ( $M_r$ ) – 31 (Гс см<sup>3</sup>)/г (рис. 1а). Для наночастиц алюможелезистого граната кривые намагничивания в тех же условиях соответствовали суперпарамагнитному состоянию вещества:  $H_c = 47$  Э,  $M_s = 15$  (Гс см<sup>3</sup>)/г,  $M_r = 5$  (Гс см<sup>3</sup>)/г (рис. 1б). На основании анализа температурных зависимостей магнитной индукции насыщения была проведена оценка значений температуры Кюри ( $T_c$ ) для синтезированных наночастиц. Полученные значения  $T_c$  для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  составили 660 и 610 К соответственно.

**Таблица 1.** Элементный состав наночастиц ферритов

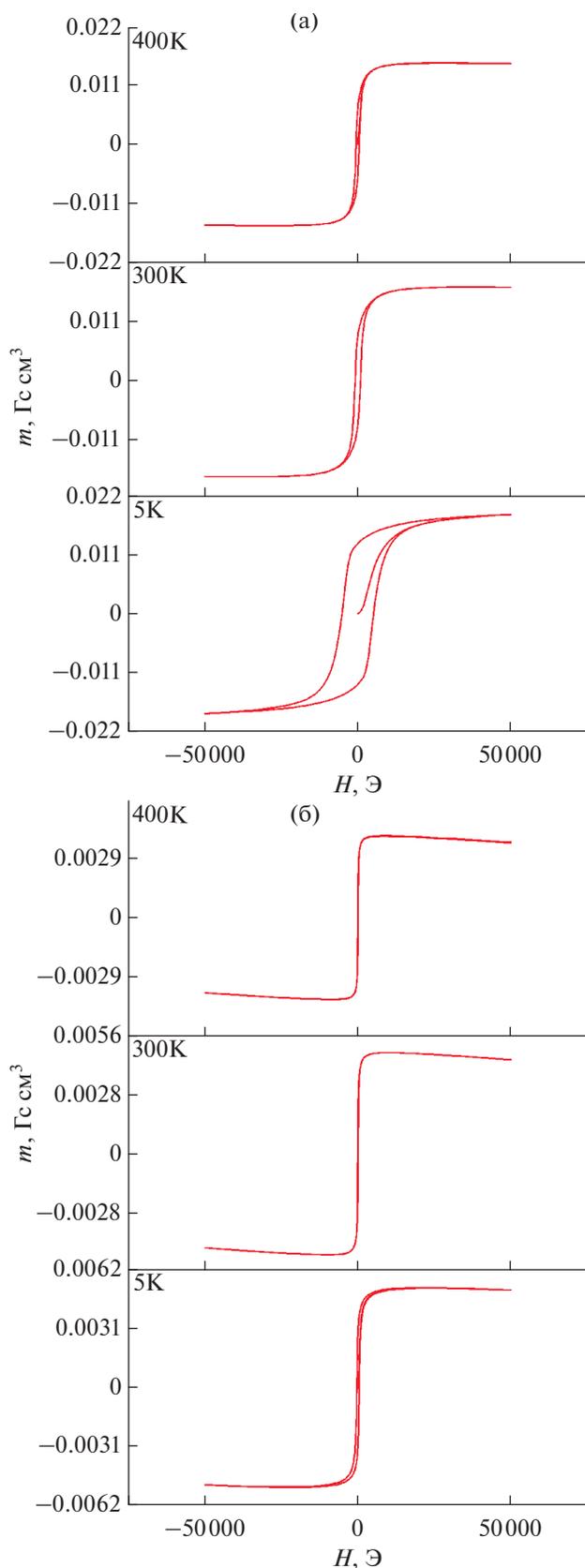
Образец	Co	Al	Fe	O
	ат. %			
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$18.2 \pm 1.3$	–	$33.3 \pm 2.2$	$48.5 \pm 3.4$
$\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	–	$16.4 \pm 0.2$	$28.7 \pm 1.7$	$54.9 \pm 1.8$

*Поверхностная модификация наночастиц, синтез полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе*

Функционализацию аминогруппами обоих типов наночастиц ферритов осуществляли с помощью 3-аминопропилтриэтоксисилана (99%, Aldrich, CAS 919-30-2) [26, 27] в соответствии с методикой [28].

В синтезе сегментного полиуретанимида для формирования жестких ароматических блоков использовали 1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол (резорциновый диангидрид (Р); ООО "ТехХим-Пром", Ярославль, Россия), 2,4-толуиленизоцианат (ТДИ; 95%,  $t_{\text{пл}} = 20-22^\circ\text{C}$ , Aldrich, CAS 584-84-9) и удлинитель цепи – 4,4'-бис(4"-аминофеноксид)дифенилсульфон (диамин СОД; >98.0%,  $t_{\text{пл}} = 194-197^\circ\text{C}$ , TCI Europe N.V., CAS 13080-89-2). В качестве гибких алифатических блоков был выбран поли(диэтиленгликоль)адипат (ПДЭГА;  $t_{\text{пл}} < -4^\circ\text{C}$ , Aldrich, CAS 9010-89-3) с молекулярной массой  $M_n = 2500$ .

Взятая за основу методика синтеза мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД представлена в работе [29]. Магнитные композиты на основе вышеуказанного сегментного блок-сополимера и наночастиц ферритов были получены в процессе сополиконденсации *in situ*. На первой стадии в трехгорлую колбу помещали навески ПДЭГА и ТДИ массой 4.28 г (0.0017 моль) и 0.6 г (0.0034 моль) соответственно. Затем содержимое колбы нагревали до  $80^\circ\text{C}$  и выдерживали при заданной температуре и непрерывном перемешивании на протяжении часа в токе аргона. К полученному расплаву макроизоцианата (рис. 2а) добавляли 1.38 г (0.0034 моль) диангидрида Р, после чего температуру в колбе повышали до  $160^\circ\text{C}$  и поддерживали постоянной до прекращения выделения  $\text{CO}_2$  из реакционной смеси (рис. 2б). Образовавшуюся в результате вязкую массу охлаждали до  $90^\circ\text{C}$  и разбавляли 5 мл N-метил-2-пирролидона (N-МП; 99.5%, безводный, Aldrich, CAS 872-50-4). После полной гомогенизации системы при интенсивном перемешивании температуру понижали до комнатной и приливали к ней предварительно подготовленную дисперсию магнитных наночастиц в 5 мл N-МП. В качестве магнитных наноразмерных наполнителей использовали  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  соответственно. В расчете на массу сухого блок-сополи-



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б) от приложенного поля при разных температурах.

мера количество вводимых наночастиц ферритов составляло 1, 4, 7 и 10 мас. %. Далее к реакционной смеси добавляли 5 мл 12.6%-ного раствора диамина СОД в N-МП и перемешивали содержимое колбы при комнатной температуре в течение 4 ч, получили раствор форполимера (сополиэфирамидокислоту) с наночастицами (рис. 2в). Далее, используя насадку Дина–Старка с обратным холодильником, отгоняли выделяющуюся при имидизации воду в виде азеотропной смеси с толуолом, взятым в количестве 1/3 от общего объема реакционной смеси. Процесс проводили в токе аргона при непрерывном перемешивании согласно следующему температурному режиму:  $160^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$ ,  $180^\circ\text{C} - 2 \text{ ч}$ ,  $200^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$  и  $220^\circ\text{C} - \text{полчаса}$  (рис. 2г). Образовавшийся в результате термической имидизации сегментный полиуретанид с магнитными наночастицами высаживали в водно-спиртовой раствор для удаления растворителя (N-МП). Полученную массу магнитного мультиблок-сополимера сутки сушили при  $60^\circ\text{C}$  и формовали из нее лопатки в двухшнековом экструдере DSM Xplore (Нидерланды) при  $145^\circ\text{C}$ .

#### *Методика исследования магнитных эластомеров с помощью МУРПН*

Исследование мезоструктуры магнитных эластомеров, синтезированных в данной работе, выполнено на реакторе FRM-2 в Мюнхене на установках малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов KWS-1 и KWS-3.

Метод МУРПН позволяет разделять ядерное и магнитное рассеяние, выделять интерференционное магнитно-ядерное рассеяние на контрастирующих областях, которые образуются в образцах с магнитными примесями или возникающими магнитными фазами. Магнитно-ядерное интерференционное рассеяние обладает высокой чувствительностью, которая определяется такими факторами, как линейная зависимость рассеяния от магнитной и ядерной амплитуд и выделение интерференционного рассеяния из общего малоуглового рассеяния, т.е. измерение на “нулевом” физическом фоне. Последнее достигается тем, что интерференционное рассеяние измеряется как разница в рассеянии для двух спиновых состояний нейтронов, по или против приложенного к образцу магнитного поля (up/down) [30].

Прежде всего отметим в самом упрощенном виде в приближении упругого рассеяния и без учета рассеяния на сложных магнитных структурах разницу в информации, получаемой из данных малоуглового рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов для материалов с магнитными примесями или фазами. Детальная информация о рассеянии поляризованных нейтронов содержится, например, в обзоре [31]. Интенсивность рассеянных нейтронов в зависимо-

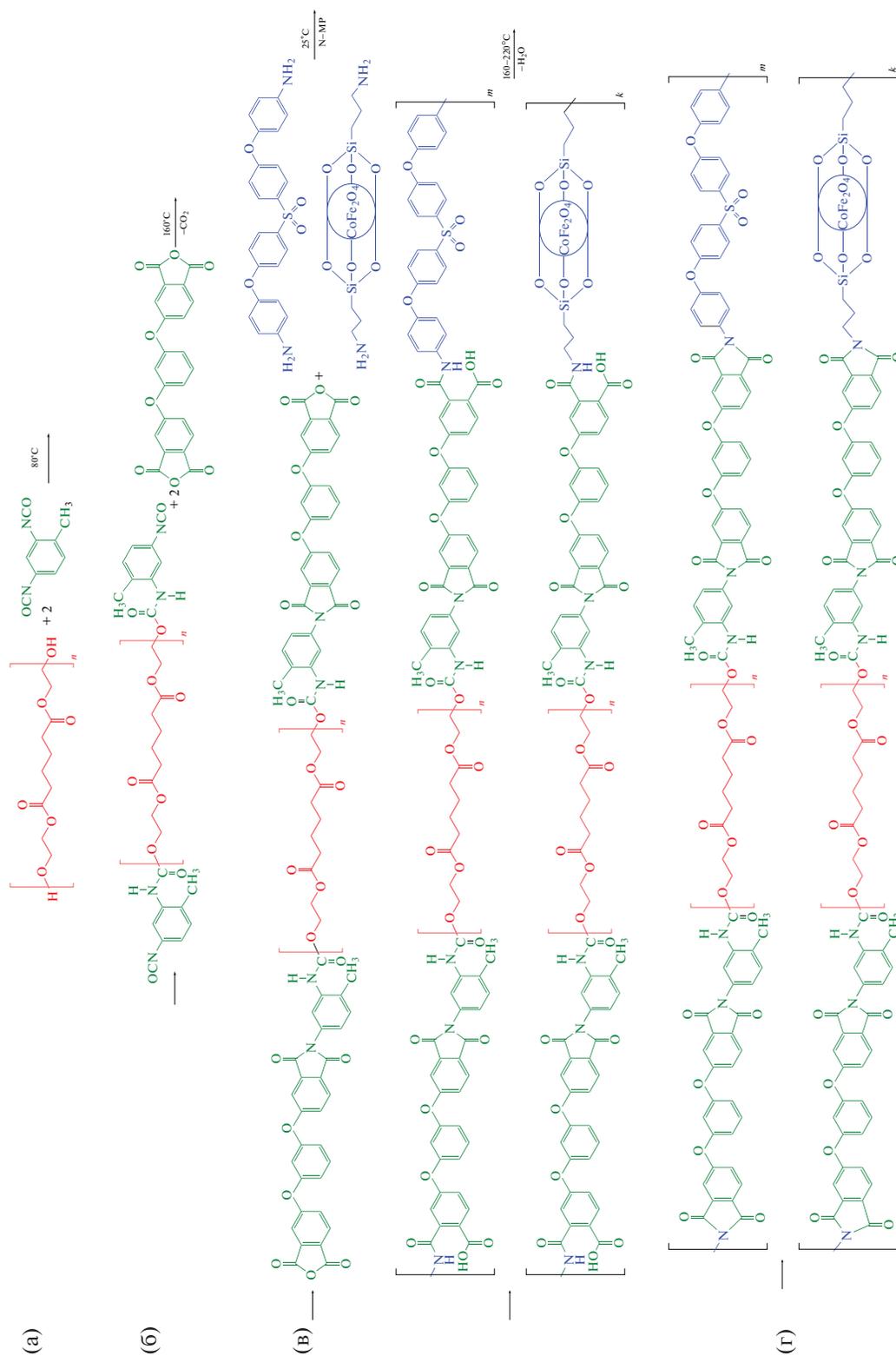


Рис. 2. Схема синтеза магнитных эластомеров на основе мультимблочного полиуретанида (P-TDI-PDGA2500-TDI-P)СОД и наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

сти от вектора рассеяния  $\bar{q} = \bar{k} - \bar{k}'$ , где  $\bar{k}, \bar{k}'$  – волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов, определяется как сумма квадратов соответствующих амплитуд рассеяний. Так, ядерное рассеяние  $I_n(q)$  на флуктуациях амплитуд ядерных плотностей рассеяния ( $A$ ) определяется как  $I_n(q) \sim A^2$ , соответственно, магнитное рассеяние на флуктуациях амплитуд магнитных плотностей рассеяния ( $B$ ), которая, в свою очередь, пропорциональна локальной магнитной индукции ( $B_s$ ), – как  $I_m(q) \sim [B_s \sin \alpha]^2$ . Здесь  $q = |\bar{q}|$ , а  $\alpha$  – угол между вектором локальной магнитной индукции в образце ( $B_s$ ) и вектором рассеяния ( $\bar{q}$ ). Измерения рассеяния поляризованных нейтронов с поляризацией  $P$  на намагниченном образце во внешнем магнитном поле  $H$ , как правило, проводят в геометрии  $P \parallel H \parallel B_s$ . Поляризацию нейтронов ориентируют относительно магнитного поля на образце  $+/-$  или up/down флиппером, эффективность которого считается равной единице ( $B_s$  – индукция в образце). В таком случае магнитную амплитуду можно записать как  $P B_s \sin \alpha$ . При этом в рассеянии нужно учесть интерференцию магнитного и ядерного рассеяния, т.е. суммировать амплитуды ядерного и магнитного рассеяния для разных спиновых состояний нейтронов. В результате рассеяние неполяризованных (1) и поляризованных (2) нейтронов запишется как:

$$I(q) = I_n(q) + I_m(q) + B_{ck}, \quad (1)$$

$$I(q) = I_n(q) + I_m(q) \pm 2P[AB \sin \alpha] + B_{ck}, \quad (2)$$

где третий член в уравнении (2) описывает интерференцию ядерного и магнитного рассеяния, а  $B_{ck}$  – фон некогерентного рассеяния.

Из выражений (1) и (2) видно, что в рассеянии поляризованных нейтронов появляется интерференционный член, который легко выделить, измерив (2) с противоположными направлениями поляризации  $P(up)$  и  $P(down)$  и вычитая одно из другого. В результате получим удвоенное значение интерференционного члена, который определяется магнитно-ядерным кросс-коррелятором, т.е. пропорционален произведению ( $AB$ ):

$$\Delta(q) = I[q, P(up)] - I[q, P(down)] \equiv \equiv I^+(q) - I^-(q) = 4PAB \sin \alpha, \quad (3)$$

$$I \int \Delta q dq = 0, \quad (4)$$

Причем выражение (4) следует из закона сохранения числа частиц. В данном случае предполагается, что спин-зависимое сечение поглощения нейтронов пренебрежимо мало. Данная задача аналогична задаче изучения магнитно-ядерных кросс-корреляций на  $3d$ -примесях в немагнитной матрице, рассмотренной нами в работе [32]. Для выделения ядерного рассеяния, согласно (2),

надо измерить интенсивность рассеяния на намагниченном образце в узком телесном угле при  $\alpha \approx 0$ , т.е. при  $q \parallel B_s$  (в данной работе сектор усреднения составлял  $\pm 16^\circ$ ). В свою очередь, магнитное рассеяние можно получить из измерений рассеяния в узком телесном угле при  $\alpha \approx 90^\circ$  (сектор усреднения  $\pm 16^\circ$ ), т.е. при  $q \perp B_s$  за вычетом изотропного ядерного рассеяния, определенного выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие разной химической природы гибкие алифатические и жесткие ароматические сегменты в составе мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД имеют тенденцию к микрофазовому разделению. Образование между N–H уретана и карбонильными группами имидного кольца межмолекулярных водородных связей приводит к формированию областей концентрации жестких ароматических блоков (доменов), которые действуют как узлы шивки макромолекул [29]. Введение в состав полимерной матрицы на стадии ее получения магнитных наночастиц, предварительно функционализированных  $\text{NH}_2$ -группами, не оказывает влияния на молекулярную подвижность и упорядочение гибких алифатических блоков согласно данным ДСК (рис. S3).

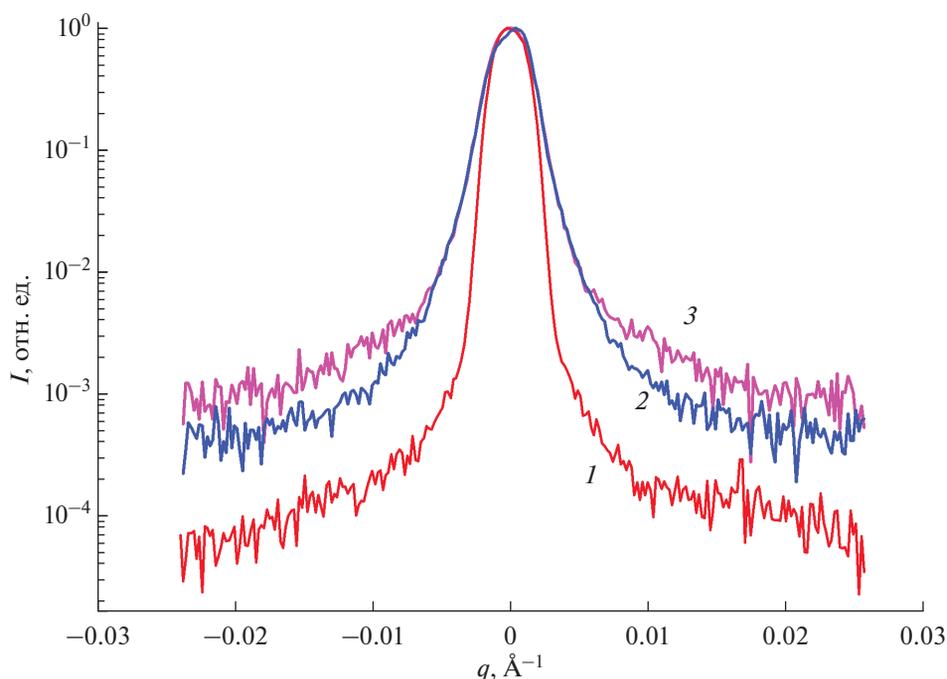
При исследовании с помощью метода МУРПН мезоструктуры магнитных эластомеров на основе полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и наночастиц ферритов наблюдается уширение нейтронного пучка за счет рассеяния на неорганических включениях и домонах, образованных жесткими блоками. На рис. 3 приведены типичные зависимости нормированных интенсивностей малоуглового рассеяния от переданного импульса  $q$ , характеризующие уширение нейтронного пучка при рассеянии на ядерных и магнитных неоднородностях.

Типичные импульсные зависимости сечения магнитно-ядерного интерференционного рассеяния во внешнем магнитном поле  $H = 2$  Тл на полиуретанимиде (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД, содержащем 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  либо  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , представлены на рис. 4. Данные обрабатывали по формуле:

$$\sigma(q) = a/(q^2 + (1/R_C)^2)^2, \quad (5)$$

где  $a$  – свободный параметр,  $R_C$  – корреляционный радиус магнитно-ядерной контрастирующей и, соответственно, рассеивающей области.

В табл. 2 приведены значения корреляционных радиусов магнитно-ядерного интерференционного рассеяния для образцов мультиблочного полиуретанимида с содержанием наночастиц ферритов от 4 до 10 мас. %. Показано, что магнитно-ядерное интерференционное рассеяние, ха-



**Рис. 3.** Нормированные интенсивности малоуглового рассеяния в зависимости от переданного импульса  $q$  для прямого пучка (1), мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД (2) и магнитного эластомера на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (3).

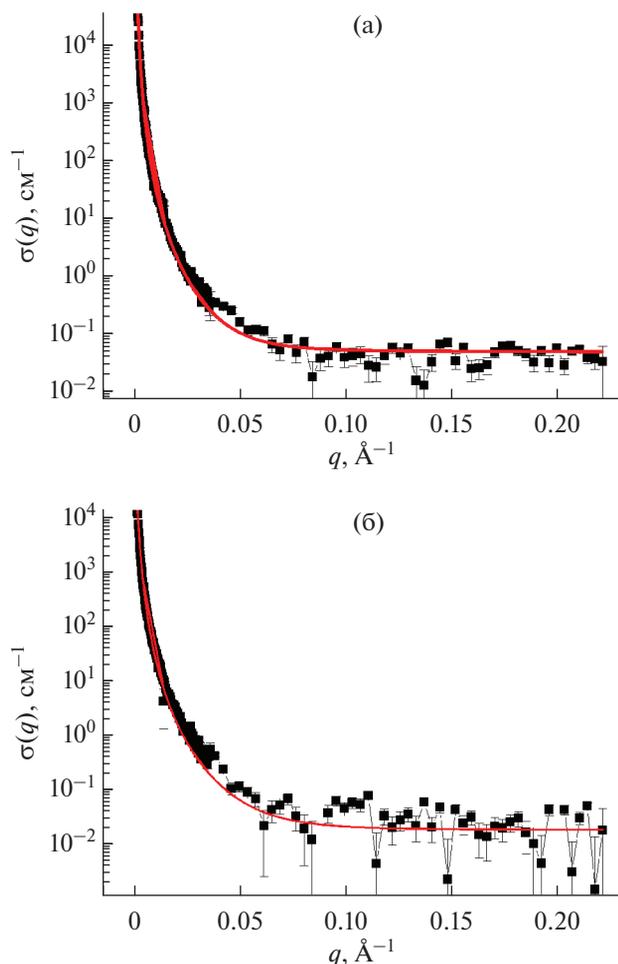
рактически равномерное распределение магнитных неоднородностей в полимерной матрице, отчетливо наблюдается для всех синтезированных композитов с содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  более 1 мас. %. Интерференционное рассеяние хорошо описывается квадрированным лоренцианом (формула 5) с характерными радиусами корреляции  $R_C$  (табл. 2). В координатном представлении распределение соответствует экспоненциально спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору  $\exp(-r/R_C)$  с асимптотикой Порода  $\propto q^{-4}$  при больших  $q$  ( $qR_C \gg 1$ ), это характерно для описания рассеяния на объектах с хорошо выраженными границами. Согласно рассчитанным значениям  $R_C$ , магнитные неоднородности в матрице (Р-ТДИ-ПДЭГА 2500-ТДИ-Р)СОД располагают-

ся примерно на одном и том же расстоянии друг от друга для всех выбранных концентраций наночастиц ферритов. Исключение составляет лишь полиуретанимид с 10 мас. %  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , где наблюдается двукратное увеличение расстояния между магнитными включениями, вероятно, вызванное агломерацией наночастиц с образованием устойчивых однодоменных структур большего размера в полимерной матрице [33].

Магнитное рассеяние, пропорциональное квадрату магнитной амплитуды ( $I_m(q) \sim [B \sin \alpha]^2$ ), в исследованных образцах магнитных эластомеров априори мало. Кроме того, традиционное выделение его из общего малоуглового рассеяния, как это обычно делается и описано выше, связано с большими систематическими погрешностями,

**Таблица 2.** Корреляционные радиусы магнитно-ядерного интерференционного рассеяния для образцов мультиблочного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД с разным содержанием наночастиц ферритов

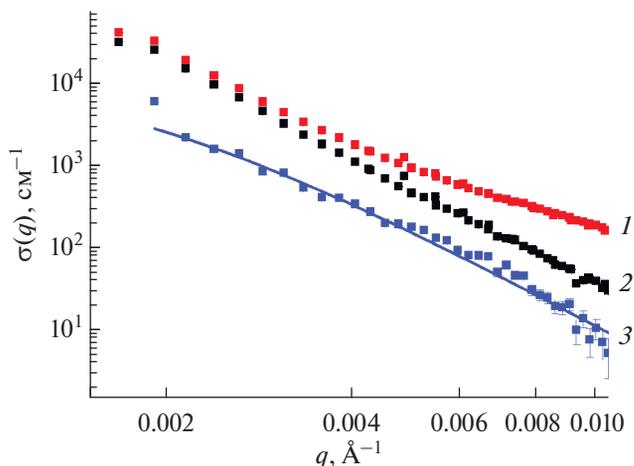
Образец	$R_C, \text{Å}$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$730 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$670 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$1570 \pm 30$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$820 \pm 12$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$775 \pm 10$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$770 \pm 10$



**Рис. 4.** Сечения интерференционного рассеяния на мультиблочном полиуретаниде (Р-ТДИ-ПДЭ-ГА2500-ТДИ-Р)СОД, содержащем 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б) в зависимости от переданного импульса  $q$ . Сплошная линия – расчет по формуле (5).

особенно в области малых переданных импульсов. В данной работе магнитное рассеяние приведено на рис. 5 для сегментного полиуретанида с максимальным содержанием (10 мас. %) наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в импульсном диапазоне, где его масштаб более или менее удовлетворительно определяется. Как оказалось, доля магнитного рассеяния не превышает 10% от интерференционного для всех измеренных магнитных эластомеров и значительно меньше 10% по сравнению с общим малоугловым рассеянием (рис. 5).

На рис. 6а приведена зависимость сечения ядерного рассеяния на полимерной матрице (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД от переданного импульса  $q$ . Как и ожидалось, сечение ядерного рассеяния в доменной структуре сегментного полиуретанида имеет непростой вид. Весьма удо-



**Рис. 5.** Зависимости сечения общего малоуглового рассеяния (1), интерференционного рассеяния (2) и магнитного рассеяния (3) от переданного импульса  $q$  для мультиблочного полиуретанида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Сплошная линия – расчет по формуле (5) с  $R_C = 586(14)$  Å.

влетворительно рассеяние можно описать, введя два масштаба:

$$\sigma(q) = a/(q^2 + (1/R_C)^2)^2 + b/[(q - q_0)^2 + (1/R_{C1})^2] + d, \quad (6)$$

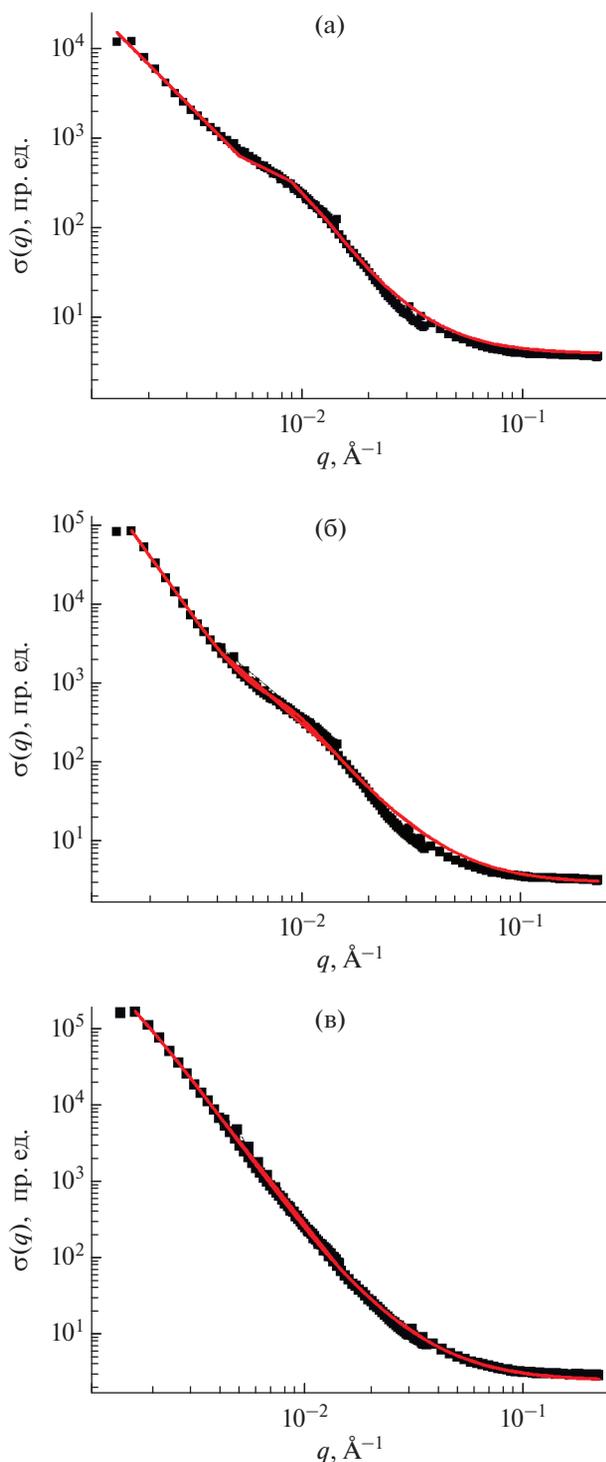
где  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и  $q_0$  – свободные параметры,  $R_C$  и  $R_{C1}$  – характерные ядерные корреляционные радиусы рассеивающих областей. Результаты такой обработки приведены на рис. 6 сплошной линией.

Аналогичный вид имеют зависимости сечения ядерного рассеяния от переданного импульса  $q$  для магнитных эластомеров с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 6б, 6в).

Для наглядности на рис. 7 приведены расчетные зависимости ядерного сечения рассеяния для измеренных образцов без экспериментальных точек, чтобы не загромождать графики, иллюстрирующие влияние магнитных наночастиц на мезоструктуру матрицы полиуретанида.

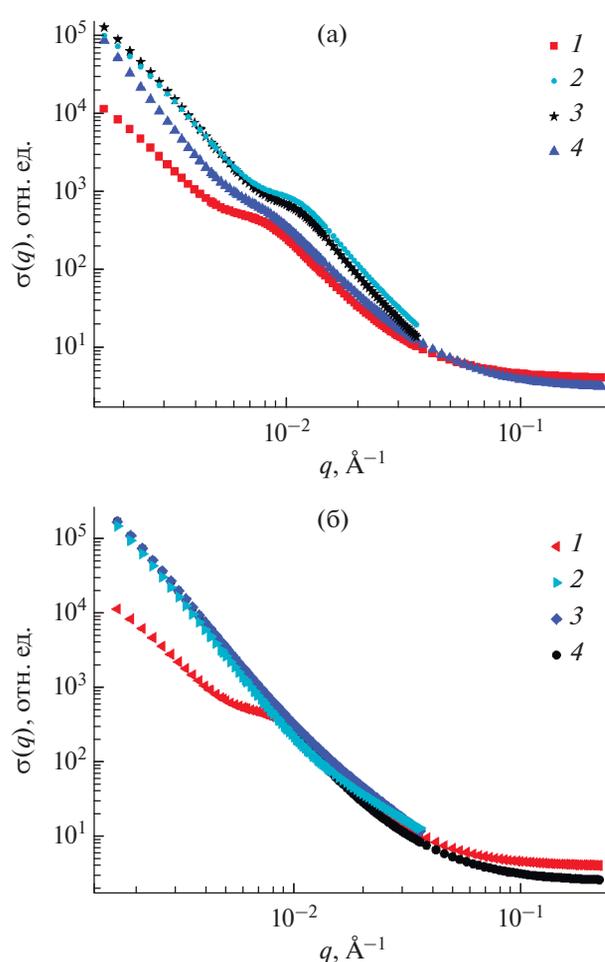
Наибольшие изменения в рассеянии наблюдаются при малых переданных импульсах, т.е. в наибольших пространственных масштабах. Особенно это заметно при введении в структуру мультиблочного полиуретанида наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 7б). Естественно предположить, что наночастицы встраиваются в матрицу избирательно в определенные сегменты.

Определенное в работе ядерное рассеяние имеет весьма сложную импульсную зависимость сечения рассеяния, что предсказуемо для столь неомогенных композиционных материалов. Как уже отмечалось ранее, сечение весьма удовлетворительно можно описать суммой квадратов



**Рис. 6.** Сечения ядерного рассеяния на мультиблочном полиуретаниде (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (а) и его магнитных эластомерах с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в) в зависимости от переданного импульса  $q$ . Сплошная линия – расчет по формуле (6).

го лоренциана и лоренциана (формула (6)), взятых со своими корреляционными радиусами (табл. 3). Отметим, что лоренциан (функция Орн-



**Рис. 7.** Расчетные зависимости ядерного сечения рассеяния на образцах мультиблочного полиуретанида (1) и магнитных эластомеров на его основе с разным содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (б): 2 – 4 мас. %; 3 – 7 мас. %; 4 – 10 мас. %.

штейна–Цернике) соответствует более быстро спадающему с расстоянием  $r$  коррелятору, характерному для рассеяния на участках с размытыми границами. В импульсной зависимости для интенсивности ядерного рассеяния на полимерной матрице и композите с наночастицами  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наблюдается перегиб в диапазоне  $q_0$  (рис. 6, 7а). Скорее всего, это обусловлено перераспределением интенсивности рассеяния на жестких и гибких сегментах полиуретанида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД, так как рассеяние от более плотных доменов жесткой фазы и флуктуирующих алифатических участков полимерных цепей может иметь разную импульсную зависимость рассеяния [34]. Для магнитных эластомеров на основе мультиблок-сополимера и наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  нет необходимости вводить параметр  $q_0$  в подгоночную формулу (6), поскольку данный перегиб выражен слабо (рис. 7б). По-видимому,

**Таблица 3.** Характерные ядерные корреляционные радиусы рассеивающих областей для образцов мультиблочного полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе

Образец	$R_C, \text{Å}$	$R_{C1}, \text{Å}$	$q_0, \text{Å}^{-1}$
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД	655(7)	255(4)	0.007(1)
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	665(2)	223(3)	0.009(3)
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	794(2)	228(3)	0.009(3)
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	2746(127)	232(4)	0.007(1)
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 4 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1239(9)	59(5)	–
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 7 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1104(9)	181(18)	–
(Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД + 10 мас. % $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1143(8)	130(22)	–

функционализированные наночастицы алюможелезистого граната при введении *in situ* в матрицу полиуретанимида оказывают пластифицирующий эффект, встраиваясь в полимерные цепи как удлинители [35], что приводит к ухудшению микрофазового разделения гибкого и жесткого сегментов.

В табл. 3 приведены результаты обработки по формуле (6) импульсных зависимостей сечений ядерного рассеяния для сегментного полиуретанимида и магнитных эластомеров на его основе.

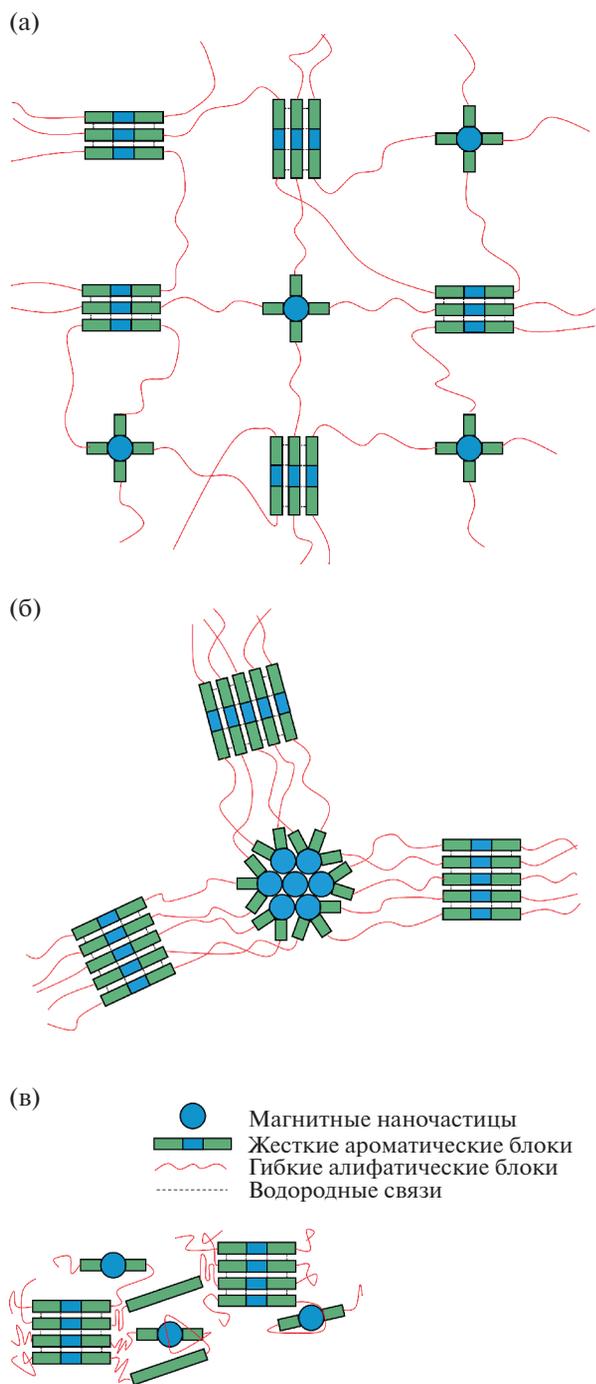
Как в случае ненаполненной матрицы мультиблочного полиуретанимида, так и при низких концентрациях наночастиц феррита кобальта в ее структуре не фиксируется существенных изменений величин корреляционных радиусов для доменов, образованных жесткими ароматическими блоками  $R_C$ , и участков между ними  $R_C$ , представленных гибкими алифатическими сегментами (табл. 3). Близкие значения  $R_C$ , вероятно, обусловлены тем, что наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , встроенные в ароматические блоки полиуретанимида, выступают наряду с доменами жесткой фазы в роли узлов межмолекулярных сшивок и ограничивают подвижность гибких сегментов (рис. 8а) [36]. Повышение содержания в полимерной матрице наночастиц со структурой типа шпинели до 10 мас. % приводит к формированию агломератов и локализации вблизи них жестких ароматических блоков, что отражается в укрупнении доменов (рис. 8б) [37].

Обратная ситуация наблюдается для магнитных эластомеров на основе мультиблок-сополимера (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и суперпарамагнитных наночастиц  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (табл. 3). Предполагается, что функционализированные аминоклассами наночастицы алюможелезистого граната встраиваются в структуру ароматических сегментов полиуретанимида как удлинители це-

пи, не препятствуя компактизации гибких алифатических блоков и их “наматыванию” на домены жесткой фазы (рис. 8в) [38]. В связи с этим размер областей локализации линейных участков макромолекул, ответственных за эластические свойства полиуретанимида, сокращается от 510 до 120–360 Å. В свою очередь, домены жесткой фазы мультиблок-сополимера становятся в два раза больше при введении магнитомягкого наполнителя, что можно объяснить перераспределением ароматических сегментов, которые ввиду стерических затруднений не образуют водородных связей с удлинителями цепи, в составе которых присутствуют наночастицы  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 8в).

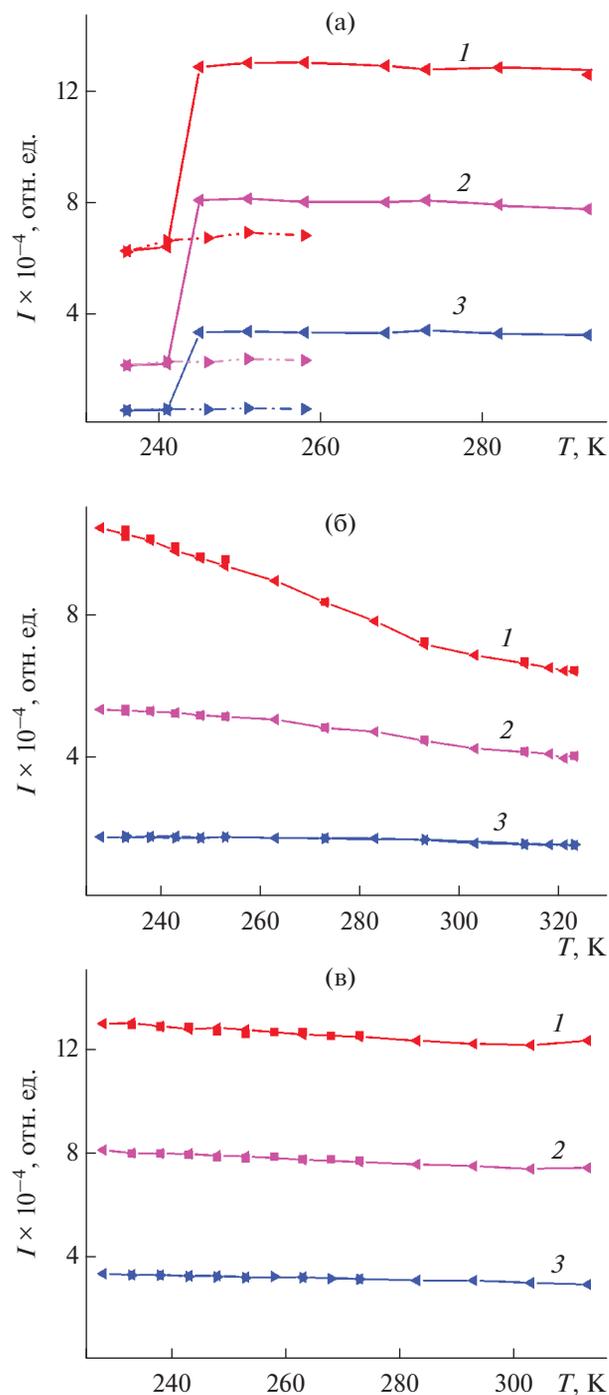
В работе также проанализировано изменение мезоструктуры сегментного полиуретанимида (Р-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (рис. 9а) и магнитных эластомеров на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (рис. 9б) и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 9в) в зависимости от температуры методом МУРПН. На рис. 9 приведены результаты этих измерений для трех диапазонов волновых векторов:  $(3 \pm 1) \times 10^{-3}$ ,  $(3.5 \pm 1.2) \times 10^{-3}$  и  $(4.8 \pm 1.6) \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ . По данным ДСК был выбран диапазон температур 230–300 К, перекрывающий релаксационный переход, связанный с “размораживанием” сегментальной подвижности гибких алифатических сегментов в вышеупомянутых структурах (рис. S3). Как было показано выше, малоугловое рассеяние, по существу, является ядерным, поскольку доля вклада магнитного рассеяния мала и составляет единицы процентов. Полученные температурные зависимости малоуглового рассеяния на полимерной матрице и композитах с наночастицами ферритов существенно отличаются.

Для мультиблочного полиуретанимида на температурной зависимости МУРПН фиксируется скачок интенсивности при 243 К, что соответствует температуре стеклования гибких алифатических сегментов по кривым ДСК (рис. S3). Введе-



**Рис. 8.** Схематическое представление мезоструктуры мультиблочного полиуретанимида с низким (а) и высоким (б) содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в).

ние в структуру полимерной матрицы магнитных наночастиц нивелирует резкий рост интенсивности и температурный гистерезис, регистрируемый в рассеянии при релаксационном переходе алифатических блоков из стеклообразного в высокоэластическое состояние в результате нагрева (рис. 9б, 9в). Этот эффект, вероятно, обусловлен ограничением



**Рис. 9.** Температурные зависимости (охлаждение и нагрев) МУРПН на мультиблочном полиуретанимиде (P-ТДИ-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД (а) и его магнитных эластомерах с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (в) для трех диапазонов волновых векторов: 1 –  $(3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ , 2 –  $(3.5 \pm 1.0) \times 10^{-3}$  и 3 –  $(4.8 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

подвижности гибких сегментов за счет увеличения размера доменов жесткой фазы при включении в их состав наночастиц ферритов в качестве как удлини-

телей цепи, так и узлов межмолекулярных сшивок (рис. 8б, 8в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные методом МУРПН измерения композитов мультиблочного полиуретанимида с 4–10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  позволили определить характерные мезоскопические параметры ядерной и магнитной подсистем, различные для использованных типов ферритов. Магнитное рассеяние в композитах, как и ожидалось, мало и не превышает 10% интерференционного рассеяния, что составляет единицы процентов по сравнению с ядерным рассеянием.

На основе анализа данных МУРП высказано предположение о формировании трех типов мезоструктуры исследованных композитов, различающихся разными надмолекулярными образованиями. Оказалось, что мезоструктура мультиблочного полиуретанимида с низким содержанием наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характеризуется небольшими узлами двух типов. В состав одних входят жесткие ароматические блоки сополимера. Другие узлы в этом случае образованы взаимодействием наночастиц с полимером. Когда концентрация наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  возрастает, образуются более крупные узлы за счет взаимодействия жестких блоков. При этом наночастицы агрегируют, связывая с собой большее количество полимерных цепей, в то время как в магнитном эластомере, содержащем наночастицы  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , длина линейных фрагментов между узлами, образованными как жесткими ароматическими блоками, так и наночастицами, укорочена по сравнению с двумя другими случаями.

Данная работа будет полезна для понимания надмолекулярного структурообразования в сегментных полиуретанимидах. Она дает фундаментальные ориентиры для изготовления функциональных магнитных эластомеров с целью их использования в устройствах, где требуются материалы с эффектом памяти формы.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.М. Ивановой (ИВС РАН), Д.А. Кириленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за исследование порошков наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  методами электронной микроскопии, а также аналитическому ресурсному центру “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” научного парка СПбГУ за измерения магнитных характеристик вышеуказанных ферритов методом СКВИД-магнитометрии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рис. S1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков наночастиц ферритов кобальта и алюминия.

**Рис. S2.** Микрофотографии сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии для порошков наночастиц ферритов кобальта и алюминия.

**Рис. S3** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии мультиблочного полиуретанимида (P-TDI-ПДЭГА2500-ТДИ-Р)СОД и магнитных эластомеров на его основе с 10 мас. % наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aguilar M.R., Román J.S.* Smart polymers and their applications. Woodhead Publishing, 2014. 584 p.
2. *Meng H., Li G.* // Polym. J. 2013. V. 54. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>
3. *Nguyen V.Q., Ramanujan R.V.* // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. P. 618. <https://doi.org/10.1002/macp.200900478>
4. *Soto G.D., Meiorin C., Actis D. et al.* // Polym. Test. 2018. V. 65. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.012>
5. *Pelletter J.-P., Steinmann P.* Magneto-active polymers: Fabrication, characterization, modelling and simulation at the micro- and macro-scale. De Gruyter, 2020. 379 p. <https://doi.org/10.1515/9783110418576>
6. *Wang L., Razzaq M.Y., Rudolph T. et al.* // Mater. Horiz. 2018. № 5. P. 861. <https://doi.org/10.1039/C8MH00266E>
7. *Sánchez P.A., Minina E.S., Kantorovich S.S. et al.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1039/C8SM01850B>
8. *Heuchel M., Razzaq M.Y., Kratz K. et al.* // Polym. J. 2015. V. 65. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.063>
9. *Elhajjar R., Law C.-T., Pegoretti A.* // Prog. Mater Sci. 2018. V. 97. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.005>
10. *Nguyen V.Q., Ahmed A.S., Ramanujan R.V.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 30. P. 4041. <https://doi.org/10.1002/adma.201104994>
11. *Dong X.* Smart and functional soft materials. Ch. 4: Magnetorheological elastomers: Materials and applications. 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85083>
12. *Gao Y., Zhu G., Xu S. et al.* // Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. P. 45652. <https://doi.org/10.1002/app.45652>
13. *Gu S.-Y., Jin S.-P., Gao X.-F. et al.* // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 055036. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/5/055036>

14. *Yoonessi M., Peck J.A., Bail J.L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 2686.  
<https://doi.org/10.1021/am200468t>
15. *Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G. et al.* // Macromolekular. 2014. V. 299. P. 1116.  
<https://doi.org/10.1002/mame.201300458>
16. *Меленев П.В., Ковров В.Н., Раїхер Ю.Л. и др.* // Вычислительная механика сплошных сред. 2014. Т. 7. № 4. С. 423.  
<https://doi.org/10.7242/1999-6691/2014.7.4.40>
17. *Han K., Feng Y.T., Owen D.R.J.* // Int. J. Numer. Methods Eng. 2010. V. 84. № 11. P. 1273.  
<https://doi.org/10.1002/nme.2940>
18. *Avci B., Wriggers P.* // J. Appl. Mech. 2012. V. 79. № 1. P. 010901.  
<https://doi.org/10.1115/1.4005093>
19. *Ravnik J., Hribersek M.* // Comput. Mech. 2013. V. 51. № 4. P. 465.  
<https://doi.org/10.1007/s00466-012-0729-3>
20. *Vogel F., Pelteret J.-P., Kaessmair S. et al.* // Eur. J. Mech. A-Solid. 2014. V. 48. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2014.03.007>
21. *Roy M., Tran P., Dickens T. et al.* // J. Compos. Sci. 2020. V. 4. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/jcs4010001>
22. *Karpov O.N., Tomkovich M.V., Tugova E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 10. P. 2133.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363218100171>
23. *Natta G., Passerini L.* // Gazz. Chim. Ital. 1929. V. 59. P. 286.
24. *Sadhana K., Naina Vinodini S.E., Sandhya R. et al.* // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. № 8. P. 717.  
<https://doi.org/10.5185/amlett.2015.5874>
25. *Yahya N., Masoud R.A.H., Daud H. et al.* // Am. J. Eng. Appl. Sci. 2009. V. 2. № 1. P. 76.
26. *Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 1451.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363219070168>
27. *Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2014. V. 56. № 6. P. 859.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
28. *Bugrov A.N., Vlasova E.N., Mokeev M.V. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2012. V. 54. № 9, 10. P. 486.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090412100041>
29. *Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A. et al.* // Polymers. 2018. V. 10. № 11. P. 1222.  
<https://doi.org/10.3390/polym10111222>
30. *Melnyk I.V., Vaclavikova M., Seisenbaeva G.A. et al.* Biocompatible hybrid oxide nanoparticles for human health. From synthesis to applications. Ch. 10: Synthesis and study of multiferroic and ferroelectric “core-shell” powders for application in electronic devices for medicine and ecology. Elsevier Inc., 2019. P. 183.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815875-3.00010-2>
31. *Maleev S.V.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. № 6. P. 569.  
<https://doi.org/10.1070/PU2002v045n06ABEH001017>
32. *Runov V.V., Ilyn D.S., Runova M.K. et al.* // JETP Letters. 2012. V. 95. № 9. P. 467.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364012090111>
33. *Reichel V., Kovács A., Kumari M. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 454.  
<https://doi.org/10.1038/srep45484>
34. *Sun Y.-S., Jeng U.-S., Huang Y.-S. et al.* // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 650.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.093>
35. *Deng F., Zhang Y., Li X. et al.* // Polym. Compos. 2017. V. 40. № 1. P. 328.  
<https://doi.org/10.1002/pc.24654>
36. *Wu C.-H., Shau S.-M., Liu S.-C. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 22. P. 16897.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra14277b>
37. *Cruz S.M., Viana J.C.* // Macromol. Mater. Eng. 2015. V. 300. P. 1153.  
<https://doi.org/10.1002/mame.201500188>
38. *Behniafar H., Alimohammadi M., Malekshahinezhad Kh.* Prog. Org. Coat. 2015. V. 88. P. 150.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.030>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 536.631+544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ  
ОРТОНИОБАТА НЕОДИМА

© 2021 г. Г. Е. Никифорова<sup>а</sup>, \*, О. Н. Кондратьева<sup>а</sup>, А. В. Тюрин<sup>а</sup>,  
М. А. Рюмин<sup>а</sup>, А. В. Хорошилов<sup>а</sup>, К. С. Гавричев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: gen@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.06.2019 г.

После доработки 09.06.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2020 г.

Теплоемкость поликристаллического ортониобата неодима  $\text{NdNbO}_4$  изучена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 2–1370 К. В низкотемпературной области подтверждено наличие магнитного превращения с температурой Нелля ниже 2 К. Показано, что обратимый фазовый переход при температуре 987 К относится к фазовым переходам второго рода. Оценена величина вклада аномалии Шоттки в теплоемкость ортониобата неодима. На основе полученных данных рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций в интервале от 0 до 1400 К. При температуре 298.15 К они имеют следующие значения:  $C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 121.4 \pm 0.4 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ ,  $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 134.7 \pm 0.5 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ ,  $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 21.24 \pm 0.17 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 63.43 \pm 0.21 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ .

*Ключевые слова:*  $\text{NdNbO}_4$ , калориметрия, фазовый переход

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020148

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие заметно выросло число публикаций, посвященных исследованиям структурных особенностей и физико-химических свойств ортониобатов редкоземельных элементов. Такой интерес обусловлен высокой химической и термической стабильностью этого класса соединений наряду с многофункциональностью и возможностью практического применения в качестве люминофоров, оптических материалов [1–3], сенсоров [4] и микроволновых устройств [5–7]. Изучение термофизических свойств  $\text{NdNbO}_4$  выявило, что по сравнению с диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, ортониобат неодима имеет более низкую плотность и теплопроводность [8], а также более высокие значения коэффициента теплового расширения и большую вязкость разрушения [9], что позволит создавать на его основе долговечные термобарьерные покрытия. Другим направлением исследований является модификация микроволновых диэлектрических свойств керамики  $\text{NdNbO}_4$  путем катионного замещения [7, 10, 11] или создания композитных материалов [12]. Для практического использования получаемых материалов необходимо предварительное моделирование возможных процессов и

взаимодействий. Такие расчеты проводятся на основе термодинамических характеристик, которые в настоящее время для  $\text{NdNbO}_4$  практически отсутствуют.

Подобно другим ортониобатам РЗЭ,  $\text{NdNbO}_4$  при комнатной температуре имеет моноклинную структуру минерала фергюсонита (пр. гр.  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ). Эту структуру можно рассматривать как искаженную структуру шеелита (пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $Z = 4$ ), в которой изолированные тетраэдры  $\text{NbO}_4$  изменили свою ориентацию, образуя многогранники  $\text{NbO}_{4+2}$  и увеличивая тем самым координацию ниобия [13–15]. При повышении температуры происходит обратимый переход в тетрагональную фазу. Данный переход изучали методами возмущенных угловых корреляций [16], рентгеновской дифракции [5, 17], дилатометрии [8, 9, 18] и с помощью диэлектрических измерений [5, 17]. При этом разброс полученных значений температуры фазового перехода составляет от 953 до 1007 К. Какие-либо калориметрические исследования ортониобата неодима ранее не проводились.

Настоящая работа посвящена изучению теплоемкости поликристаллического ортониобата неодима калориметрическими методами в широком температурном диапазоне, выявлению ано-

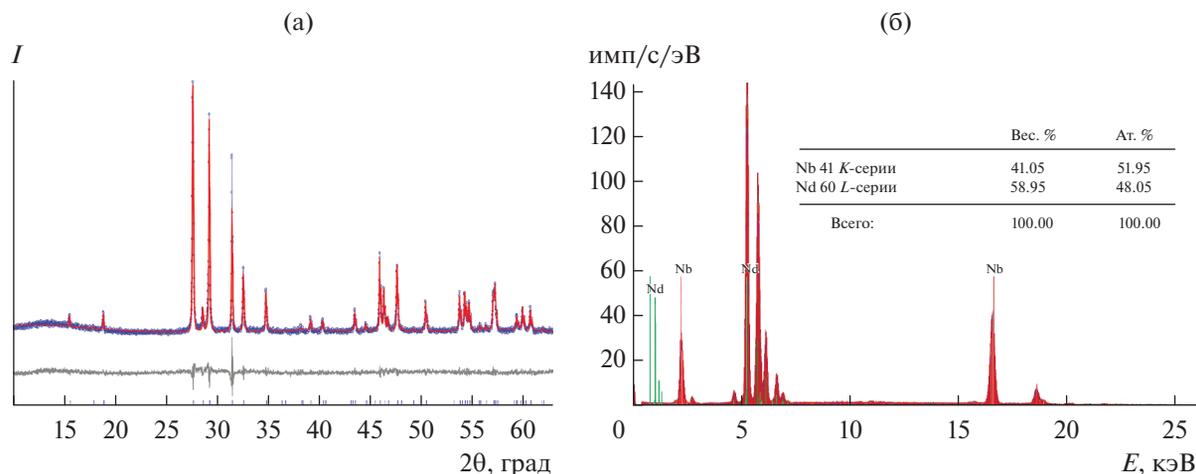


Рис. 1. Результаты рентгеновской дифракции (а) и рентгенофлуоресцентного анализа (б) синтезированного  $\text{NdNbO}_4$ .

мальных вкладов в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$ , исследованию фазового перехода из моноклинной в тетрагональную фазу, а также расчету стандартных термодинамических функций в интервале 0–1400 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Орthonиобат неодима синтезировали твердофазным методом. В качестве исходных реагентов использовали предварительно прокаленный при температуре 1000°C оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (чистота 99.9%) и оксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%). Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали и отжигали при температуре 1400°C в течение 15 ч с двумя промежуточными перетираниями.

Фазовый состав синтезированного образца контролировали методом рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$ . Индексирование рентгенограммы и расчет кристаллографических параметров осуществляли методом полнопрофильного анализа с помощью программы Bruker TOPAS 4. Полученные рентгенографические данные свидетельствуют о фазовой чистоте орthonиобата неодима и кристаллизации его в моноклинной структуре фергюсонита (пр. гр.  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ). Рассчитанные параметры элементарной ячейки при комнатной температуре ( $a = 5.466(5)$ ,  $b = 11.282(9)$ ,  $c = 5.147(3)$  Å,  $\beta = 94.50(5)^\circ$ ,  $V = 316.4(2)$  Å<sup>3</sup>) хорошо согласуются с литературными данными [15, 19].

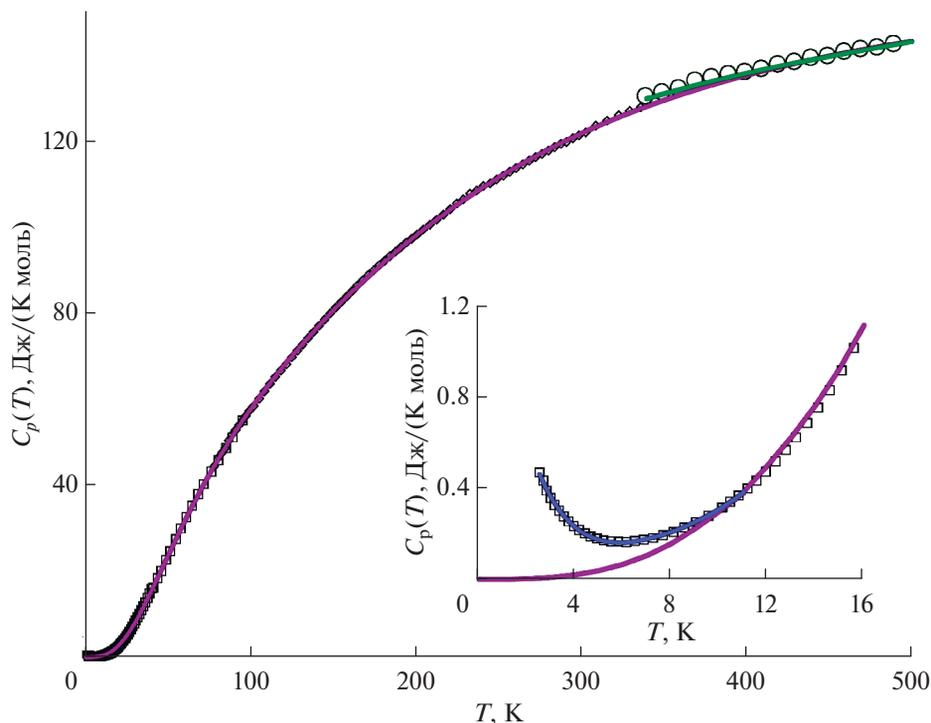
Контроль химического состава проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью спектрометра Bruker M4 TORNADO.

Результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа представлены на рис. 1.

Теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  в интервале температур 2–95 К измеряли методом релаксационной калориметрии с помощью многофункциональной установки PPMS-9 (Quantum Design). Для проведения эксперимента предварительно спрессованный в таблетку образец закрепляли на датчике с помощью криогенной высоковакуумной смазки Arizeon N. По данным предварительной калибровки, погрешность измерений теплоемкости в изучаемом диапазоне составляла  $\pm 2\%$ .

Измерение теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале 78–336 К проводили с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра БКТ-3 с использованием азота в качестве криогенной жидкости. Методика измерений подробно описана в работе [20]. Погрешность измерений теплоемкости в изучаемом температурном интервале не превышала  $\pm 0.2\%$ .

Для изучения фазового перехода и измерения теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в области высоких температур (340–1370 К) использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter®. Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой в режиме нагрева и охлаждения со скоростью 20 град/мин в атмосфере газообразного аргона (чистотой 99.9995%). В качестве стандартного образца сравнения использовали синтетический сапфир ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Особое внимание было уделено максимальному повышению чувствительности сигналов при измерении теплового потока. Для этого перед каждым экспериментом проводили несколько циклов откачка–заполнение инертным газом и строго контролировали положение тигля на держателе образца.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 0–500 К: символами показаны экспериментальные значения, полученные методами релаксационной (квадраты) и адиабатической (ромбы) калориметрии, ДСК (круги); линиями — сглаженные значения  $C_p^o(T)$ , рассчитанные по уравнениям (1) и (2). На вставке выделена область низкотемпературной аномалии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

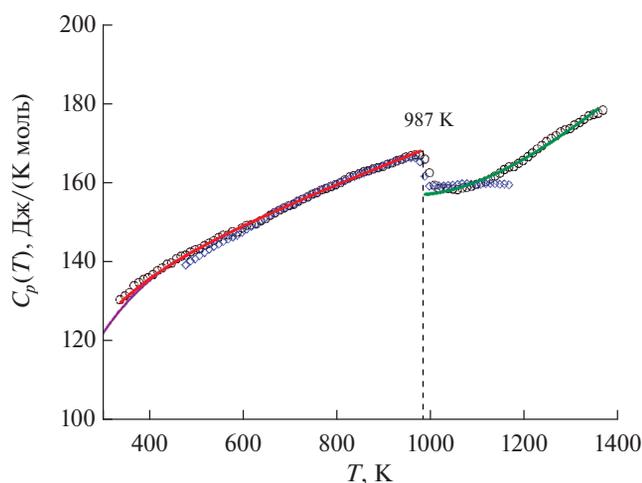
Температурная зависимость теплоемкости ортониобата неодима в области 0–500 К представлена на рис. 2. Размер символов визуализирует величину погрешности измерения теплоемкости каждым из трех методов. Совпадение экспериментальных значений теплоемкости  $C_p(T)$ , полученных двумя различными методами в температурном интервале 78–95 К, свидетельствует о высокой надежности полученных данных.

Ниже ~10 К наблюдается аномальное увеличение теплоемкости при понижении температуры (вставка на рис. 2), что говорит о наличии фазового перехода в низкотемпературной области. Данный переход имеет магнитную природу и связан с изменением энергетического состояния иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Сведения о магнитном поведении ортониобата неодима в низкотемпературной области весьма противоречивы. Авторы [21] сообщили о существовании антиферромагнитного упорядочения у поликристаллического  $\text{NdNbO}_4$  при температуре ~25 К. В то же время в работе [22] при изучении магнитной восприимчивости небольших кристаллов ортониобата неодима отмечено, что в интервале 1–4.2 К они остаются парамагнитными. Позднее в [23] обнаружена аномальная анизотропия парамагнитного поведения  $\text{NdNbO}_4$

ниже 100 К и отмечено отсутствие какого-либо магнитного превращения выше 4.2 К. Полученные нами данные о теплоемкости ортониобата неодима подтверждают выводы, сделанные в работах [22, 23]. Нисходящая ветвь низкотемпературной магнитной аномалии, наблюдаемая на зависимости  $C_p(T)$ , свидетельствует о наличии температуры Нееля, которая находится за пределами наших измерений. Все это указывает на то, что для ортониобата неодима  $T_N < 2$  К.

Выше 10 К теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до структурного перехода в шеелитную фазу. В области фазового перехода на температурной зависимости теплоемкости видна четко выраженная ступенька, которая проявляется как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения (рис. 3).

Как правило, в реальных системах наблюдается увеличение теплоемкости перед температурой фазового перехода, и зависимость  $C_p(T)$  напоминает греческую букву  $\lambda$ . Однако для ортониобатов РЗЭ поведение теплоемкости в области фазового превращения соответствует феноменологической теории Ландау, т.е. при переходе из упорядоченной в неупорядоченную фазу происходит скачкообразное понижение теплоемкости [24–27]. Следует также отметить, что значения теплоемкости, полу-



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 300–1400 К: символами показаны экспериментальные значения, полученные методом ДСК в режиме нагревания (круги) и охлаждения (ромбы); линиями обозначены сглаженные значения  $C_p^\circ(T)$ , рассчитанные по уравнению (2), и зависимость  $C_p^\circ(T)$ , полученная экстраполяцией уравнения (1).

ченные в режиме нагрева и охлаждения, отличаются менее чем на 1%, что значительно ниже погрешности эксперимента. Вид температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  и отсутствие гистерезиса в момент фазового перехода говорят в пользу того, что при температуре 987 К в ортониобате неодима происходит фазовый переход второго рода. Данный вывод вступает в противоречие с результатами структурных исследований перехода фергусонит–шеелит некоторых ниобатов  $\text{LnNbO}_4$ . В ряде публикаций сообщается об обнаружении небольшой двухфазной области [13,

**Таблица 1.** Параметры уравнения (1) для расчета теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале 10–400 К

Параметр	Значение
$a_1$ , 1/моль	0.84833
$a_2$ , 1/моль	0.77833
$a_3$ , 1/моль	0.84833
$a_4$ , 1/моль	0.250
$\theta_1$ , К	396
$\theta_2$ , К	230
$\theta_3$ , К	824
$\theta_E$ , К	1026
$\sigma^2$ , Дж <sup>2</sup> /(К <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> )	0.0457

14, 28], которой не должно быть при непрерывных переходах второго рода. Возможной причиной такого несоответствия является доменная структура ортониобатов РЗЭ. Исследования методом рентгеновской дифракции фиксируют структурные изменения ближнего порядка, которые могут различаться для отдельных доменов, в то время как теплоемкость вещества является макросвойством и отражает изменения, происходящие по всему объему вещества.

#### Математическая обработка экспериментальных данных

Теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  в области низкотемпературной аномалии удовлетворительно описывается полиномиальной функцией:

$$C_p(T) = 1.5385471 - 0.693570T + 0.1315062T^2 - 0.0120076T^3 + 5.5216 \times 10^{-4}T^4 - 9.537 \times 10^{-6}T^5.$$

Экспериментальные значения теплоемкости в интервале 10–336 К, полученные двумя разными методами, были сглажены совместно. В качестве аппроксимирующей функции использовали уравнение, которое учитывает вклад акустических и оптических мод в теплоемкость вещества и не дает осцилляций при экстраполяции:

$$C_p^\circ(T) = n \left[ \left( \frac{1}{3} \right) \sum_{j=1}^3 a_j D_j \left( \frac{\theta_j}{T} \right) + a_4 E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $E$  – функции Дебая и Энштейна соответственно;  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_E$  – характеристические температуры;  $a_1, a_2, a_3, a_4$  – линейные коэффициенты;  $n$  – число атомов в молекуле (для  $\text{NdNbO}_4$   $n = 6$ ). В качестве начального приближения при расчете линейных коэффициентов задавалось условие  $(a_1 + a_2 + a_3)/3 + a_4 = 1$ . Процедура расчета подробно описана в работе [29]. Вычисленные значения параметров приведены в табл. 1.

Экспериментальные значения теплоемкости, полученные методом ДСК, были разделены на два температурных интервала (до фазового перехода и после), и каждый участок был сглажен отдельно с помощью уравнения Майера–Келли:

$$C_p^\circ(T) = a + bT + cT^{-2}. \quad (2)$$

Ввиду отсутствия температурного интервала перекрытия экспериментальных значений теплоемкости, полученных методами адиабатической калориметрии и ДСК, для получения корректных термодинамических данных необходимо провести дополнительное согласование двух ветвей теплоемкости. Поэтому до фазового перехода сглаживание проводили на участке 300–970 К, частично включив в него низкотемпературные данные. Поскольку точность определения теплоемкости методом адиабатической калориметрии значительно превышает точность ДСК, также

**Таблица 2.** Параметры уравнения (2) для расчета теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 400–1400 К

Параметр	400–987 К	987–1400 К
$a$ , Дж/(К моль)	126.49753	–48.77156
$b$ , Дж/(К <sup>2</sup> моль)	0.04401	0.141994
$c$ , Дж К/моль	–1341137	64128825
$R^2$	0.9976	0.9915

была проведена экстраполяция низкотемпературной зависимости  $C_p(T)$  в область высоких температур с помощью уравнения (1). Обе полученные зависимости показаны на рис. 2 и 3. Расхождение между ними, составляющее 2.6% при 340 К, уменьшается до нуля при 400 К.

Коэффициенты уравнения (2) представлены в табл. 2 для обоих температурных интервалов.

На основе сглаженных значений теплоемкости были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций  $\text{NdNbO}_4$ : энтропии  $S^\circ(T)$ , изменения энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T)$  (табл. 3). Вклад низкотемпературного магнитного превращения в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  не учитывался в расчете стандартных термодинамических функций. В интервале 0–11 К значения  $C_p(T)$  рассчитывали путем экстраполяции уравнения (1) к 0 К. Расчет термодинамических функций после фазового перехода проводили с учетом того, что данный переход является непрерывным и изменение энтальпии и энтропии происходит в точке.

### Аномалия Шоттки

Парамагнитный ортониобат неодима имеет дополнительный вклад в теплоемкость, вызванный расщеплением штарковских электронных уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  под действием кристаллического поля. Данный вклад (аномалия Шоттки) можно оценить вычитанием теплоемкости кристаллической решетки из суммарной теплоемкости вещества [30]. Решеточная теплоемкость была рассчитана на основе теплоемкостей диамагнитного ортониобата лантана [24], не имеющего аномалии Шоттки, и изоструктурного ортониобата гадолиния [25], у которого расщепление электронных уровней происходит при очень низких частотах и вклад аномалии Шоттки реализуется при температурах ниже 20 К. Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  представлен на рис. 4. Для сравнения там же приведены температурные зависимости избыточного вклада в теплоемкость, рассчитанные из спектральных характеристик монокристаллов ниобата [31] и танталата [1] гадолиния, допированных неодимом. Из графиков видно, что при расчете энергии штарковских уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  из спектральных данных большую роль играет материал матрицы. Несмотря на изоструктурность  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{GdTaO}_4$ , воздействие кристаллического поля на заселение  $f$ -электронных уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  оказывается различным. Поскольку любые низкотемпературные вклады в теплоемкость оказывают существенное влияние на абсолютную энтропию вещества, была оценена величина избыточной энтропии, связанной с аномальным вкладом Шоттки в теплоемкость ортониобата неодима, которая при 298.15 К составила 9.4 Дж/(К моль).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована теплоемкость поликристаллического ортониобата неодима  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале от 2 до 1370 К. Ниже 10 К зафиксирована нисходящая ветвь магнитного перехода с  $T_N < 2$  К. Структурный фазовый переход фергюсонит–шеелит в ортониобате неодима изучен методом ДСК в режиме нагрева и охлаждения. Скачкообразное изменение теплоемкости и отсутствие гистерезиса зависимости  $C_p^\circ(T)$  позволяют отнести данное превращение к фазовым переходам второго рода. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в общую теплоемкость ортониобата неодима. По температурной зависимости теплоемкости  $C_p^\circ(T)$  рассчитаны стандартные термодинамические функции  $\text{NdNbO}_4$  во всем изучаемом диапазоне. Полученные значения могут быть использованы при моделировании новых материалов на основе ортониобата неодима.

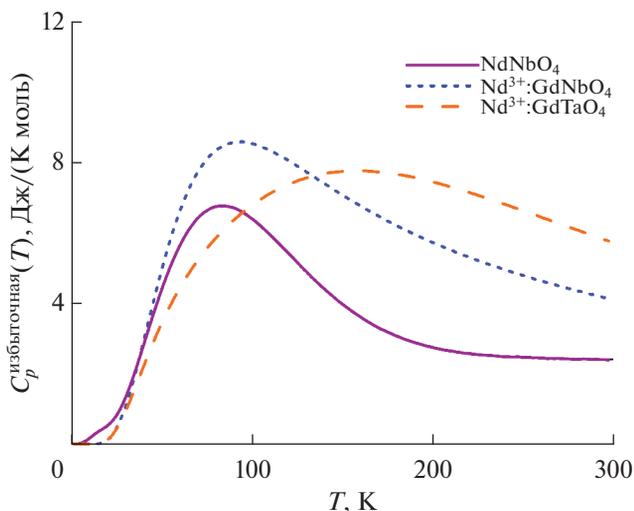
**Рис. 4.** Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$ .

Таблица 3. Температурные зависимости термодинамических функций NdNbO<sub>4</sub>

$T, K$	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T)^*,$ Дж/(К моль)
2	0.002462**	0.000872	0.001462	0.000141
4	0.01969	0.00672	0.02085	0.00151
6	0.06646	0.02241	0.10238	0.00535
8	0.1575	0.0529	0.3199	0.0129
10	0.3078	0.1031	0.7771	0.0253
12	0.5022	0.1779	1.607	0.0440
14	0.7676	0.2826	2.976	0.0700
16	1.118	0.421	5.068	0.105
18	1.593	0.599	8.101	0.149
20	2.218	0.821	12.32	0.205
25	4.449	1.587	29.70	0.399
30	7.498	2.680	59.91	0.683
35	11.04	4.10	106.2	1.07
40	14.89	5.82	170.9	1.55
45	18.91	7.81	255.4	2.13
50	23.00	10.01	360.1	2.81
55	27.05	12.39	485.3	3.57
60	31.00	14.92	630.4	4.41
65	34.83	17.55	795.1	5.32
70	38.50	20.27	978.5	6.29
75	42.01	23.04	1180	7.31
80	45.37	25.86	1398	8.38
85	48.57	28.71	1633	9.50
90	51.62	31.57	1884	10.64
95	54.54	34.44	2149	11.82
100	57.33	37.31	2429	13.02
110	62.58	43.03	3029	15.49
120	67.46	48.68	3679	18.02
130	72.02	54.26	4377	20.60
140	76.31	59.76	5119	23.20
150	80.38	65.17	5902	25.82
160	84.23	70.48	6726	28.44
170	87.90	75.69	7587	31.07
180	91.40	80.82	8483	33.69
190	94.72	85.85	9414	36.30
200	97.88	90.79	10377	38.90
210	100.9	95.64	11371	41.49
220	103.7	100.4	12394	44.06
230	106.4	105.1	13445	46.61
240	109.0	109.7	14523	49.14
250	111.4	114.2	15625	51.65
260	113.7	118.6	16750	54.14
270	115.9	122.9	17898	56.61
280	117.9	127.1	19068	59.05

Таблица 3. Окончание

$T, K$	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T)^*,$ Дж/(К моль)
290	119.9	131.3	20257	61.47
298.15	121.4	134.7	21240	63.43
300	121.7	135.4	21465	63.87
350	129.4	154.8	27753	75.50
400	135.3	172.5	34378	86.53
450	139.7	188.7	41259	96.99
500	143.2	203.6	48336	106.9
550	146.3	217.4	55572	116.3
600	149.2	230.2	62959	125.3
650	151.9	242.3	70487	133.8
700	154.6	253.6	78150	142.0
750	157.1	264.4	85942	149.8
800	159.6	274.6	93861	157.3
850	162.0	284.4	101903	164.5
900	164.5	293.7	110065	171.4
950	166.8	302.6	118347	178.1
987	168.6	309.1	124552	182.9
987	157.2	309.1	124552	182.9
1000	157.4	311.1	126596	184.5
1050	158.5	318.8	134489	190.7
1100	160.4	326.2	142458	196.7
1150	163.0	333.4	150542	202.5
1200	166.2	340.4	158769	208.1
1250	169.8	347.3	167165	213.5
1300	173.8	354.0	175752	218.8
1350	178.1	360.6	184547	223.9
1400	182.7	367.2	193567	228.9

\*  $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - \{[H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T\}$ .

\*\* Курсивом представлены значения термодинамических функций в области низкотемпературной аномалии, рассчитанные по уравнению (1).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00343) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dou R., Zhang Q., Gao J. et al. // Crystals. 2018. V. 8. P. 55. <https://doi.org/10.3390/cryst8020055>*
- Hirano M., Dozono H. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3389. <https://doi.org/10.1111/jace.12595>*
- Dymshits O.S., Alekseeva I.P., Zhilin A.A. et al. // J. Lumin. 2015. V. 160. P. 337. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.040>*
- Haugrud R., Norby T. et al. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 193. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>*
- Kim D.-W., Kwon D.-K., Yoon S.H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3861. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x>*
- Yang H., Zhang S., Yang H. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 3620. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.022>*

7. Pang L.-X., Zhou D. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2278.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16290>
8. Wu F., Wu P., Zhou Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 4. P. jace.16926.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16926>
9. Zhang P., Feng Y., Li Y. et al. // Scripta Materialia. 2020. V. 180. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.026>
10. Song Z., Zhang P., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 546.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.023>
11. Zhao Y., Zhang P. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 1935.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.136>
12. Peng Y., Xia W.S., Yi C.J. et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 785.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02586-1>
13. Arulnesan S.W., Kayser P., Kimpton J.A. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06>
14. Sarin P., Hughes R.W., Lowry D.R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3307.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13095>
15. Tsunekawa S., Kamiyama T., Sasaki K. et al. // Acta Crystallogr., Sect. A (Foundations of Crystallography). 1993. V. 49. P. 595.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767392013035>
16. Catchen G.L., Williams I.D., Spaar D.M. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 1138.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1138>
17. Kukueva L.L., Ivanova L.A., Venevtsev Yu.N. // Ferroelectrics. 1984. V. 55. P. 129.  
<https://doi.org/10.1080/00150198408015351>
18. Omori M., Kobayashi Y., Hirai T. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 719.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004761418633>
19. Database ICDD PDF-2 # 01-085-1110
20. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102. [Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
21. Wang F.F.Y., Gravel R.L. // Phys. Status Solidi. 1965. V. 609. P. 609.
22. Cashion J.D., Cooke A.H.H., Leask M.J.M. et al. // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. P. 402.  
<https://doi.org/10.1007/BF00550984>
23. Yamauchi H., Tsunekawa S., Tomiyoshi S. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. V. 59. P. 2602.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2602>
24. Nikiforova G., Khoroshilov A., Tyurin A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 44.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>
25. Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 660.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>
26. Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., Рюмин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 643. [Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Ryumin M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 688.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050186>  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20050189>
27. Никифорова Г.Е., Хорoshiлов А.В., Гавричев К.С. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1019. [Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 964.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090085>  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090082>
28. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 187. P. 27.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.025>
29. Гуревич В.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С. и др. // Геохимия. 1999. № 4. С. 423. [Gurevich V.M., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Geochem. Int. 1999. V. 37. P. 367.]
30. Westrum E.F. // J. Therm. Analys. 1985. V. 30. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1007/BF01914288>
31. Ding S., Zhang Q., Gao J. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 64. P. 474.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.021>

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.161

### ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ ДИФТОРИДА СВИНЦА С ТРИФТОРИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1</sup>

© 2021 г. П. П. Федоров\*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва 119991 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

Методами рентгенофазового анализа отожженных во фторирующей атмосфере и закаленных образцов и дифференциального термического анализа в инертной атмосфере с использованием открытых тонкостенных графитовых тиглей исследованы фазовые равновесия в системах  $PbF_2-RF_3$  ( $R = La-Nd, Sm, Gd-Lu, Y, Sc$ ). Выявлены области устойчивости твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  со структурой флюорита,  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  со структурой тисонита  $LaF_3$ , а также упорядоченных фаз идеализированного состава  $Pb_4R_3F_{17}$  с тригональным искажением кубической элементарной ячейки. Рассмотрено изменение топологии систем при изменении ионного радиуса редкоземельных элементов.

**Ключевые слова:** фторид свинца, фториды редкоземельных элементов, фазовые диаграммы, термография, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, гетеровалентный изоморфизм

DOI: 10.31857/S0044457X21020070

#### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются основой для разработки технологических процессов, в том числе получения функциональных материалов. Фазовые диаграммы фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) с фторидами лития и натрия были изучены американскими исследователями в ходе выполнения атомного проекта [1–5]. К сожалению, при этом не удалось полностью предотвратить пирогидролитиз фторидов РЗЭ [6–8], а полученные результаты были представлены несколько схематично. Гидролиз фторидов также не принимался во внимание в работах Г.А. Бухаловой по исследованию фазовых диаграмм фторидных систем [4, 9]. Большой массив фазовых диаграмм систем фторидов РЗЭ с фторидами щелочноземельных металлов  $MF_2-RF_3$ , где  $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ , был изучен в Институте кристаллографии РАН в 70-х гг. XX в. в ходе работ по лазерной программе – поиску и выращиванию монокристаллов активных лазерных сред [6, 8, 10–15]. Кроме того, были скорректированы данные Тома и др. по системам  $LiF-RF_3$  и  $NaF-RF_3$  [16].

Фазовые диаграммы систем с участием трифторидов РЗЭ представляют интерес и с теоретической точки зрения, так как при постепенном

изменении свойств редкоземельного катиона и соответствующего соединения в результате лантаноидного сжатия фазовые диаграммы демонстрируют постепенное изменение метрики фазовой диаграммы, приводящее к качественным перестройкам топологии – бифуркациям фазовых диаграмм [17, 18]. Фазы переменного состава, образующиеся в системах  $MF_2-RF_3$ , а именно  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  со структурой флюорита и  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  со структурой тисонита  $LaF_3$ , представляют собой классические объекты так называемой “сильной нестехиометрии” – гетеровалентного изоморфизма с переменным числом ионов в элементарной ячейке [19, 20]. Это объекты с огромной концентрацией структурных дефектов, приводящих к кластерообразованию, упорядочению, резкому изменению физических свойств с концентрацией, стабилизации высокотемпературных модификаций и т.д.

Фторид свинца имеет ряд особенностей, которые затрудняют работу с ним, а именно: малую химическую устойчивость, легкое восстановление до металла, легкий пирогидролитиз, высокую летучесть, токсичность [21]. Фторид свинца диморфен. Высокотемпературная модификация со структурой флюорита является аналогом фторидов стронция и бария (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), но отличается низкой температурой плавления. Кроме того, у фторида свинца имеется низкотемпературная

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020070.

ромбическая модификация со структурой котунита (пр. гр. *Pnma*). Аналогичные модификации для фторидов щелочноземельных металлов стабильны только при повышенном давлении. Монокристаллы  $PbF_2$ , несмотря на сложность их получения, представляют интерес как детекторы черенковского излучения [21, 22].

Системы  $PbF_2-RF_3$  интересны с точки зрения дизайна твердых электролитов с высокой фторидной проводимостью [21, 24–28]. Высокая электропроводность  $PbF_2$  была открыта еще в 1834 г. Фарадеем [23]. Не исчерпан потенциал соответствующих композиций и как материалов фотоники [29–31]. Эти системы важны также для понимания следующих процессов: очистки трифторидов РЗЭ от примеси кислорода с помощью “раскислителя” (oxygen scavenger)  $PbF_2$  [32], выращивания монокристаллов оксидных соединений из флюсов, содержащих фторид свинца [33], а также формирования фторидной стеклокерамики [34].

Проводились отдельные исследования фазообразования в системах из фторидов свинца и РЗЭ [24, 35–40]. Полный ряд фазовых диаграмм систем  $PbF_2-RF_3$  был изучен в работе [41]. Эти данные опубликованы только фрагментарно [6, 20, 21, 34, 41–46].

Цель настоящей работы – полная публикация результатов исследований фазовых равновесий в ряду систем  $PbF_2-RF_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначальное исследование фазовых равновесий в системе  $PbF_2-YF_3$  было проведено во время командировки автора в Лабораторию химии твердого тела Университета Бордо, Франция [42]. Синтез, отжиг и ДТА образцов проводили в герметичных золотых или платиновых трубках, заваренных газовой горелкой в токе инертного газа. В ходе дальнейшей работы для исследования полного ряда фазовых диаграмм систем  $PbF_2-RF_3$  было необходимо найти альтернативу этой дорогостоящей методике.

В качестве исходных веществ использовали порошки фторидов РЗЭ производства Пышминского опытного завода “ГИРЕДМЕТ” или реактивы марки “х. ч.” Новосибирского химического завода, переплавленные во фторирующей атмосфере. Контроль реактивов осуществляли рентгенографически и по температурам фазовых превращений. Температуры плавления и полиморфных превращений соответствовали данным [8]. Использовали фторид скандия производства Опытного завода ФХИ АН УССР (Одесса). Фториды РЗЭ с  $R = La-Nd$  имели структуру типа тисонита  $LaF_3$  (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ), а фториды с  $R = Sm-Lu$ ,

$Y$  – структуру типа  $\beta-YF_3$  (ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma*), фторид скандия – структуру типа  $ReO_3$  (пр. гр. *Pm3m*). Это соответствует морфотропным переходам в ряду трифторидов РЗЭ [47, 48]. Фторид свинца марки “ос. ч.” обезгаживали при  $\sim 200^\circ C$  с форвакуумной откачкой и переплавили в атмосфере гелия марки “в. ч.”. Характеристики фторида свинца отвечали закаленной высокотемпературной модификации, параметр решетки  $PbF_2$   $a = 5.940 \pm 0.003 \text{ \AA}$  и температура плавления  $825^\circ C$  хорошо соответствовали данным [21].

В качестве материала для исследования твердофазных равновесий с успехом использовали медь, что соответствовало опыту, накопленному на химфаке МГУ. Твердофазный синтез образцов проводили по методике, отработанной при изучении систем фторидов РЗЭ с фторидами щелочноземельных элементов [10, 15]. Тщательно перетертые навески запаковывали в тонкостенные металлические капилляры, которые вместе с тefлоновой стружкой помещали в никелевые бомбы, завариваемые аргоно-дуговой плавкой. Продолжительность отжигов при температурах от  $620$  до  $850^\circ C$  составляла от  $240$  до  $7$  ч [49]. Закалку проводили в проточной воде. Границы растворимости твердых растворов определяли рентгенографически по параметрам решетки, постоянным в двухфазных областях фазовых диаграмм.

Серьезной проблемой стал выбор методики термического анализа [50]. Дифференциальный термический анализ проводили в вакуумируемой установке, не имевшей керамических деталей, в атмосфере гелия марки “в. ч.”. Использовали дозатор специальной конструкции, который позволял изменять состав анализируемого вещества без вывода установки из рабочего режима. Температуру измеряли термопарами W5Re–W20Re. Калибровку проводили по реперным веществам, указанным в табл. S1. Точность измерения температуры составляла  $\pm 3^\circ C$ . Температуры фазовых превращений фиксировали по началам термических эффектов. Координаты солидуса и ликвидуса определяли по кривым нагревания и охлаждения соответственно [51].

Первоначально для ДТА использовали открытые платиновые тигли. Однако оказалось, что расплавы, содержащие фторид свинца, взаимодействуют с платиной. Небольшая потеря фтора при термической диссоциации  $PbF_2$  приводит к образованию металлического свинца, который растворяется в платине. При этом на термограммах появляются паразитные эффекты около  $900^\circ C$ , соответствующие фазовым превращениям в системе  $Pb-Pt$  [52]. В работе [44] эти эффекты были ошибочно отнесены к системе  $PbF_2-NdF_3$ . После ряда опытов в качестве материалов тиглей для ДТА был выбран плотный графит марки Tesla

(ЧССР). Тонкостенные (<0.5 мм) тигли вытачивали на токарном станке. Графитовые тигли не смачивались фторидными расплавами и не теряли механических свойств после многократного использования. Методика была проверена при изучении фазовых диаграмм систем  $\text{PbF}_2$  с фторидами лития и натрия [53].

Расплавы систем  $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$  в графитовых тиглях не переохлаждаются. Образцы твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  после ДТА во многих случаях были получены в виде прозрачных капелек без признаков второй фазы. Однако высокое давление паров фторида свинца приводит к существенным потерям массы при нагреве выше  $800^\circ\text{C}$ , в связи с этим проводили коррекцию химического состава после ДТА в предположении, что испаряется только фторид свинца. Результаты проведенного химического анализа подтверждают это предположение (табл. S2).

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа на дифрактометре AFV-202E, Toshiba ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Микрофотографии некоторых сплавов, полученных методом растровой электронной микроскопии, представлены в работе [45].

На рис. 1 для сравнения приведены результаты исследования системы  $\text{PbF}_2\text{--YF}_3$  с использованием различных экспериментальных методик. Совпадение следует признать хорошим.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фазовые диаграммы представлены на рис. 2, 3. Координаты неинвариантных точек даны в табл. 1 и графически – на рис. 4–6. Данные термического анализа табулированы в дополнительных материалах (табл. S3–S15).

Высокая летучесть фторида свинца не позволила в большинстве случаев экспериментально исследовать кривые ликвидуса фторидов РЗЭ. Более того, тугоплавкие перитектические равновесия в системах из фторидов РЗЭ цериевой группы также изучены неполно. Тем не менее закономерное изменение координат неинвариантных точек в ряду РЗЭ позволило построить экстраполяцией фазовые диаграммы систем для фторидов Рm и Eu.

Твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита образуются во всех исследованных системах. Это твердые растворы на основе высокотемпературной модификации  $\text{PbF}_2$ . При уменьшении ионного радиуса в ряду РЗЭ [54] происходит переход от перитектического к эвтектическому характеру плавления твердых растворов. Переход осуществляется через образование максимумов на кривых плавления твердых растворов ( $\text{R} = \text{Tb--Lu, Y}$ ). Это соответствует бифуркации фазовой диаграммы типа  $\text{B}_1\text{II}$  согласно классификации, представ-

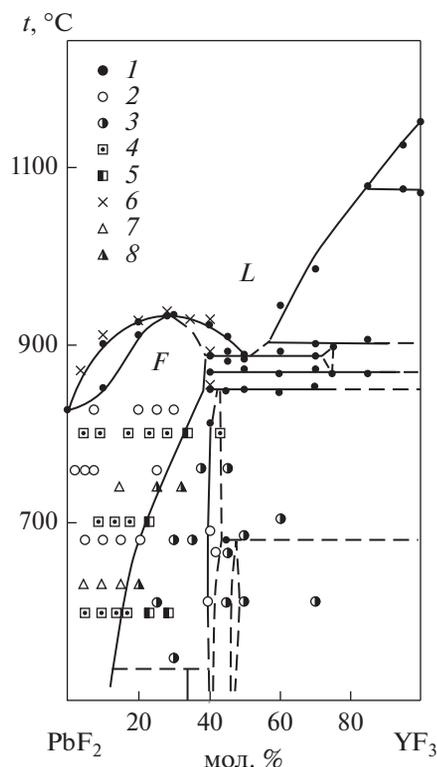


Рис. 1. Сравнение результатов различных методик при изучении фазовых равновесий в системе  $\text{PbF}_2\text{--YF}_3$ . 1 – ДТА [42]; 2, 3 – соответственно однофазные и двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов из работы [42]; 4, 5 – соответственно однофазные и двухфазные образцы по данным [37]; 6, 7, 8 – результаты ДТА, однофазные и двухфазные образцы по данным настоящей работы.

ленной в [18]. Фазовые равновесия в системе  $\text{PbF}_2\text{--GdF}_3$  с точностью эксперимента соответствуют переходному случаю – совпадению в одной точке координат предельных эвтектической и перитектической точек, а также точки максимума на кривых плавления (рис. 5).

Система  $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$  простого эвтектического типа с небольшой областью твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ , который характеризуется очень высокой фтор-ионной проводимостью [27, 45], без максимума на кривых плавления.

Параметры решетки флюоритовых твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  линейно меняются с концентрацией [46] и описываются общим выражением:  $a = 5.940 + kx$  (Å). Значения коэффициентов  $k$  приведены в табл. 1.

Упорядоченные флюоритоподобные фазы с идеализированной формулой  $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$  выявлены нами в системах с  $\text{R} = \text{Sm--Lu, Y}$ . Эти фазы имеют небольшую область гомогенности. Термическая устойчивость их повышается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ, и они выходят на равнове-

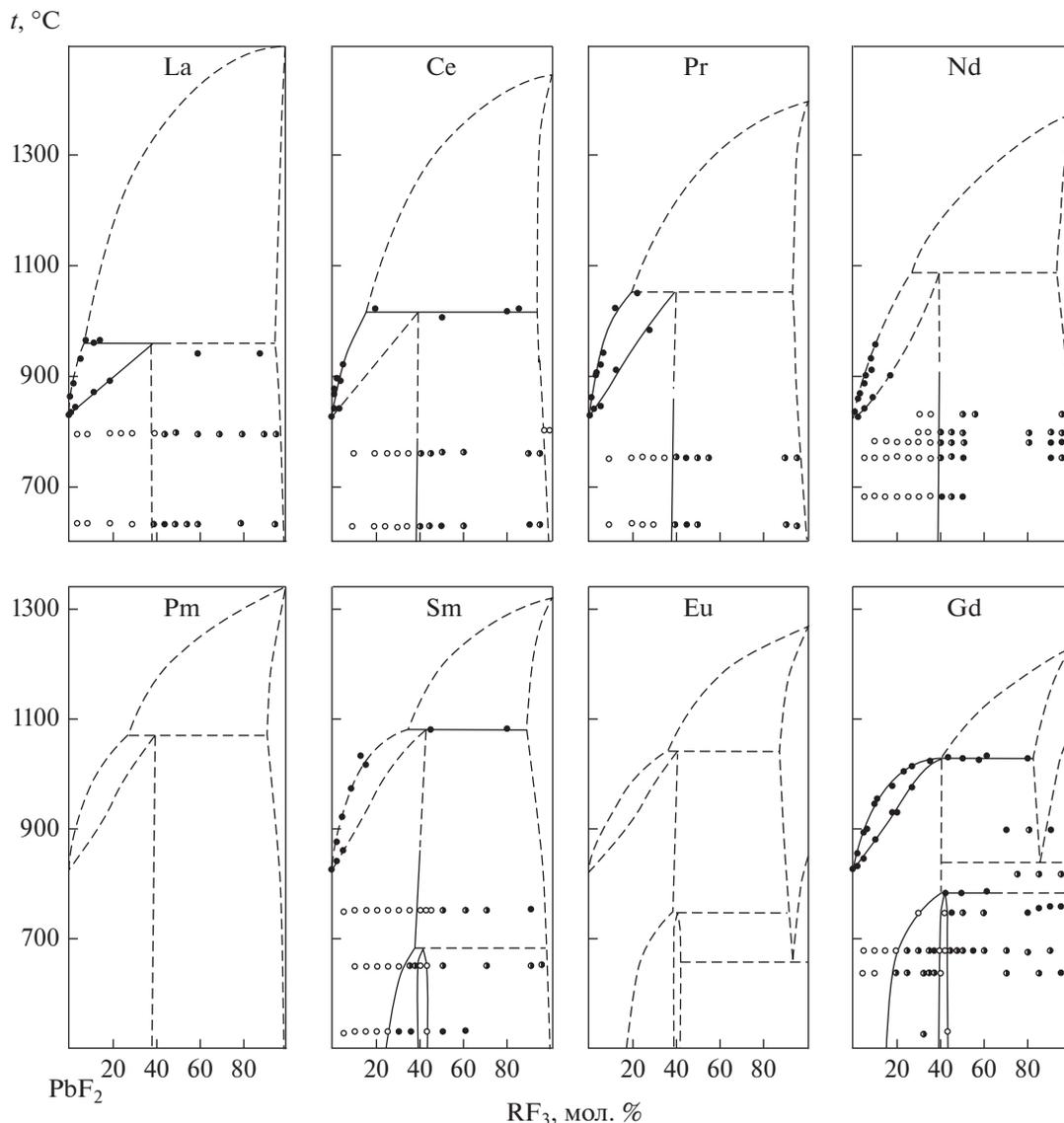


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем  $PbF_2-RF_3$ ,  $R = La-Gd$ . Точки – данные ДТА, белые кружки – однофазные образцы, полчерные кружки – двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов.

сие с расплавом в конце ряда РЗЭ. Для РЗЭ цериевой группы ( $R = La-Nd$ ) образование соответствующих фаз не зафиксировано [17]. Эти фазы изоструктурны соответствующим бариевым соединениям, в том числе  $Ba_4Vi_3F_{17}$  [6, 15, 40, 55, 56] (тригональное искажение кубической флюоритовой элементарной ячейки, параметры решетки  $a \approx 0.5\sqrt{14}a_0$ ,  $c \approx 2\sqrt{3}a_0$ , где  $a_0$  – параметр флюоритовой субъячейки, что соответствует фазам типа  $Rh\alpha$  по классификации [57]). Параметры решетки наиболее корректно определены Грейсом и др. [39]. У французских исследователей присутствует путаница в индексах сверхструктурных отражений на рентгенограммах [37]. Примесь кислорода в соответствующей иттриевой фазе зафиксирована в структурной работе [38].

Образование упорядоченных фаз  $Pb_4R_3F_{17}$  приводит к уменьшению области концентрационной устойчивости неупорядоченных твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  и резкой температурной зависимости их предельных концентраций. Это полностью соответствует правилу Юм-Розери [58].

Процесс упорядочения твердых растворов в этих системах не ограничивается образованием фаз типа  $Pb_4R_3F_{17}$ . Отмечено формирование фаз с тетрагональным искажением флюоритовой субъячейки, состав которых соответствует формулам  $Pb_2YF_7$  [37] и примерно  $PbRF_5$  [42, 40]. Эти низкотемпературные фазы, появляющиеся при термической обработке оксофторидных стеклокерамик [30], требуют дальнейшего изучения.

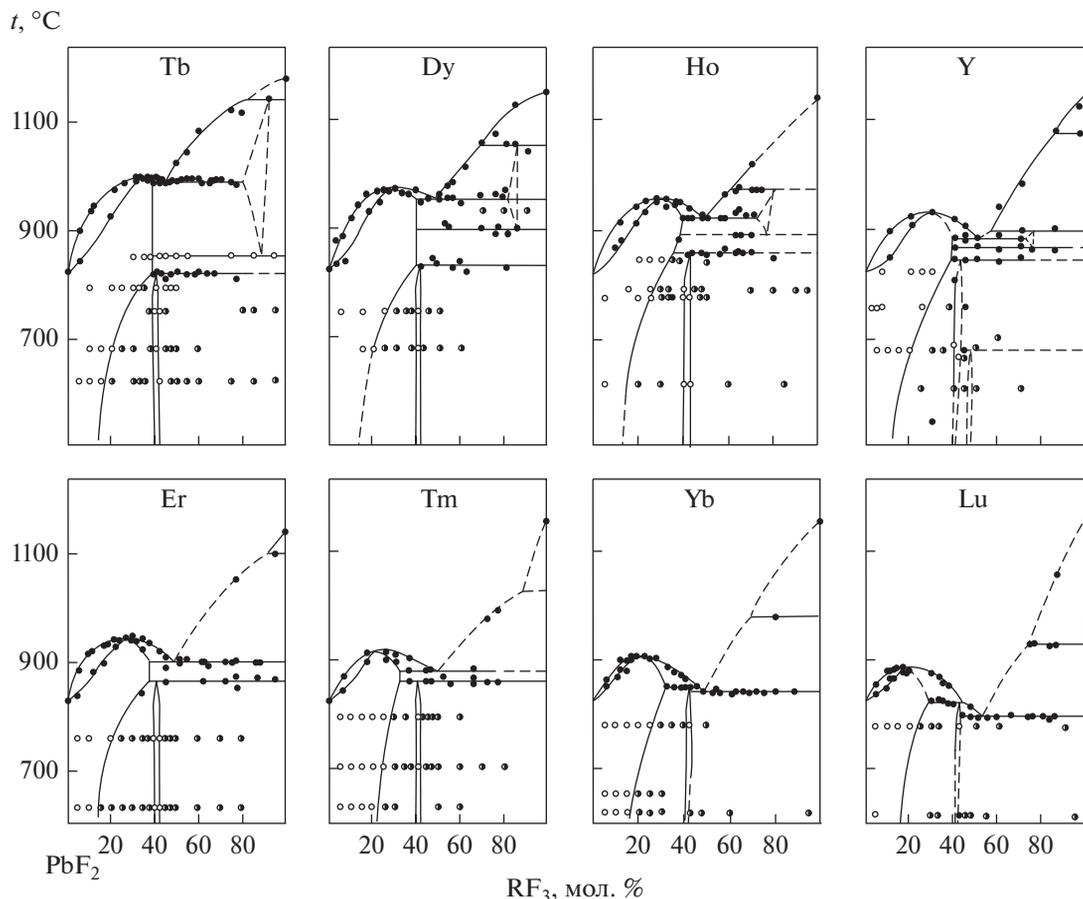


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем  $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$ ,  $R = \text{Tb--Lu}$ ,  $\text{Y}$ . Обозначения см. на рис. 2.

Таблица 1. Координаты невариантных точек в системах  $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$ . Концентрация  $\text{RF}_3$  –  $C$ , мол. %, температура –  $t$ , °C

R	Максимум на ликвидусе		Предельная растворимость $\text{RF}_3$ в $\text{PbF}_2$	Эвтектика		Перитектика		Разложение $\text{Pb}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$	Устойчивость тисонитовых фаз		Параметры решетки, угловой коэффициент
	$C \pm 2\%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C$	$C \pm 2\%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C \pm 2\%$	$t, ^\circ\text{C}$	$t \pm 10^\circ\text{C}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$k, \text{Å}/\text{моль}$
La	—	—	$38 \pm 4$	—	—	10	960	—	—	—	+0.0031
Ce	—	—	$38 \pm 4$	—	—	15	1020	—	—	—	-0.0430
Pr	—	—	$38 \pm 4$	—	—	(20)	(1060)	—	—	—	-0.0946
Nd	—	—	$40 \pm 4$	—	—	(25)	(1085)	—	—	—	-0.1412
Pm	—	—	(42)	—	—	(29)	(1085)	—	—	—	—
Sm	—	—	$43 \pm 3$	—	—	33	1080	680	—	—	-0.2179
Eu	—	—	(42)	—	—	(38)	(1060)	—	—	—	—
Gd	42	1033	$42 \pm 2$	42	1033	42	1033	785	840	—	-0.2721
Tb	36	977	$41 \pm 2$	44	991	—	—	819	810	1140	-0.3191
Dy	30	973	$40 \pm 2$	47.5	957	—	—	835	900	1055	-0.3405
Ho	28	960	$39 \pm 2$	50	925	—	—	860	890	976	-0.3914
Er	28	945	$38 \pm 2$	50	900	—	—	865	—	—	-0.4265
Tm	22	920	$34 \pm 2$	48	880	—	—	860	—	—	-0.4521
Yb	22	907	$32 \pm 2$	49	842	—	—	850*	—	—	-0.4464
Lu	16	885	$29 \pm 2$	52.5	807	—	—	825*	—	—	-0.4538
Y	30	933	$39 \pm 2$	51	885	—	—	845	879	900	-0.3918
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Инконгруэнтное плавление.

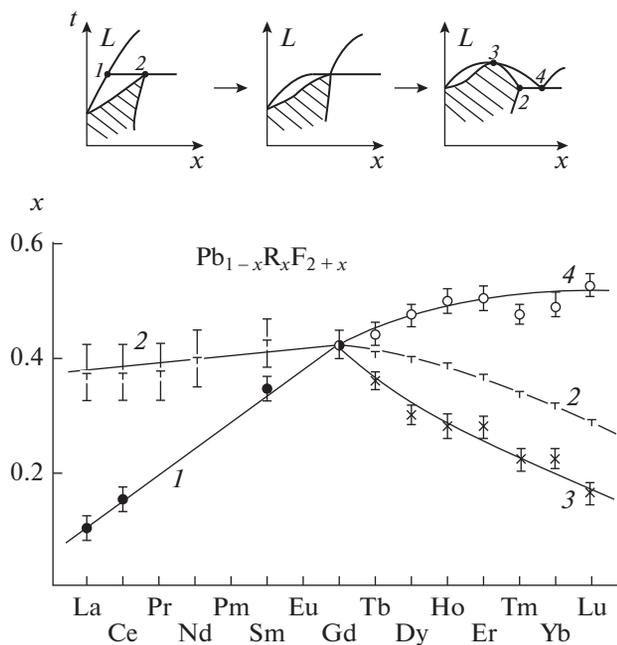


Рис. 4. Изменение составов в системах  $PbF_2-RF_3$  по ряду РЗЭ. 1 – состав перитектики, 2 – максимальная концентрация твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ , 3 – состав максимумов на кривых плавления твердых растворов, 4 – состав эвтектики.

Фазы  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  со структурой  $LaF_3$  (тисонита) представляют собой твердые растворы на основе трифторидов РЗЭ цериевой группы ( $R = La-Nd$ ) или их высокотемпературных модификаций ( $R = Sm-Gd$ ). В работе [59] при выращивании кристаллов определены предельные составы тисонитовых твердых растворов  $Pr_{0.905}Pb_{0.095}F_{2.905}$  и  $Nd_{0.89}Pb_{0.11}F_{2.8}$ . При исчезновении полиморфных модификаций трифторидов РЗЭ такой структуры соответствующие области твердых растворов обособляются от ординат компонентов и соответствующие фазы приобретают характер бертоллидов ( $R = Tb-Ho, Y$ ). Область термической устойчивости этих фаз уменьшается, и они исчезают при дальнейшем уменьшении ионного радиуса РЗЭ катиона. В целом поведение фаз тисонитового типа в этих системах подобно поведению их в системах  $BaF_2-RF_3$  и  $CdF_2-RF_3$  [6].

Твердые растворы фторида свинца в модификациях типа  $\alpha-YF_3$  и  $\beta-YF_3$  не зафиксированы, за исключением  $\alpha-LuF_3$ .

Необходимо отметить хорошее (удовлетворительное) совпадение полученных нами результатов с данными предыдущих исследований: по ширине областей твердых растворов – с работами [24, 35, 37], рентгенографическим характеристикам фаз – с работами [37, 39, 40]. Резкое расхождение с нашими результатами данных [36] по растворимости  $CeF_3$  в  $PbF_2$  связано, по-видимому, с

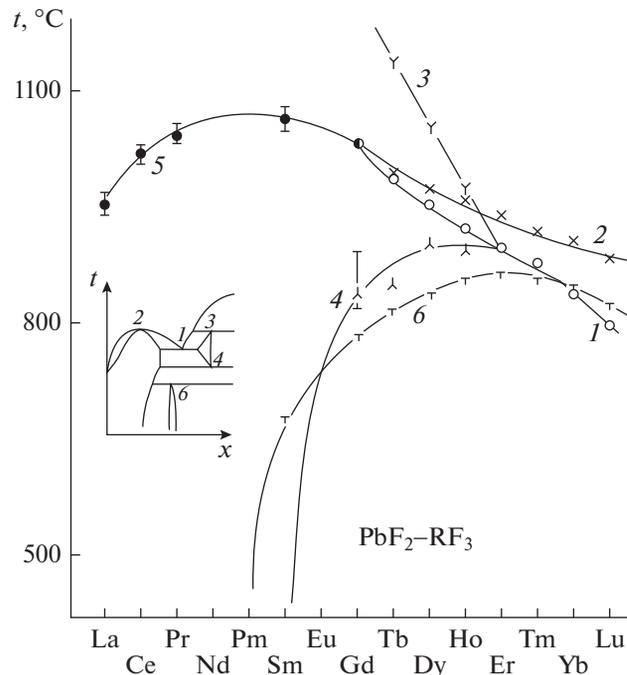


Рис. 5. Изменение температур невариантных равновесий в системах  $PbF_2-RF_3$  по ряду РЗЭ. 1 – эвтектика, 2 – максимумы на кривых плавления твердых растворов, 3 и 4 – верхние и нижние пределы существования фаз со структурой  $LaF_3$  (тисонита), 5 – перитектика, 6 – верхняя граница устойчивости фаз типа  $Pb_4R_3F_{17}$ .

пиролизом образцов в цитируемой работе. Данные о фазообразовании в системе  $PbF_2-EuF_3$  [40] существенно дополняют наше исследование. При этом величины предельной концентрации твердых растворов, полученные в режиме медленного охлаждения [40], не имеют фундаментального значения, так как относятся к неизвестной температуре и не являются характеристикой системы.

Распад твердых растворов с понижением температуры является следствием третьего начала термодинамики [60, 61]. Поскольку в системах  $PbF_2-RF_3$ , где  $R = La-Nd$ , в исследованном интервале предельные концентрации твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  практически не зависят от температуры, а образование упорядоченных фаз в этих системах не зафиксировано, кривые растворимости (сольвуса), по-видимому, должны иметь аномальный вид с точкой перегиба аналогично случаю, реализуемому в системе  $CaF_2-LaF_3$  [62].

Максимумы на кривых плавления твердых растворов характерны для гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке [20]. Они благоприятны для выращивания монокристаллов высокого качества [63], особенно с учетом высоких, сильно отличающихся от единицы коэффициентов распре-

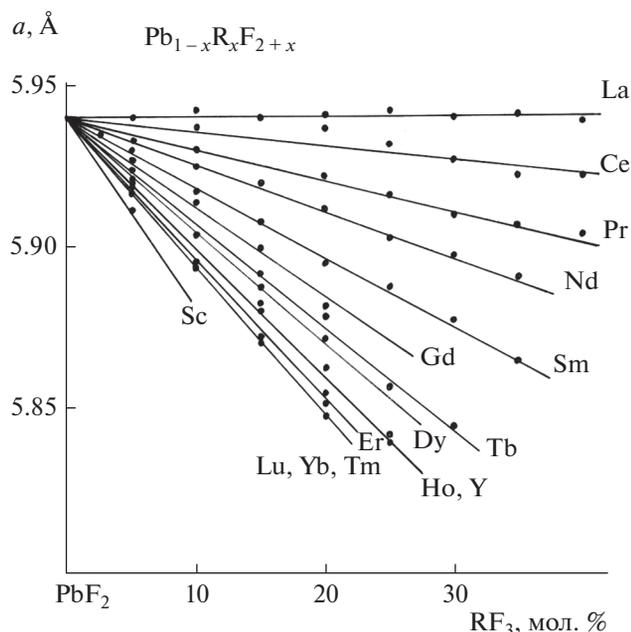


Рис. 6. Параметры решетки твердых растворов  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

деления фторидов РЗЭ при кристаллизации  $PbF_2$  [20]. Однако осложняющим обстоятельством является сильное испарение и, соответственно, дрейф составов кристаллов в процессе выращивания. Закрытые тигли предпочтительнее для выращивания из расплава кристаллов на основе фторида свинца [59].

Поскольку фторид свинца образует твердые растворы во фторидах РЗЭ цериевой группы, использование его как раскислителя при выращивании соответствующих монокристаллов должно приводить к наличию остаточной примеси свинца в выращенных образцах [41].

Ансамбли наночастиц с составами, отвечающими системам  $PbF_2-RF_3$ , синтезированы в виде включений в оксидных матрицах при формировании оптической стеклокерамики [30, 64–73]. Для получения соответствующих порошков перспективен низкотемпературный синтез с использованием нитратных расплавов [74, 75].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор признателен И.П. Зиброву, Е.В. Тарасовой, С.М. Полуниной, L. Rabardel за участие в проведении экспериментов, Г.А. Кочербе за проведение химических анализов, J.-M. Reau, S.F. Matar, P. Hagenmuller и Б.П. Соболеву за обсуждение результатов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Эталонные материалы для калибровки термопар.

Таблица S2. Результаты химического анализа образцов в системе  $PbF_2-DyF_3$  после ДТА.

Таблица S3. Данные ДТА для системы  $PbF_2-LaF_3$ .

Таблица S4. Данные ДТА для системы  $PbF_2-CeF_3$ .

Таблица S5. Данные ДТА для системы  $PbF_2-PrF_3$ .

Таблица S6. Данные ДТА для системы  $PbF_2-NdF_3$ .

Таблица S7. Данные ДТА для системы  $PbF_2-SmF_3$ .

Таблица S8. Данные ДТА для системы  $PbF_2-GdF_3$ .

Таблица S9. Данные ДТА для системы  $PbF_2-TbF_3$ .

Таблица S10. Данные ДТА для системы  $PbF_2-DyF_3$ .

Таблица S11. Данные ДТА для системы  $PbF_2-HoF_3$ .

Таблица S12. Данные ДТА для системы  $PbF_2-ErF_3$ .

Таблица S13. Данные ДТА для системы  $PbF_2-TmF_3$ .

Таблица S14. Данные ДТА для системы  $PbF_2-YbF_3$ .

Таблица S15. Данные ДТА для системы  $PbF_2-LuF_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergmann P.H. // Handbuch der anorganischen Chemie. Syst. Nummer 39: Seltenerdelemente. Teil C.3: Sc, Y, La und Lanthanide. Fluoride, Oxifluoride und zugehörige Alkalidoppelverbindungen. Berlin: Springer Vlg., 1976.
2. Thoma R.E., Insley H., Hebert G.M. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 7. P. 1222.
3. Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A., Keenan T.K. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 5. P. 1096.
4. Thoma R.E. // Advances in Molt Salt Chemistry / Eds. Braunstein J., Mamantov G., Smith G.P. N.Y.: Plenum Press, 1975. 275 p.
5. Thoma R.E., Brunton G.D. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1937.
6. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000. 520 p.
7. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steynberg D.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 191. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90220-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6)
8. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranyan K.B., Tkachenko N.L. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 201. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90221-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90221-8)
9. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. Ч. 1. 416 с., Ч. 2. 304 с.

10. *Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrami D.D., Sobolev B.P.* // *J. Therm. Anal.* 1979. V. 15. P. 355. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
11. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // *J. Less-Common Metals.* 1978. V. 60. P. 33. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5)
12. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *J. Less-Common Metals.* 1979. V. 63. № 1. P. 31. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90206-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90206-6)
13. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P.* // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 28. № 1. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90057-4)
14. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // *J. Solid State Chem.* 1981. V. 39. № 2. P. 17.
15. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // *J. Less-Common Metals.* 1982. V. 85. P. 155.
16. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. V. 44. № 11. P. 1703. [*Федоров П.П.* // *Журн. неорганической химии.* 1999. Т. 44. № 11. С. 1792.]
17. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. V. 73. № 9. P. 1381. [*Федоров П.П.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 9. С. 1545.]
18. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. V. 73. № 9. P. 1387. [*Федоров П.П.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 9. С. 1551.]
19. *Fedorov P.P.* // *Butll. Soc. Cat. Cien.* 1991. V. 12. № 2. P. 349.
20. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.
21. *Buchinskaya I.I., Fedorov P.P.* // *Russ. Chemical Rev.* V. 73. № 4. P. 371. [*Бучинская И.И., Федоров П.П.* // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 4. С. 404.]
22. *Appuhn R.D., Brasse F., Deckers T. et al.* // *Phys. Res. A.* 1994. V. 350. P. 208.
23. *Мурин И.В., Иванов-Шиц А.К.* *Ионика твердого тела.* Т. 2. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та, 2010. 1000 с.
24. *Чернов С.В.* *Твердые электролиты на основе дифторидов свинца и олова.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1982. 16 с.
25. *Bonne R.W., Schoonman J.* // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. P. 28.
26. *Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Inorg. Mater.* 1997. V. 33. № 1. P. 1. [*Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Неорганические материалы.* 1997. Т. 33. № 1. С. 5.]
27. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al.* // *Solid State Ionics.* 1999. V. 119. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00501-3)
28. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al.* // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
29. *Dantelle G., Tiwari A., Rahman R. et al.* // *Opt. Mater.* 2009. V. 32. P. 251.
30. *Hu N., Yu H., Zhang M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 1499.
31. *Sevostjanova T.S., Khotyakov A.V., Mayakova M.N. et al.* // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 123. P. 733. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17110182>
32. *Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А.* *Оптический флюорит.* М.: Наука, 1983. 134 с.
33. *Тимофеева В.А.* *Рост кристаллов из растворов-расплавов.* М.: Наука, 1978. 268 с.
34. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.* // *J. Fluorine Chem.* 2015. V. 172. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>
35. *Sato M., Uisonomyia T.* // *J. Electrochim. Soc. Jpn.* 1965. V. 33. № 1. P. 59.
36. *Besse J.-P., Capestan M.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967. № 4. P. 341.
37. *Dib A., Aleonard S., Roux M.Th.* // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 52. P. 29.
38. *Dib A., Aleonard S.* // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 64. P. 148.
39. *Greis O., Uwais B.M., Horne W.* // *Z. Kristallogr.* 1989. Bd. 186. S. 104.
40. *Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary, Mallia M.B.* // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 1746.
41. *Федоров П.П.* *Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов.* Дис. ... докт. хим. наук. М., 1991. 608 с.
42. *Reau J.M., Fedorov P.P., Rabardel L. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1983. V. 18. № 10. P. 1235. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90027-2)
43. *Fedorov P.P., Zibrov I.P., Sobolev B.P., Shishkin I.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1987. V. 32. P. 1066. [*Федоров П.П., Зибров И.П., Соболев Б.П., Шишкин И.В.* // *Журн. неорганической химии.* 1987. Т. 32. № 7. С. 1974.]
44. *Fedorov P.P., Zibrov I.P., Tarasova E.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1988. V. 33. P. 3222. [*Федоров П.П., Зибров И.П., Тарасова Е.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 1988. Т. 33. № 12. С. 3222.]
45. *Fedorov P.P., Trnovcova V., Meleshina V.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 1994. V. 30. P. 384. [*Федоров П.П., Трновцова В., Мелешина В.А. и др.* // *Неорганические материалы.* 1994. Т. 30. № 3. С. 406.]
46. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1992. V. 37. P. 651. [*Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.]
47. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Crystallography Reports.* 1995. V. 40. № 2. P. 284. [*Федоров П.П., Соболев Б.П.* // *Кристаллография.* 1995. Т. 40. № 2. С. 315.]
48. *Sobolev B.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 395. [*Соболев Б.П.* // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 3. С. 373.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620030158>
49. *Fedorov P.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1992. V. 37. № 8. P. 973. [*Федоров П.П.* // *Журн. неорганической химии.* 1992. Т. 37. № 8. С. 1891.]
50. *Федоров П.П., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П.* // *X Всесоюзное совещание по термическому анализу.* 26–28 сентября 1989. Тез. докл. Л., 1989. С. 71.
51. *Fedorov P.P., Medvedeva L.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1989. V. 34. № 10. P. 1528. [*Федоров П.П., Медведева Л.В.* // *Журн. неорганической химии.* 1989. Т. 34. № 10. С. 2674.]
52. *Хансен М., Андерко К.* *Структуры двойных сплавов.* Т. 2. М.: Металлургия, 1962. 609 с.

53. Федоров П.П., Ловецкая Г.А., Зимица Г.В., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 768. [Fedorov P.P., Lovetskaya G.A., Zimina G.V., Sobolev B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. V. 31. № 3. P. 768.]
54. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
55. Максимов Б.А., Сооланс Х., Дудка А.П. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
56. Dombrowski E.N., Serov T.V., Abakumov A.M. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 312.
57. Greis O., Haschke J.M. Rare earth fluorides. Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Eds. Gscheidner K.A., Eyring L. Amsterdam, 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
58. Юм Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1959.
59. Бучинская И.И., Архарова Н.А., Иванова А.Г., Каримов Д.Н. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 147.
60. Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 1722. [Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610110100>
61. Laughlin D.E., Soffa W.A. // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 49.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
62. Svantner M., Mariani E., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Kristall. Technik-Crystal. Res. Technol. 1979. V. 14. № 3. P. 365.  
<https://doi.org/10.1002/crat.19790140319>
63. Fedorov P.P., Osiko V.V. // Bulk crystal growth of electronic, Optical and optoelectronic materials. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications / Ed. Capper P. Chichester: John Wiley & Son, Ltd., 2005. P. 339.  
<https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch1>
64. Tanabe S., Hayashi H., Hanada T. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 839.
65. Tikhomirov V.K., Furniss D., Seddon A.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1937.
66. Dantelle G., Mortier M., Patriarche G., Vivien D. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 1995.
67. Van den Heuvel W., Tikhomirov V.K., Kirilenko D. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 094421.
68. Luo S.Q., Zhao L.-J., Hu N. et al. // Chin. Phys. Lett. 2011. V. 28. № 034207.
69. del-Castillo J., Yanes A.C., Mendez-Ramos J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 53. P. 509.
70. Gugov I., Mueller M., Ruessel C. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 1001.
71. Shinozaki K., Honma T., Komatsu T. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. № 093506.
72. Zhao S.L., Wang X.L., Sun X. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 7346.
73. Nan Hu, Hua Yu, Ming Zhang et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 1499.  
<https://doi.org/10.1039/c0cp00903b>
74. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. № 2. P. 38.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
75. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 552.3:666.19

**ГАББРО-БАЗАЛЬТОВОЕ СЫРЬЕ РОССИИ:  
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
И КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

© 2021 г. В. А. Кренин<sup>а</sup>, Е. Н. Печенкина<sup>а</sup>, С. В. Фомичев<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: fomichev@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 02.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

Проведены исследования с целью использования магматических горных пород месторождений России для производства современных материалов. Предложены методы расчета минерального состава габбро-базальтовых пород и влияния на него условий плавления (кристаллизации). Разработаны новые методы модифицирования химического и минерального состава габбро-базальтового сырья. Получены образцы каменной керамики (в том числе из высокодисперсного порошка), защитных антикоррозионных покрытий и фрикционных материалов на основе измельченного базальта и рубленых непрерывных волокон. Созданы физико-химические основы для комплексной переработки габбро-базальтового сырья.

*Ключевые слова:* магматические породы, комплексная переработка

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020112

## ВВЕДЕНИЕ

По официальным данным, на сегодняшний день насчитывается более 50 месторождений пород габбро-базальтовой группы [1], по корпоративным (неофициальным) данным – больше 300. Перспективные запасы, по самым скромным оценкам, составляют свыше двух миллиардов кубометров, т.е. практически неограниченный сырьевой ресурс. В настоящее время переработка основного объема габбро-базальтового сырья ведется для получения щебня, облицовочного камня и других продуктов неглубокой переработки и лишь незначительная его часть используется для производства изделий каменного литья (петрургии) и минеральных волокон, а также функциональных материалов на их основе. Проблема заключается в том, что исследования по глубокой переработке габбро-базальтового сырья еще со времен СССР проводились на основе украинских месторождений, и применить эти наработки к российскому сырью нельзя, так как в большинстве случаев оно представлено кислыми породами, требующими модифицирования химического и минерального состава. Переход на отечественное сырье в настоящее время бесспорно актуален и требует проведения научных исследований, направленных на создание современных способов оценки технологических свойств габбро-базальтового сырья месторождений РФ на основе ком-

пьютерного физико-химического моделирования (ФХМ), на разработку принципиально новых способов модифицирования состава сырья и создание научных основ комплексной переработки габбро-базальтового сырья, а также на разработку методов получения каменной керамики и функциональных материалов на ее основе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований служили габбро-базальтовые породы месторождений России различных семейств и видов [2]. Методологический подход был основан на методах компьютерного ФХМ природных и технологических процессов переработки этого сырья с последующей экспериментальной проверкой полученных результатов.

Важнейшими характеристиками сырья являются его химический и минеральный состав. Сведения о химическом составе имеются для каждого месторождения, а минеральный состав пород практически всегда отсутствует. Экспериментальное определение минерального состава является сложной задачей. В настоящее время на основе данных химического анализа с помощью методов ФХМ можно выявить закономерности формирования порообразующих минералов не только при кристаллизации природных магм, но и в техноло-

гических процессах переработки минерального сырья.

В 2012 г. совместно с коллегами из Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН была опубликована статья [3] о физико-химическом взаимодействии в системе Si–Al–Ti–Fe–Mg–Ca–Na–K–O с учетом образования твердых растворов при моделировании процессов плавления и кристаллизации различных видов базальтов. Химический и минеральный состав рассматриваемых пород был взят тогда из монографии [4]. Расчеты выполняли с помощью программно-вычислительного комплекса СЕЛЕКТОР-С [5]. Модель для расчета была построена на основе базы термодинамических данных [6] и включала газовую фазу (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), твердые однокомпонентные фазы: альбит (Ab), анортит (An), ортоклаз (Ort), диопсид (Di), гиперстен (Hyp), кварц (Q), магнетит (Mt), ильменит (Ilm) и их твердые растворы. Сравнение результатов расчетов минеральных составов с имеющимися экспериментальными данными показало, что результаты ФХМ находятся в пределах допустимых погрешностей (3–4%), предъявляемых к минеральному составу сырья для получения волокон и изделий каменного литья.

Самая важная стадия при переработке габбро-базальтового сырья – это формирование расплава с заданными физико-химическими и технологическими свойствами. Экспериментальное изучение его фазового состава и последующей кристаллизации затрудняют высокие температуры, многокомпонентность системы, кристаллизация трех–четырех фаз со значительным перекрытием областей их образования и др. Однако современные возможности ФХМ позволяют в ряде случаев рассчитать равновесный минеральный состав этих систем.

#### *Применение ФХМ для модифицирования сырья*

В вулканических процессах магма образуется, существует и кристаллизуется в поле градиентов температуры, давления и гравитации. В этих условиях наряду с образованием твердой фазы происходят процессы ее тепло- и массообмена с расплавом и газовой фазой (атмосферой), сопровождаемые химическими реакциями, что обуславливает разделение компонентов в соответствии с их термодинамическими и физическими свойствами. Подобно магме при кристаллизации технологического расплава образуются твердые фазы, плотность которых отличается от плотности расплава. В условиях, когда температура расплава остается постоянной, а высокая вязкость исключает конвективное перемешивание, на первый план выходит процесс гравитационной дифференциации, с помощью которого можно изменять состав расплава в нужном направлении. Эксперименталь-

ное подтверждение процесса гравитационной дифференциации расплава пикробазальта месторождения Булатовское приведено в работе [7].

Базальты, содержащие 47–52 мас. % SiO<sub>2</sub>, в среднем состоят из плагиоклазов (Pl) – 55, пироксенов (Px), подразделяемых на клино- (Cpx) и орто- (Opx) – 35, оливина (Ol) – 3, кварца (Q) – 3, магнетита (Mt) – 5 и ильменита (Ilm) – 2 [8]. Плотность (г/см<sup>3</sup>) Pl составляет 2.5–2.8, Px – 3.1–3.7, Ol – 3.2–4.4, рудных минералов (Rm), Mt, акцессорных минералов и Ilm – 4.7–5.3 г/см<sup>3</sup>. После протекания процесса гравитационной дифференциации поверхностный слой расплава будет содержать (% от общего содержания оксида в породе): SiO<sub>2</sub> 49, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33 и практически все количество Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, а придонный – SiO<sub>2</sub> 2, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90, FeO 72 и MgO 17. Поэтому частичный отбор поверхностного слоя позволяет снизить содержание в расплаве Si, Al, Na и K, а частичный отбор придонного слоя – Fe и Mg.

Современные возможности ФХМ позволяют рассчитать количество того или иного минерала, перешедшее в расплав при определенной температуре. Например, порода месторождения Марусинское (Хабаровский край), представленная базальтом, имеет следующий химический состав (%): SiO<sub>2</sub> 52.93, TiO<sub>2</sub> 2.22, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.74, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.28, FeO 4.29, MgO 5.85, CaO 7.19, Na<sub>2</sub>O 3.36, K<sub>2</sub>O 1.29 и значение коэффициента кислотности K:

$$K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 2.44,$$

что не позволяет использовать это сырье ни для получения волокон, ни для каменного литья [9]. Однако расчет показывает, что при нагревании шихты из породы этого месторождения до 950°C в расплав переходит (%): 13.1 Ab, 2.3 An, 4.9 Ort, 1.5 Di, 0.4 энстатита (En) и 0.9 фаялита (Fa). Отделение этого расплава позволяет снизить значение K до 2.28 и использовать сырье для получения минеральных волокон. Кроме этого, можно использовать другие способы модифицирования состава сырья на стадии формирования расплава [10].

Общее содержание Fe(II) и Fe(III), а также их соотношение являются одной из важнейших характеристик сырья. Находясь в разных степенях окисления, Fe одновременно содержится в силикатах и в оксидах, а также эти катионы принимают участие в процессах изоморфного замещения (Fe<sup>2+</sup> ↔ Mg<sup>2+</sup>) и (Fe<sup>3+</sup> ↔ Al<sup>3+</sup>). При производстве минеральных волокон плавление целесообразно проводить в окислительной среде (газовая фаза), что позволяет снизить температуру верхнего предела кристаллизации и уменьшить взаимодействие расплава с платина-родиевыми питателями и фильерами. Восстановительную среду обычно используют в петрургии для улучшения физико-механических свойств отливок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведен цикл исследований по ФХМ процессов плавления в окислительной ( $O_2$ ), восстановительной ( $H_2$ ) и инертной (Ar) атмосфере различных магматических пород. Так, основные plutонические породы подотряда нормально щелочных ( $45 \leq SiO_2 \leq 52$ ,  $0.5 \leq Na_2O + K_2O \leq 5$ ) были представлены горнблендитом [11] и оливинным габброноритом [12], а вулканические – пикробазальтом [7]. Средние plutонические породы подотряда нормально- и низкощелочных ( $52 \leq SiO_2 \leq 63$ ,  $1.5 \leq Na_2O + K_2O \leq 7$ ) представлены кварцевым диоритом [13], вулканические – андезибазальтом [14] и андезитом [15], а средняя plutоническая порода подотряда умеренно-щелочных ( $50 \leq SiO_2 \leq 67.5$ ,  $5 \leq Na_2O + K_2O \leq 12$ ) – кварцевым монцодиоритом [16].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Наиболее значительным изменениям при плавлении как в восстановительной, так и в инертной атмосфере подвергается фазовый состав горнблендитового сырья. В атмосфере  $H_2$  в 4 раза, а в Ar в 2 раза возрастает содержание в расплаве Pх и увеличивается количество ОI. Последнее обстоятельство обусловлено низким содержанием в горнблендитах  $SiO_2$ , что легко устраняется его добавлением в шихту. Значение коэффициента кислотности используемого оливинного габбронорита равно 2.16, т.е. это сырье можно непосредственно использовать для производства минеральных волокон, а для целей петрургии его можно модифицировать путем частичного отбора расплава, состоящего из Ab и санидина (San), при плавлении в любой атмосфере.

Плавление пикробазальтов в восстановительной или инертной атмосфере нецелесообразно, так как содержание Pх при этом снижается, а ОI – возрастает. Оба процесса ухудшают качество исходного сырья для производства как минеральных волокон, так и изделий каменного литья. Вместе с тем при плавлении пикробазальта в инертной атмосфере можно сформировать расплав без ОI, который пригоден для получения минеральных волокон (дискретных и непрерывных).

Результаты ФХМ процесса плавления и кристаллизации кварцевого диорита в атмосфере  $H_2$  и Ar показали, что биотит (Bt) [17] и роговая обманка (Hrn) [18], входящие в минеральный состав этой породы, плавятся инконгруэнтно, в результате образуется в 6 раз больше Pх и в 3 и 9 раз меньше кварца, чем в исходной породе. В результате этого расплав становится пригодным для получения каменного литья. В составе андезибазальта и андезита присутствует вулканическое стекло (от 35 до 95%) и продукты его разложения, что делает невозможным корректное применение к этим породам методов ФХМ. Фазовые составы

расплавов кварцевого монцодиорита, полученные в разных окислительно-восстановительных условиях, не удовлетворяют требованиям производства ни минеральных волокон, ни изделий каменного литья. Вместе с тем расчеты показывают, что при нагревании этого сырья до  $1100^\circ C$  в окислительной атмосфере в расплав переходит (%): 31 Ab, 5.5 An и 19 San. При “отборе” этого расплава можно снизить значение коэффициента кислотности до величин, позволяющих получать из него минеральные волокна.

В настоящее время к содержанию железа в минеральных волокнах, используемых для производства электроизоляционных материалов, несущих конструкций антенн, локаторов, предъявляются особые требования. В этой связи нами были проведены исследования по разделению измельченного базальта на магнитно-обогащенную и магнитно-обедненную (далее магнитная и немагнитная) фракции [19]. Необходимым условием магнитной сепарации является тонкое измельчение сырья, поэтому использовали фракцию  $-1.6 + 0.063$  мм ( $-1.6$  – размер отверстий верхнего сита, а  $+0.063$  – нижнего). Магнитную сепарацию осуществляли с помощью магнитов с индукцией  $3$  мВб/м<sup>2</sup> (магнит 1) и  $22$  мВб/м<sup>2</sup> (магнит 2). Если извлечение ферромагнитных составляющих материала с помощью магнита 1 составляло не более 9%, то с помощью магнита 2 эта величина возрастала до 42%. Установлено, что фракциям с наиболее крупными частицами отвечает максимальная доля содержания ферромагнитных компонентов. Так, при использовании магнита 2 фракция  $+0.063$  мм содержала 1.24% магнитной составляющей, а фракция  $+1.6$  мм – 42.51%. Таким образом, была показана принципиальная возможность использования метода магнитной сепарации для модифицированного химического и фазового состава габбро-базальтового сырья.

*Получение керамики, защитных и фрикционных покрытий из габбро-базальтового сырья*

Наряду с созданием петрургических производств еще в СССР была разработана технология каменно-керамических изделий [20], их свойства практически по всем показателям близки к каменному литью. При этом используемая технология значительно проще камнелитейной. Нами выполнены исследования процесса спекания базальта месторождения Васильевское (Кемеровской область) фракций  $-0.125 + 0.063$  мм и  $-0.063 + 0.045$  мм методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC-2000k фирмы Setaram (Франция) [21]. При спекании в интервале температур  $1080-1150^\circ C$  были получены плотные ( $1.96-2.27$  г/см<sup>3</sup>) образцы керамики достаточно высокой кислото- и щелочестойкости (96.44 и 98.78%).

Дальнейшие исследования были направлены на разработку способа получения керамических изделий [22]. Предложенный способ позволяет получать изделия плотностью от 0.7 до 2.4 г/см<sup>3</sup> с твердостью от 130 до 330 НВ (по Бринеллю).

#### *Керамика из высокодисперсного порошка базальта*

Керамика из порошков с размерами частиц 5–10 мкм позволяет получить более плотные, однородные и сложные малоразмерные изделия с улучшенным качеством поверхности. Для измельчения базальтового порошка применяли метод ультразвукового диспергирования (УЗД) в жидких средах [23, 24]. Образцы керамики из этого порошка по сравнению с образцами из тонкодисперсного порошка имеют более высокую плотность (2.95 г/см<sup>3</sup>) и твердость (419 НВ).

#### *Антикоррозионные покрытия из габбро-базальтов*

Нами разработан способ получения антикоррозионного защитного слоя из мелких фракций (–0.045 + 0.037 мм) габбро-базальтового сырья, являющихся отходами основных производств. Такие покрытия способны заменить дорогие и экологически опасные материалы, например свинец. К тому же габбро-базальты – достаточно термостойкий и относительно легкий материал (температура размягчения  $\geq 800^\circ\text{C}$ , плотность 2.4–2.7 г/см<sup>3</sup>).

Связующим компонентом служила алюмофосфатная связка (АФС) [25], приготовленная растворением мелкодисперсного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Применялась также алюмохромфосфатная связка (АХФС), получаемая добавлением к АФС  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 5%. АХФС более стабильна при хранении, обладает хорошей совместимостью с различными наполнителями и имеет большую механическую прочность. Процесс отверждения этой связки происходит даже при комнатной температуре. Определение адгезии защитного покрытия на металлической (сталь марки 45) поверхности было выполнено с помощью прибора Elcometer 107 по ГОСТ 15140-78. Величина среднего отслаивания покрытий, полученных с использованием как АФС, так и АХФС, соответствовала устойчивости 58%. Полученные образцы покрытий имели равномерную толщину по всей площади поверхности (в пределах 0.3–0.8 мм). Твердость покрытий, определенная твердомером ТЭМП-3, составляла 180 НВ.

#### *Фрикционные материалы на основе базальта и рубленых непрерывных волокон*

Наиболее распространенным компонентом фрикционных материалов (ФМ) является асбе-

стовое волокно, применение которого в настоящее время запрещено ЮНЕСКО. Одним из путей решения проблемы является применение базальтоволоконитов (БВ), имеющих высокий коэффициент трения (0.2–0.6) и низкий уровень износа. Линейная интенсивность их изнашивания ( $I = h/L$ , где  $h$  – толщина истертого слоя,  $L$  – путь трения) в условиях широкого диапазона скоростей скольжения, нагрузок и температур составляет  $1 \times 10^{-7}$ . БВ позволяют композиту работать в более высоком температурном интервале. Данные ФМ имеют низкие значения таких показателей, как “схватывание”, “задир” и “заедание”. Средние значения механических свойств непрерывных БВ составляют: прочность на разрыв – 1800–3900 кПа, модуль упругости – 85–90 ГПа, предельная деформация 2–4%. Выполнены также исследования по получению композита из базальтовой керамики с добавлением к наполнителю рубленых непрерывных БВ из ровинга с линейной плотностью 1200 текс и длиной 5–10 мм. Связующее получали смешиванием порошка базальта (удельная поверхность 360–650 см<sup>2</sup>/г) с 50%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (т : ж  $\approx 3.00$ ). Пресс-материал (базальтоволоконит) изготавливали методом погружения, что обеспечивало требуемую степень наполнения и облегчало удаление избытка  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Полученный композит обладал высоким коэффициентом трения (0.65–0.72), низким линейным изнашиванием ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$ ), высокой износостойкостью при повышенных температурах, вибрациях и в агрессивных средах, высоким сопротивлением заеданию в широком диапазоне рабочих давлений, абсолютной негорючестью и экологическими преимуществами.

#### *Физико-химические основы методов комплексной переработки отходов габбро-базальтового сырья*

Результаты экспериментальных исследований процесса сплавления базальта месторождения Васильевское с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (при 1000–1200 $^\circ\text{C}$ ) и последующего выщелачивания продуктов спекания хлороводородной кислотой (HCl), отделения  $\text{SiO}_2$  и разделения перешедших в раствор Al, Fe, Mg и Ca гидрометаллургическими методами представлены в работе [26]. Содержание Ti в габбро-базальтовом сырье в среднем составляет 1.8%, и выделение его в отдельную фракцию нецелесообразно. Что касается таких аксессуарных металлов, как Mn и Cr, то их целевое извлечение из габбро-базальтового сырья вряд ли может быть рентабельным. Однако при попутном извлечении этот процесс может стать экономически целесообразным. В пользу такого предложения говорит и ситуация с этими металлами в РФ. В Государственном докладе “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ” [27] еще в 2013 г. отмечалось, что “марганцевые руды в России являются остро-

дефицитным сырьем”. Перспективы выявления в РФ новых месторождений качественных руд Mn и Cr невелики, поэтому зависимость страны от импорта сохранится. Попутное извлечение Mn и Cr из отходов габбро-базальтового сырья вряд решит проблему, но полученные нами результаты представляют не только научный, но и практический интерес. Среднее содержание MnO в рассматриваемом сырье составляет 1–2%, а Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1%. При модифицировании состава сырья методом гравитационной дифференциации расплава [10] MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрируются в “придонном” слое, количество которого составляет ~10% от общей массы расплава, т.е. количество MnO будет составлять 10–20%, а Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10%. Для переработки такого сырья можно использовать схему переработки хромсодержащих силикатов [28].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено состояние вопроса и задачи исследований в области использования магматических горных пород месторождений РФ для производства функциональных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности.

На основе ФХМ и результатов экспериментальных исследований разработаны бесподшипниковые методы целенаправленного модифицирования химического и минерального состава габбро-базальтового сырья и получения на его основе каменной керамики различного назначения, антикоррозионных покрытий, фрикционных материалов.

Созданы физико-химические основы методов переработки отходов производств, использующих магматические горные породы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований по теме № 46.4.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев В.Б., Моженин В.И. Кадастр месторождений пород габбро-базальтовой группы. М., 1999. С. 70.
2. Петрографический кодекс России / Под ред. Богатикова О.А. и др. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. С. 200.
3. Бычинский В.А., Фомичев С.В., Чудненко К.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 925.
4. Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. С. 248.
5. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. С. 287.
6. Berman R.G. // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 445.
7. Krenev V.A., Dergacheva N.P., Fomichev S.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 4. P. 374. [Кренев В.А., Дергачева Н.П., Фомичев и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 394]. <https://doi.org/10.1134/S0020168518040076>
8. Магматические горные породы / Под ред. Богатикова О.А. Ч. I и II. М.: Наука, 1983. С. 767.
9. Граменицкий Е.И., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. С. 416.
10. Бабиевская И.З., Гавричев К.С., Дергачева Н.П. и др. Способ плавления базальтового сырья. RU 2 297 986 С1. Оpubл. 27.04.2007. Бюл. № 12.
11. Krenev V.A., Kondakov D.F., Pechenkina E.N. // Glass Ceramics. V. 76. № 11–12. P. 40. [Кренев В.А., Кондаков Д.Ф., Печенкина Е.Н. и др. // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 40.]
12. Krenev V.A., Pechenkina E.N., Fomichev E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 645. [Кренев В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 532.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619050127>
13. Krenev V.A., Fomichev S.V., Dergacheva N.P. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 8. P. 859. [Кренев В.А., Фомичев С.В., Дергачева Н.П. и др. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 907.]
14. Krenev V.A., Fomichev S.V., Pechenkina E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1446. [Кренев В.А., Фомичев С.В., Печенкина Е.Н. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1219.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19110096> <https://doi.org/10.1134/S0036023619110093>
15. Pechenkina E.N., Fomichev S.V., Krenev V.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 5. P. 913. [Печенкина Е.Н., Фомичев С.В., Кренев В.А. // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 12. С. 558.] <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-12-558-562>
16. Кренев В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В. // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 14. С. 650. <https://doi.org/10.31044/1684-58-11-2018-19-14-650-652>
17. Ушакова Е.Н. Биотиты магматических пород. Новосибирск: Наука, 1980. С. 328.
18. Минералы (справочник). Т. III. Вып. 3. М.: Наука, 1981. С. 398.
19. Drobot N.F., Noskova O.A., Khoroshilov A.V. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. P. 314. [Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов А.В. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 339.]
20. Липовский И.Е., Дорофеев В.А. Основы петрологии. М.: Металлургия, 1972. С. 320.
21. Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Steblevskii A.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 4. P. 526. [Фомичев С.В., Дергачева Н.П., Стеблевский А.В. и др. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 2. С. 106.]

22. *Крнев В.А., Еременко И.Л., Кузнецов Н.Т. и др.* Способ получения керамических изделий. RU 2361844 С2. Опубл. 20.07. 2009. Бюл. № 20.
23. *Фомичев С.В., Булычев Н.А., Дергачева Н.П. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 4. С. 193.
24. *Fomichev S.V., Dergacheva N.P., Babievskaya I.Z. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 5. P. 626. [*Фомичев С.В., Дергачева Н.П., Бабиевская И.З. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 12. С. 666.]
25. *Судакас Л.Г.* Фосфатные вяжущие системы. СПб.: Анатолия, 2008. С. 234.
26. *Drobot N.F., Noskova O.A., Steblevskii A.V. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 484. [*Дробот Н.А., Носкова О.А., Стеблевский А.В. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 5. С. 286.]
27. Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2013 г.” / Под ред. Храмова О.Г. М.: Минерал-Инфо, 2014. С. 384.
28. Анализ минерального сырья / Под ред. Книповича Ю.Н., Морачевского Ю.И. Л.: ГХИ, 1959. С. 1056.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.23 546.04

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ  
И СЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТ

© 2021 г. А. И. Садыков<sup>a</sup>, А. П. Леонтьев<sup>b</sup>, С. Е. Кушнир<sup>a, b</sup>,  
А. В. Лукашин<sup>a, b, c</sup>, К. С. Напольский<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Измерена кинетика формирования и растворения пористого анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот при температуре от 0 до 30°C. Показана существенная разница в кинетике растворения анодного оксида алюминия у основания пор в процессе его формирования и по всей поверхности стенок пористой структуры после прекращения анодирования. При анодировании алюминия в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кинетическом режиме значение кажущейся энергии активации растворения анодного оксида алюминия у основания пор составляет  $53.2 \pm 1.8$  кДж/моль, в то время как для процесса химического растворения стенок пористой структуры соответствующая величина равна  $83.3 \pm 2.1$  кДж/моль. Наблюдаемая разница в кинетике растворения свидетельствует о том, что с понижением температуры электролита увеличивается максимально достижимая толщина пористой пленки анодного оксида алюминия.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия, кинетика растворения, энергия активации, серная кислота, селеновая кислота

DOI: 10.31857/S0044457X21020185

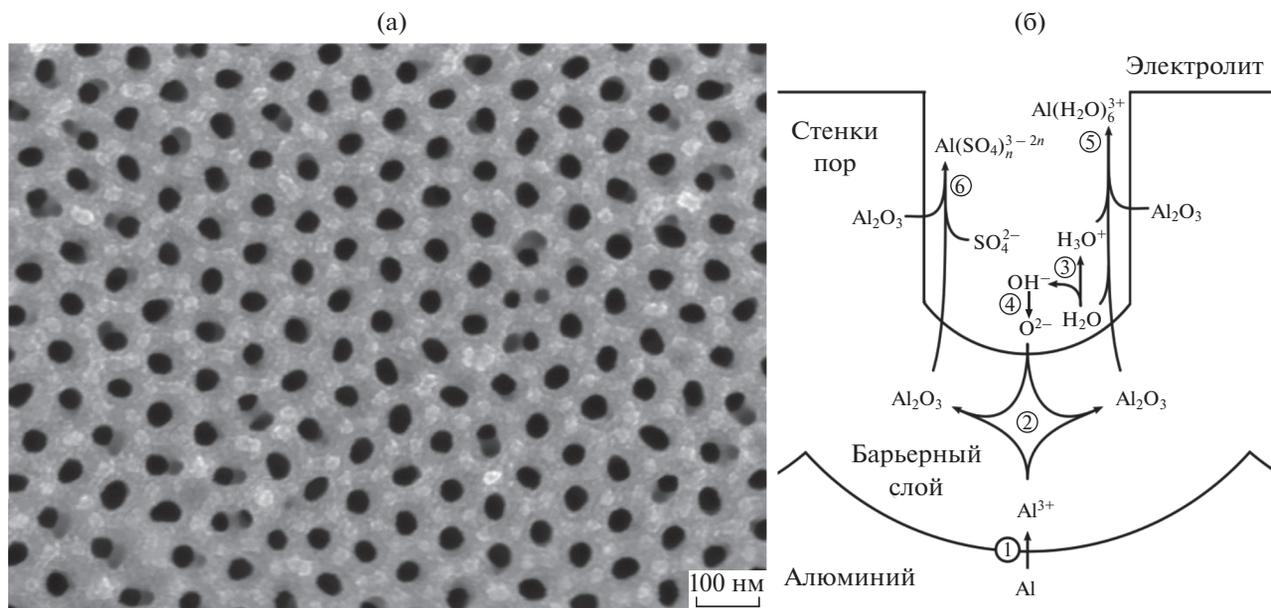
## ВВЕДЕНИЕ

Пленки анодного оксида алюминия (АОА), образующиеся при электрохимическом окислении (анодевании) алюминия или его сплавов в кислых электролитах, находят широкое применение в различных областях, включая получение защитных и декоративных покрытий [1–3], конденсаторов [4], сенсоров [5], мембран для газоразделения [6, 7] и фотонных кристаллов [8–10]. Настолько широкий спектр практического применения АОА обусловлен его высокой термической и химической стабильностью, а также уникальной пористой структурой, параметры которой легко поддаются контролю с помощью варьирования условий анодирования. В структуре АОА присутствует система цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно поверхности оксидной пленки (рис. 1а). Диаметр пор можно контролируемо изменять от единиц до нескольких сотен нанометров [6, 11, 12].

Основными параметрами, с помощью которых удается контролировать размер пор и расстояние между ними, являются напряжение и плот-

ность тока анодирования. В работах [6, 11–15] изучали влияние напряжения анодирования на пористую структуру АОА, в то время как температуре электролита уделялось гораздо меньше внимания. Тем не менее температура при прочих равных условиях влияет как на геометрические параметры структуры АОА, так и на скорость формирования оксидной пленки [12, 13, 16].

На производстве при получении защитных и декоративных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов температуру сернокислого электролита редко опускают ниже 15°C [3]. Это связано с большими затратами электроэнергии на охлаждение при росте разницы температуры электролита и окружающей среды. Часто анодирование проводят даже при температуре окружающей среды без использования системы термостабилизации. Напротив, в лабораторных условиях с того момента, когда была впервые показана возможность получения пленок АОА с высокоупорядоченной структурой [17], при поиске новых условий анодирования, приводящих к самоупорядочению

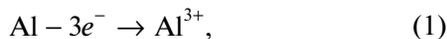


**Рис. 1.** РЭМ-изображение поверхности пористой пленки АОА, полученной в 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  и напряжении 25 В (а). Схема процессов, протекающих при анодном окислении алюминия в растворе серной кислоты (б). Цифрами обозначены номера элементарных реакций, приведенных в тексте.

пористой структуры АОА, температуру электролита поддерживают около  $0^\circ\text{C}$  [12, 13, 15, 18]. Из литературы также известно, что максимальная толщина формируемой оксидной пленки [19] и ее твердость [20] уменьшаются с ростом температуры электролита. Однако эти закономерности базируются в основном на эмпирических наблюдениях.

Физико-химические процессы, отвечающие росту пор, происходят в сплошном, так называемом барьерном слое оксида, разделяющем металл и электролит у основания пор. В упрощенном виде эти процессы можно представить в виде следующих элементарных реакций (рис. 1б) [21]:

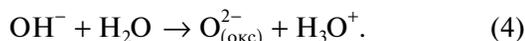
на границе алюминий/оксид



в толще барьерного слоя анодного оксида алюминия



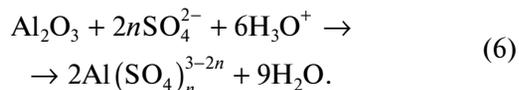
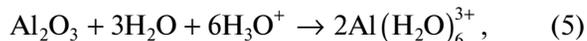
на границе оксид/электролит у основания пор



Катионы  $\text{Al}^{3+}$  образуются в результате электрохимического окисления алюминия на границе металл/оксид (реакция (1)). На интерфейсе оксид/электролит формируются анионы кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ) (реакции (3) и (4)) вследствие депротонирования молекул воды под действием электриче-

ского поля. Затем катионы и анионы мигрируют [22, 23] навстречу друг другу через слой анодного оксида алюминия, формирование которого происходит в соответствии с реакцией (2) [21].

В кислых электролитах наряду с образованием оксида алюминия (реакции (1)–(4)) происходит его растворение за счет гидратации и/или комплексообразования ионов  $\text{Al}^{3+}$  с молекулами воды и анионами кислоты, например сульфат-анионами [24]:



По мнению авторов работы [24], энергия активации реакций растворения АОА на дне пор может существенно уменьшаться во внешнем электрическом поле, возникающем при анодной поляризации алюминиевого электрода. При поляризации связей  $\text{Al}-\text{O}$  происходит увеличение их длины, следовательно, связь между алюминием и кислородом становится слабее. Следует отметить, что данные выводы авторы делают исходя из общих соображений, не приводя значений каких-либо физико-химических величин.

Учитывая вышесказанное, фундаментальные исследования кинетики формирования и растворения анодного оксида алюминия в широком диапазоне температур, безусловно, являются актуальными. Знание энергии активации и константы скорости реакции позволит точно прогно-

зировать результат без необходимости проведения многочисленных экспериментов. Данные о кинетике растворения АОА необходимы для получения высококачественных фотонно-кристаллических материалов [10, 25]. В настоящей работе изучена кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот. Сернокислые электролиты на сегодняшний день широко распространены в промышленности, а также активно используются в лабораторных исследованиях. Растворы селеновой кислоты являются новыми электролитами, которые демонстрируют большой потенциал для получения анодного оксида алюминия для разнообразного оптического применения [26–28].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование АОА проводили на алюминиевой фольге марки А99Т (содержание алюминия не менее 99.99%, ГОСТ 25905-83) толщиной 0.1 мм. Перед анодным окислением фольгу подвергали электрохимической полировке в растворе 1.85 М CrO<sub>3</sub> и 13.0 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при анодной плотности тока ~400 мА/см<sup>2</sup>. Электрополировку проводили в импульсном режиме: 40 импульсов длительностью 3 с с периодом 40 с.

Анодное окисление алюминия осуществляли в двухэлектродной электрохимической ячейке объемом 1 л с донным прижимным электродом. Катодом служила пластина из алюминия марки А5Т. Область металла, подвергаемую анодированию, ограничивали резиновым кольцом с внутренним диаметром 27 мм. Температуру электролита поддерживали постоянной с точностью 0.1 °С с помощью термостата Huber Petit Fleur. Анодирование проводили в разных электролитах при нескольких значениях напряжения и температуры (табл. 1). При регистрации стационарных поляризационных кривых напряжение анодирования изменяли только после того, как при данных условиях значение тока выходило на квазистационарное значение (изменение менее 1% за 1 мин).

Для изучения кинетики химического растворения пленки АОА получали в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 10 °С и напряжении 10 В. Анодирование проводили до достижения заряда 9.96 Кл/см<sup>2</sup>, что в условиях эксперимента соответствует толщине пористых оксидных пленок ~5 мкм. Для более точного определения толщины, эффективного показателя преломления и оптической длины пути пленок использовали анализ положения осцилляций Фабри–Перо в спектрах зеркального отражения [29], зарегистрированных на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 при углах падения света (относительно нормали) от 8° до 65° в диапазоне длин волн от 650 до 890 нм с шагом

**Таблица 1.** Условия анодирования

Электролит	<i>t</i> , °С	Напряжение, В
2.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0, 5, 10, 15, 20	5–15 с шагом 1
4.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0, 5, 10, 15	5–15 с шагом 2.5
1.0 М H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30	10–35 с шагом 5

2 нм. Размер светового пучка составлял 1 × 5 мм<sup>2</sup>. Далее образцы помещали в 2.0 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и наблюдали эволюцию спектров отражения в области длин волн, где проявляются осцилляции Фабри–Перо. Эксперименты проводили при температурах раствора 0, 5.3, 10, 15 и 19.3 °С. Спектры отражения регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 в интервале от 250 до 1040 нм. Для определения пористости полученных пленок регистрировали спектры отражения в трех средах: на воздухе, в воде и в изопропанол.

Расстояние между центрами пор в пленках АОА измеряли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) алюминиевых реплик, полученных после селективного растворения оксидной пленки в растворе, содержащем 0.2 М CrO<sub>3</sub> и 0.7 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, при температуре 70 °С в течение 30 мин. В работе использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

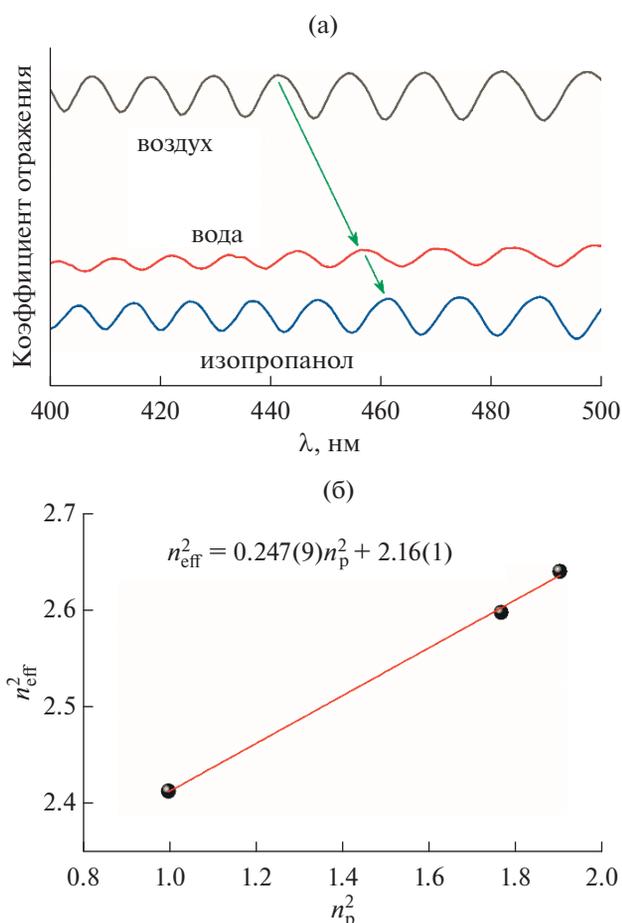
#### *Кинетика химического растворения анодного оксида алюминия*

Кинетику химического растворения АОА в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отсутствие внешнего электрического поля определяли с помощью анализа спектров зеркального отражения АОА [29]. Данный метод не является разрушающим и позволяет следить за характеристиками пористой пленки *in situ* в процессе утончения стенок пор из-за их постепенного растворения в кислом растворе электролита.

Из-за малого диаметра пор в изучаемых оксидных пленках по сравнению с длиной волны падающего света оптические свойства АОА можно рассматривать в терминах эффективной среды. В этом случае величина эффективного показателя преломления  $n_{\text{eff}}$  вычисляется по формуле [30]:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 (1 - P) + n_p^2 P}, \quad (7)$$

где  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и  $n_p$  – показатели преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, и вещества, заполняющего поры, соответственно;  $(1 - P)$  и  $P$  – объемные доли оксида алюминия и пор в пленке АОА. Параметр  $P$  также логично называть пористостью пленки.



**Рис. 2.** Спектры отражения пористой пленки АОА в трех средах. Стрелками показано смещение осцилляций Фабри–Перо при переходе в среду с большим показателем преломления (а). Данные линейной аппроксимации экспериментальной зависимости квадрата эффективного показателя преломления пленки АОА от квадрата показателя преломления вещества, заполняющего поры, необходимые для определения исходной пористости  $P_0$  и показателя преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры (б).

Толщина пленок АОА, полученных в  $2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $10^\circ\text{C}$  и напряжении  $10 \text{ В}$ , составляет  $h_0 = 5.04 \pm 0.04 \text{ мкм}$  согласно результатам анализа спектров зеркального отражения на воздухе при разных углах падения света. Исходная пористость оксидных пленок определена из анализа спектров отражения на воздухе, в воде и изопропанолу при  $20^\circ\text{C}$ . Показатель преломления увеличивается в ряду: воздух, вода, изопропанол, поэтому, согласно формуле (7),  $n_{\text{eff}}$  пленок возрастает при заполнении пор этими веществами, и, следовательно, в спектрах отражения наблюдается сдвиг осцилляций Фабри–Перо в область более длинных волн (рис. 2а). Значения оптической толщины  $L$  пленки АОА, помещенной в каждую из указанных выше сред, рассчитаны из

положения осцилляций Фабри–Перо в спектрах отражения по методике [29]. Поскольку толщина пленок не зависит от вещества, заполняющего поры,  $n_{\text{eff}}$  получается делением  $L$  на известную толщину  $h_0$ . Исходя из формулы (7) квадрат  $n_{\text{eff}}$  линейно зависит от квадрата  $n_p$ :

$$n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 (1 - P) + n_p^2 P. \quad (8)$$

На рис. 2б показана экспериментальная зависимость  $(n_{\text{eff}})^2$  от  $(n_p)^2$ . Линейная аппроксимация этой зависимости дает значения углового коэффициента  $a = P$  и свободного члена  $b$ . Тогда показатель преломления стенок пористой структуры можно рассчитать следующим образом:

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \sqrt{\frac{b}{1-a}}. \quad (9)$$

Значение исходной пористости составило  $P_0 = 0.247 \pm 0.009$ . Величина показателя преломления стенок  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.70 \pm 0.02$  немного меньше справочного значения показателя преломления для сапфира ( $1.77$  [31]), что согласуется с данными работ [28] ( $1.64 \pm 0.01$ ) и [32] ( $1.671$ ) для пленок, полученных анодированием алюминия в  $1.0 \text{ M H}_2\text{SeO}_4$  и  $0.3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  соответственно. Уменьшение показателя преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, по сравнению с показателем преломления сапфира связано с наличием примесей (вода, анионы используемой в качестве электролита кислоты) в структуре АОА.

Для определения скорости химического растворения АОА в растворе электролита регистрировали спектры отражения с интервалом  $1 \text{ мин}$  (рис. 3а). Эксперименты прекращали, когда осцилляции Фабри–Перо становились плохо различимы в спектре. Из положения осцилляций Фабри–Перо и значения  $h_0$  определяли показатель преломления  $n_{\text{eff}}$ .

Полученные зависимости  $n_{\text{eff}}$  от продолжительности растворения ( $t$ ) представлены на рис. 3б. Из графиков видно, что при большей температуре  $n_{\text{eff}}$  уменьшается быстрее. Это говорит о том, что скорость расширения пор в кислом электролите с ростом температуры возрастает.

Поскольку толщина использованной пленки ( $h_0 = 5.04 \pm 0.04 \text{ мкм}$ ) намного больше диаметра пор ( $\sim 0.02 \text{ мкм}$ ), изменением толщины за счет химического растворения пленки во время эксперимента можно пренебречь. Отсюда изменение  $L$  в ходе эксперимента напрямую дает информацию об изменении  $n_{\text{eff}}$ , который, в свою очередь, зависит от диаметра пор  $D_p$ . Для вычисления скорости растворения стенок пор использовали предположение, что скорость ( $v$ ) увеличения радиуса пор ( $R$ ) не зависит от кривизны поверхности и остается

ся постоянной в течение всего эксперимента по растворению АОА [10, 33]:

$$\frac{dR}{dt} = v. \quad (10)$$

Тогда диаметр пор выражается через диаметр пор до начала растворения ( $D_{p0}$ ) следующей формулой:

$$D_p(t) = D_{p0} + 2vt. \quad (11)$$

Пористость пленки с гексагональным массивом вертикальных пор равна:

$$P(t) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D_p^2(t)}{D_{\text{int}}^2}, \quad (12)$$

где расстояние между центрами пор  $D_{\text{int}}$  в процессе эксперимента сохраняется постоянным (согласно данным РЭМ, среднее значение  $D_{\text{int}} = 27 \pm 5$  нм).

Выражая  $D_p(t)$  и  $D_{p0}$  через  $P(t)$  и  $P_0$  соответственно и используя формулу (12), получаем:

$$\sqrt{P(t)} = \sqrt{P_0} + \left(2\pi/\sqrt{3}\right)^{1/2} \frac{v}{D_{\text{int}}} t. \quad (13)$$

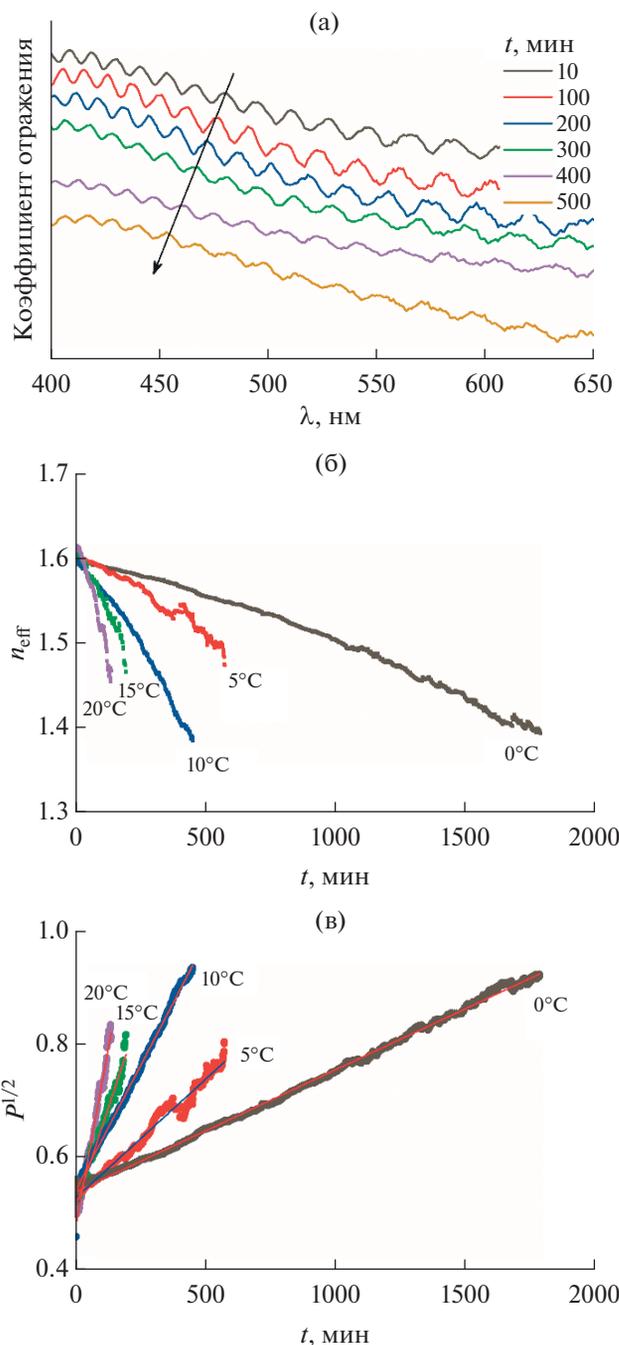
С другой стороны, из формулы (8) получаем выражение для  $P(t)$  через параметр  $n_{\text{eff}}(t)$ , который определяется в ходе эксперимента:

$$P(t) = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_{\text{eff}}^2(t)}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_w^2}, \quad (14)$$

где  $n_w$  – показатель преломления используемого раствора (1.356 для 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [34]). Из формул (13) и (14) получаем выражение, связывающее константу скорости и экспериментальную зависимость  $n_{\text{eff}}(t)$ , с использованием ранее определенных констант:

$$\begin{aligned} \sqrt{P(t)} &= \left( \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_{\text{eff}}^2(t)}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_w^2} \right)^{1/2} = \\ &= \sqrt{P_0} + \left(2\pi/\sqrt{3}\right)^{1/2} \frac{v}{D_{\text{int}}} t. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, величина  $v$  легко вычисляется из углового коэффициента линейной аппроксимации зависимости  $\sqrt{P}$  от  $t$  (рис. 3в). Результаты определения  $v$  приведены в табл. 2. Полученные значения согласуются со скоростью 0.236 нм/ч, найденной ранее для 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $2 \pm 1^\circ\text{C}$  [10]. Далее, используя зависимость  $\ln v$  от  $(1/T)$ , определяли кажущуюся энергию активации химического растворения АОА  $E_a^{\text{хим}}$ , которая составила  $83.3 \pm 2.1$  кДж/моль. Полученное значение близко к  $E_a^{\text{хим}} = 78.6$  кДж/моль, найденному ранее для электролита на основе 1.685 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [19].



**Рис. 3.** Изменение спектров отражения во времени при выдерживании пленки АОА в 2.0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $t = 5.3^\circ\text{C}$  (а). Условия получения пленки: 10 В при  $10^\circ\text{C}$  в 2.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Зависимость эффективного показателя преломления (усредненного по области 450–650 нм) от времени выдержки АОА в 2.0 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при различных температурах (б). Линеаризация кинетических кривых в координатах  $\sqrt{P}$  от  $t$  (в).

Удельная скорость растворения АОА на единицу площади  $v_s$  (табл. 2) была рассчитана следующим образом:

**Таблица 2.** Константы скорости растворения анодного оксида алюминия в 2.0 М  $H_2SO_4$  при разных температурах

$t, ^\circ C$	$v, \text{нм/ч}$	$v_S \times 10^{11}, \text{моль}/(\text{см}^2 \text{мин})$
0.0	$0.1914 \pm 0.0002$	$0.943 \pm 0.002$
5.3	$0.372 \pm 0.002$	$1.88 \pm 0.08$
10.0	$0.783 \pm 0.002$	$3.9 \pm 0.1$
15.0	$1.23 \pm 0.01$	$6.0 \pm 0.3$
19.3	$2.21 \pm 0.03$	$11.2 \pm 0.6$

$$v_S = -\frac{1}{S} \frac{dx_{\text{АОА}}}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{\rho_{\text{АОА}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{S} \frac{\rho_{\text{АОА}} S dR}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} dt} = \frac{\rho_{\text{АОА}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} v, \quad (16)$$

где  $x_{\text{АОА}}$  – количество вещества АОА,  $S$  – площадь стенок пор,  $V$  – объем материала стенок пор,  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – молярная масса оксида алюминия. Плотность анодного оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, определяли в предположении 100%-ного выхода по току по формуле:

$$\rho_{\text{АОА}} = \frac{m_{\text{ox}}}{V_{\text{ox}}} = \frac{m_{\text{после}} - (m_{\text{до}} - M_{\text{Al}} Q / 3F)}{S_{\text{ан}} h (1 - P_0)}, \quad (17)$$

где  $m_{\text{до}}$ ,  $m_{\text{после}}$  – масса образца до и после анодирования,  $S_{\text{ан}}$  – площадь анодирования,  $Q$  – заряд, протекший через образец. Расчетное значение  $\rho_{\text{АОА}}$  составило  $3.0 \text{ г/см}^3$ .

#### *Кинетика формирования анодного оксида алюминия*

Кинетику формирования АОА в электролитах на основе серной и селеновой кислот изучали с помощью регистрации стационарных поляризационных кривых при различной температуре электролита (рис. 4а, 4в, 4д). Используемые условия анодирования относятся к кинетическому режиму, так как при фиксированном напряжении плотность тока после непродолжительного начального участка выходит на постоянное значение и не изменяется с ростом толщины оксидной пленки. Отметим, что с ростом температуры электролита при высоком напряжении плотность тока постоянно уменьшалась со временем, это свидетельствует о переходе в смешанный режим анодирования, при котором диффузия ионов в электролите начинает оказывать влияние на скорость протекающих процессов, что приводит к замедлению скорости реакции с увеличением толщины пленки АОА. В связи с этим при напряжении 40 В в 1.0 М растворе  $H_2SeO_4$  данные получены лишь для температуры не выше  $10^\circ C$ , а

в случае 2.0 и 4.0 М растворов  $H_2SO_4$  мы ограничились напряжением 20 и 15 В соответственно.

В связи с тем, что в кинетическом режиме анодирования лимитирующей стадией является процесс растворения АОА у основания пор, полученные данные могут быть использованы для определения кажущейся энергии активации растворения АОА на дне пор под действием электрического поля (рис. 4б, 4г, 4е):

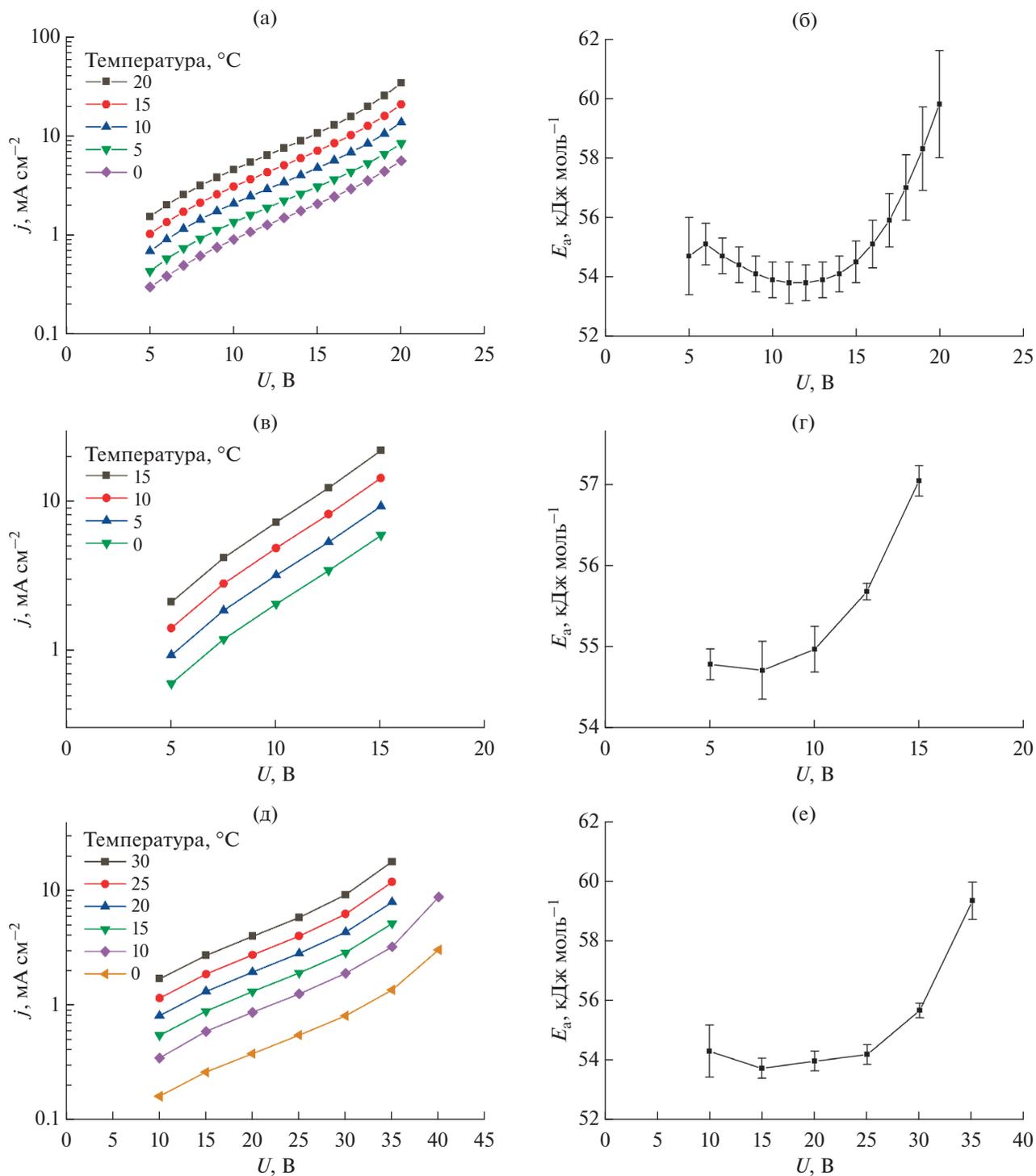
$$\ln j(U, T) = \text{const} - \frac{E_a(U)}{RT}. \quad (18)$$

Полученные значения энергии активации процесса растворения АОА на дне пор в присутствии электрического поля (53–60 кДж/моль, рис. 4б, 4г, 4е) существенно меньше соответствующей величины для процесса химического растворения стенок пор в растворе электролита. Это можно объяснить тем, что под воздействием электрического поля прочность связей Al–O уменьшается.

При всех использованных условиях анодирования наблюдается схожая тенденция. Кажущаяся энергия активации постоянна в среднем диапазоне напряжений и начинает существенно расти при увеличении плотности тока анодирования. Также систематически наблюдается небольшой рост  $E_a$  при минимальном использованном напряжении. Рост энергии активации на правой границе используемых диапазонов напряжений мы связываем с ростом температуры на дне пор в связи с протеканием тока более высокой плотности, приводящего к разогреву АОА. К сожалению, точно определить температуру интерфейса АОА/электролит на дне пор не представляется возможным, в связи с этим значения  $E_a$  при высоких напряжениях стоит считать менее надежными.

При малом напряжении анодирования плотность тока мала и не может приводить к существенному разогреву. Поэтому рост  $E_a$  на нижней границе используемого диапазона напряжений анодирования, очевидно, не связан с отличием температуры интерфейса АОА/электролит от температуры электролита. Известно, что толщина барьерного слоя ( $d_b$ ) линейно увеличивается с напряжением анодирования [24]. Следует отметить, что в уравнении пропорциональности присутствует свободный член, величина которого составляет 2–3 нм [35], данное значение близко к толщине естественного оксида на поверхности алюминия. В связи с этим напряженность электрического поля  $E = U/d_b$  при малом напряжении оказывается ниже, что и приводит к росту энергии активации процесса растворения анодного оксида алюминия на дне пор.

Согласно литературным данным, при приложении анодной поляризации кажущаяся энергия активации растворения анодного оксида алюми-



**Рис. 4.** Стационарные поляризационные кривые, зарегистрированные при анодировании алюминиевой фольги А99Т для различной температуры электролита в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а), 4.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в), 1.0 М H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (д). Рассчитанные значения кажущейся энергии активации формирования анодного оксида алюминия в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б), 4.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (г), 1.0 М H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (е).

ния на дне пор составляет:  $42.5 \pm 1.0$  кДж/моль [36] и  $47.3 \pm 1.0$  кДж/моль [16] в 0.3 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 40 В, что существенно меньше энергии активации химического растворения стенок пор в

электролите анодирования. Таким образом, найденные в настоящей работе величины  $E_a$  согласуются с ранее опубликованными данными и дополняют их.

Полученные данные позволяют оценить влияние температуры на максимально возможную толщину пленки АОА. В качестве критерия растворения верхней части пленки можно принять равенство диаметра пор и расстояния между порами  $D_p = D_{int}$ . Тогда максимальная толщина пленки АОА ( $h_{max}$ ) соответствует толщине пленки, полученной в результате анодирования за время, затраченное на увеличение диаметра пор в верхней части до значения  $D_{int}$ :

$$h_{max}(T) = h_q (D_{int} - D_{p0}) \frac{j(T)}{2v(T)} = h_q (D_{int} - D_{p0}) \frac{j(T_0)}{2v(T_0)} \exp \frac{E_a^{хим} - E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (19)$$

где  $h_q$  — отношение толщины пленки к плотности заряда анодирования,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Поскольку  $E_a^{хим} > E_a$ , то  $h_{max}$  уменьшается с ростом температуры электролита.

Исходя из полученных выше данных, включая  $D_{p0} = 14.1$  нм и  $h_q = 506$  нм см<sup>2</sup>/Кл, процесс растворения в пленке АОА, полученной при напряжении 10 В и 10°C, займет 34 ч при температуре 0°C и всего 3 ч при 19.3°C. При этом, согласно формуле (19), максимальная толщина пленки АОА, полученной при напряжении 10 В, будет уменьшаться с 61 до 25 мкм с увеличением температуры электролита от 0 до 20°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена кинетика формирования и растворения пористого анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот при температуре от 0 до 30°C. На примере электролита 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показано, что кажущаяся энергия активации растворения анодного оксида алюминия у основания пор в процессе анодирования ( $53.2 \pm 1.8$  кДж/моль) существенно ниже, чем соответствующая величина для химического растворения стенок пористой структуры в том же растворе ( $83.3 \pm 2.1$  кДж/моль). Это объясняется ускоренным растворением АОА на дне пор за счет наличия в процессе анодирования электрического поля высокой напряженности в барьерном слое. Для всех рассмотренных электролитов (1.0 М H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) наблюдается небольшое увеличение энергии активации усиленного электрическим полем растворения АОА на дне пор при минимальном использованном напряжении. Эту особенность мы связываем с уменьшением напряженности электрического поля при малом напряжении за счет наличия на поверхности алюминия естественного оксида. В связи с тем, что  $E_a^{хим} > E_a$ , с

понижением температуры электролита максимально достижимая толщина пористой пленки анодного оксида алюминия увеличивается. В частности, максимальная толщина пленки АОА, полученной при напряжении 10 В в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, будет уменьшаться с 61 до 25 мкм с увеличением температуры электролита от 0 до 20°C.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку. Эксперименты в 1.0 М H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> и 4.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-03-01237, а в 2.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — за счет средств гранта РФФИ № 19-33-70091.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bengough G.D., Stuart J.M.* A process of producing a coloured surface on aluminium or aluminium alloys. GB Patent 223995. 1923.
2. *Bengough G.D., Stuart J.M.* Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys. GB Patent 223994. 1923.
3. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. 1984.
4. *Banerjee P., Perez I., Henn-Lecordier L. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 5. P. 292. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.37>
5. *Karpov E.E., Karpov E.F., Suchkov A. et al.* // Sens. Actuators Phys. 2013. V. 194. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.057>
6. *Inada T., Uno N., Kato T. et al.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0016>
7. *Петухов Д.И., Елусеев А.А., Булдаков Д.А. и др.* // Мембраны. 2009. Т. 3. № 43. С. 16.
8. *Wang B., Fei G.T., Wang M. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 36. P. 365601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365601>
9. *Yayoi K., Jinno M., Fujikawa R. et al.* // IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. 2007. V. 2. № 4. P. 463. <https://doi.org/10.1002/tee.20191>
10. *Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 45. P. 12192. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
11. *Li A.P., Müller F., Birner A. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6023. <https://doi.org/10.1063/1.368911>
12. *Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 156. № Supplement C. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.171>

13. *Akiya S., Kikuchi T., Natsui S. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. № Supplement C. P. 471.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.162>
14. *Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 241. P. 362.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.140>
15. *Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 307. P. 13.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.098>
16. *Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 319. P. 88.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.111>
17. *Masuda H., Fukuda K.* // *Science*. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466.  
<https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
18. *Zhao S., Chan K., Yelon A. et al.* // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 19. P. 3004.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200701284>
19. *Patermarakis G., Lenas P., Karavassilis Ch. et al.* // *Electrochim. Acta*. 1991. V. 36. № 3. P. 709.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85162-Z](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85162-Z)
20. *Aerts T., Dimogerontakis Th., De Graeve I. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. № 16. P. 7310.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.044>
21. *Davies J.A., Domeij B., Pringle J.P.S. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1965. V. 112. № 7. P. 675.  
<https://doi.org/10.1149/1.2423662>
22. *Mirzoev R.A., Davydov A.D., Zarubenko E.S. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 218. P. 74.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.115>
23. *Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 243. P. 270.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.025>
24. *O'Sullivan J.P., Wood G.C.* // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 1970. V. 317. № 1531. P. 511.
25. *Kushnir S.E., Komarova T.Yu., Napolskii K.S.* // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. P. 3991.  
<https://doi.org/10.1039/C9TC07079F>
26. *Nazarkina Y., Gavrilov S., Terryn H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 9. P. E166.  
<https://doi.org/10.1149/2.0571509jes>
27. *Nazarkina Y., Kamnev K., Dronov A. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 231. P. 327.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.049>
28. *Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2019. V. 100. P. 104.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
29. *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
30. *Choy T.C.* *Effective medium theory: principles and applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016. 241 p.
31. *Malitson I.H.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1962. V. 52. № 12. P. 1377.  
<https://doi.org/10.1364/JOSA.52.001377>
32. *Santos A., Balderrama V.S., Alba M. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 8. P. 1050.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201104490>
33. *Rahman M.M., Garcia-Caurel E., Santos A. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. № 1. P. 474.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-474>
34. *Beyer K.D., Ravishankara A.R., Lovejoy E.R.* // *J. Geophys. Res. Atmospheres*. 1996. V. 101. № D9. P. 14519.  
<https://doi.org/10.1029/96JD00937>
35. *Xing J., Lu S., Zhang C. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 32. P. 21696.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP03321D>
36. *Kashi M.A., Ramazani A.* // *J. Phys. Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 14. P. 2396.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/14/015>

УДК 542.61

## ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА Fe,Ni-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ Ni-MH АККУМУЛЯТОРОВ

© 2021 г. М. И. Федорова<sup>а</sup>, Ю. А. Заходяева<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а</sup>, В. А. Кренев<sup>а</sup>, А. А. Вошкин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: voshkin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Разработан комбинированный процесс переработки Fe,Ni-содержащих элементов отработанных Ni-MH аккумуляторов. Проведено выщелачивание и последующее экстракционное разделение ионов Fe(III) и Ni(II) из анодных сеток утилизируемых коммерчески доступных аккумуляторов. Впервые показана возможность эффективного разделения ионов Fe(III) и Ni(II) ( $\beta_{\text{Fe/Ni}} = 22$ ) в двухфазной водной системе на основе полипропиленгликоля-425 и фазообразующего раствора выщелачивания на основе хлорида никеля. Полученные результаты могут быть использованы для реализации экстракционных этапов переработки Ni-MH аккумуляторов.

*Ключевые слова:* жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, элементы питания, “зеленая” химия

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020082

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей в современном мире является поиск способов переработки отработанных высокотехнологичных изделий. Сложность их состава и архитектуры определяет необходимость разработки комплексных методов, которые обеспечивали бы высокую эффективность разделения компонентов составляющих их современных неорганических материалов, например, фотокаталитически активных композитов [1], электродов для солнечных батарей [2], магнетоэлектрических преобразователей [3], электрокатализаторов [4, 5], суперконденсаторов [6] и многих других. Особенно остро этот вопрос стоит для отработанных химических источников тока вследствие высоких темпов роста потребления электронного оборудования [7–9]. Содержащиеся в них металлы после переработки могут быть повторно использованы для создания новых перспективных функциональных материалов [10–13].

Первый этап переработки аккумуляторов включает в себя механическое выделение катодного порошка и анода, состоящего из анодного порошка, закрепленного на носителе – анодной сетке. Элементный состав Ni-MH аккумуляторов достаточно широк и включает в себя следующие элементы, мас. %: 17–63 Ni, 8–30 Fe, 12–17 редкоземельные металлы (РЗМ – La, Ce, Nd, Pr, Y),

3.7–5 Co, 1.7–3.1 K, 0.8–2.2 Zn, 0.7–2.3 Mn, 0.2–1.1 Al и другие металлы (Na, Ca, Ag, Pb, Cr, Cu, Ti, V), содержание которых составляет <1% [14–19]. Видно, что Ni-MH аккумуляторы содержат в своем составе в большей степени никель, железо и РЗМ. На втором этапе переработки проводят растворение катода и анода в соляной, серной или азотной кислоте. Анализ литературных данных [14–20] показал, что наиболее эффективное извлечение металлов (Ni, Co, РЗМ, Fe) в ходе выщелачивания анода достигается при использовании 2–6 н растворов серной или соляной кислоты при температуре 60–90°C в течение 100 мин при массовом соотношении твердого материала к жидкости 1 : 21. Дальнейшее выделение и разделение металлов из полученных растворов выщелачивания проводят комбинацией таких методов, как осаждение [15, 16, 21] и жидкостная экстракция [8, 21–31].

На этапе переработки целесообразно последовательно и максимально использовать возможности всех методов разделения (от механических до химических). Так, в работе [18] анод был разделен на активный материал (анодный порошок) и носитель (анодную сетку) и их растворение было проведено отдельно. Авторами был определен состав раствора выщелачивания сетки: основную часть (94.2 мас. %) сетки составляют железо и ни-

кель. В этой связи механическое отделение анодной сетки и ее последующая экстракционная переработка позволяют выделить существенное количество никеля и железа в ходе утилизации анода, тем самым переработка компонентов аккумуляторов становится более рациональной.

Наиболее экономически выгодным способом выделения и разделения Fe(III) и Ni(II) из раствора выщелачивания является жидкостная экстракция [8, 21–28] с использованием нейтральных (трибутилфосфат, LIX-84I и др.) [8, 22, 23], катионообменных (ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), Суапех 272) [21, 24–26], анионообменных (Aliquat 336) [25] и бинарных [25–28] экстрагентов, растворенных в органических растворителях.

Так, для разделения ионов Fe(III) и Ni(II) в хлоридных средах наиболее эффективны нейтральные и анионообменные экстрагенты [8, 22, 23, 25], которые количественно извлекают Fe(III) в широком диапазоне концентраций HCl (2–8 моль/л) и не извлекают Ni(II) ( $E_{Ni} < 2\%$ ) в тех же условиях. В сульфатных средах наиболее подходящими являются катионообменные экстрагенты [21, 24, 25]. Так, при использовании Д2ЭГФК степень извлечения Fe(III) достигает 80% за одну ступень экстракции при pH 4, в то время как степень извлечения Ni(II) практически не зависит от кислотности водного раствора и составляет <5% за одну ступень [21]. Таким образом, эффективность тех или иных экстрагентов зависит от природы среды раствора выщелачивания.

Несмотря на хорошую изученность и высокую эффективность при разделении и концентрировании широкого ряда металлов, в том числе из растворов выщелачивания, вышеперечисленных экстракционных систем, их использование зачастую не отвечает принципам “зеленой” химии. На сегодняшний день одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений экстракционной химии – это поиск экологически безопасных гетерогенных систем. К ним можно отнести двухфазные водные системы, которые применяются для экстракции широкого ряда металлов: Fe, Ni, Co, Al и др. [29–36]. Так, экстракционная система на основе полиэтиленгликоля-1500 и нитрата натрия оказалась эффективной для комплексного извлечения ионов цветных металлов (Fe, Ni, Co, Al, Mn, Zn, Cu) [30], однако ее селективность достаточно низкая, так как большинство металлов в нитратных средах экстрагируется в полимерную фазу в виде гидрофильных аквакатионов, имеющих схожие значения энергии гидратации [37]. Двухфазные водные системы на основе полипропиленгликоля-425 (ППГ-425) и

хлорида натрия [32–34] показали свою эффективность в процессах извлечения ионов железа(III). Так, при концентрации хлорид-ионов в солевой фазе >4 моль/л достигается количественное извлечение Fe(III) [32]. Извлечение и разделение металлов из сульфатных сред с использованием водорастворимых полимеров возможно только в присутствии комплексообразователей (1-нитрозо-2-нафтола, фосфорорганических кислот, тиоцианата калия и др.) [31, 35, 36].

В связи с этим особый интерес представляют исследования, направленные на исключение из экстракционного процесса токсичных и пожароопасных органических растворителей, а также сокращение числа дополнительных реагентов, необходимых для получения гетерогенной системы и эффективного разделения ионов металлов, например Fe(III) и Ni(II).

Цель настоящей работы – разработка технологических этапов выщелачивания и последующего экстракционного разделения ионов Fe(III) и Ni(II) в процессе переработки Fe,Ni-содержащих анодных сеток отработанных коммерчески доступных Ni-MH аккумуляторов с использованием гетерогенной системы на основе ППГ-425.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали цилиндрические Ni-MH аккумуляторы типоразмера AA емкостью 1900 мА/ч и напряжением 1.2 В. Из одной батарейки массой 26.7 г после снятия кожура были выделены активные элементы: анодный порошок (9.2 г), анодная сетка (0.9 г) и катод (9.2 г). Выделенные элементы были охарактеризованы комплексом структурных и спектральных методов.

Состав поверхности анодной сетки определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием растрового электронного микроскопа NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), снабженного энергодисперсионным детектором X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания). Количественный состав сетки определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с разрешением по длине волны ARL Optim'X (Thermo Techno, Швейцария), фазовый состав – с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия).

Растворение анодной сетки проводили при температурах 60 и 90°C в среде 2 М соляной кислоты, а также в растворе 4 М HCl при массовом соотношении тв : ж = 1 : 21.

Разделение ионов металлов раствора выщелачивания проводили в экстракционной системе на ос-

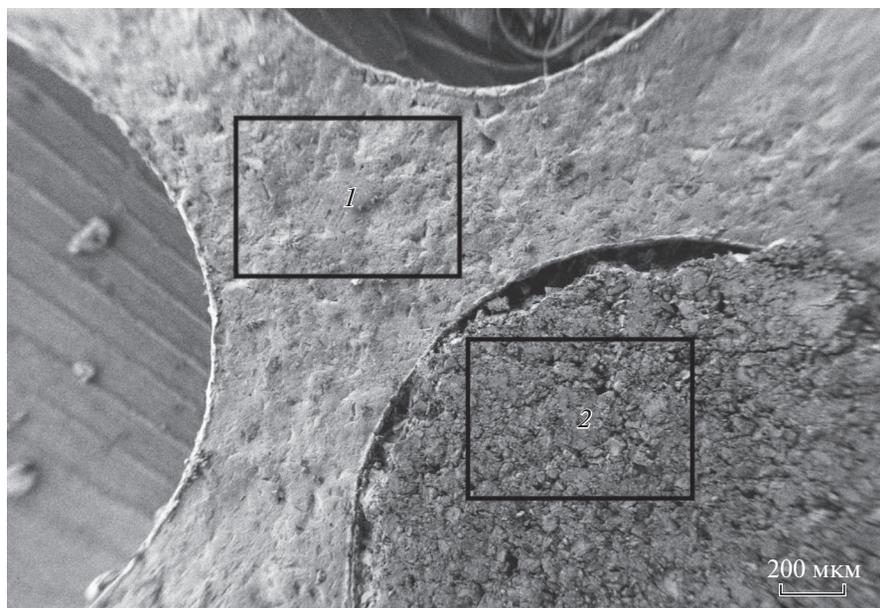


Рис. 1. Внешний вид анодной сетки по данным РЭМ: 1 – поверхность анодной сетки, 2 – анодный порошок.

нове ППГ-425 (Acros Organics, CAS № 25322-69-4) и хлорида натрия квалификации “х. ч.” при температуре 25°C в градуированных центрифужных пробирках в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 30 об/мин до установления термодинамического равновесия (20 мин).

Концентрацию ионов Fe(III) и Ni(II) в растворе выщелачивания, солевой и полимерной фазах после экстракции определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Cary-60 (Agilent Tech., USA) с использованием сульфосалициловой кислоты для анализа содержания Fe(III) при длине волны 420 нм и 4-(2-пиридилazo)резорцина для Ni(II) при длине волны 492 нм.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии трех экспериментов и обработаны с использованием методов математической статистики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенная из Ni-MH аккумулятора типоразмера AA анодная сетка была проанализирована комплексом методов. Внешний вид поверхности сетки представлен на рис. 1.

Методом РСМА был определен состав поверхности анодной сетки (табл. 1): никель 90.7 мас. %, железо 5.3 мас. %, другие элементы представлены в незначительном количестве и могут входить в состав анодного порошка, оставшегося в порах сетки.

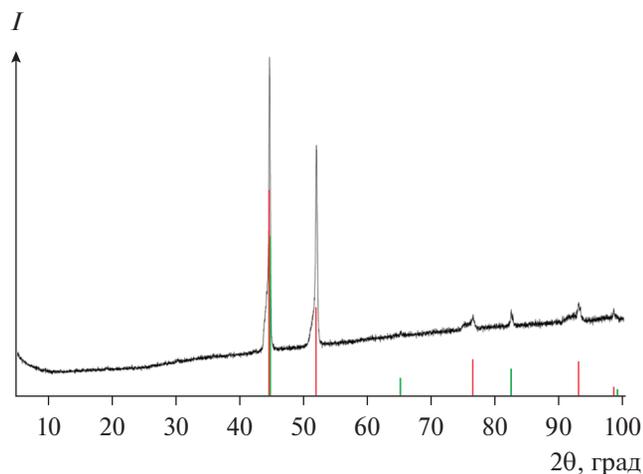
Из представленной на рис. 2 дифрактограммы порошкообразной анодной сетки следует, что в ее состав входит металлический никель, а также сплав железа и никеля (состав сплава, приведенный в базе данных PDF2, соответствует формуле  $Fe_{0.7}Ni_{0.3}$ ).

Рентгенофлуоресцентный анализ (табл. 2) показал, что в состав сетки входят железо (49.3 мас. %), никель (49.2 мас. %) и следовые количества других металлов: Mn, K, Ca, Cr, V, Ti. Их содержание составляет от 0.26 до 0.09 мас. % от общего количества железа и никеля, вследствие чего их выделение является нецелесообразным, поэтому далее мы рассматриваем задачу разделения Fe и Ni.

Выщелачивание анодной сетки соляной кислотой проводили в условиях, представленных в табл. 3. Там же приведены значения концентраций железа, никеля и соляной кислоты в полученных в результате выщелачивания растворах. При проведении выщелачивания 2 М раствором соляной кислоты при массовом соотношении тв : ж = 1 : 21 и температурах 60 и 90°C были получены растворы, содержащие Fe(III) и Ni(II) в близких концентрациях (табл. 3) с остаточным содержанием соляной кислоты 0.7 моль/л. Про-

Таблица 1. Элементный состав поверхности анодной сетки, определенный методом РСМА

Элемент	Ni	Fe	K	Co
Содержание, мас. %	90.6	5.3	0.7	0.2



**Рис. 2.** Дифрактограмма анодной сетки. Штрих-диаграмма красного цвета отвечает металлическому никелю, штрих-диаграмма зеленого цвета — сплаву  $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ .

цесс выщелачивания до полного растворения анодной сетки длился в течение 24 и 12 ч соответственно. Использование более концентрированного раствора соляной кислоты (4 М  $\text{HCl}$ , соотношение тв : ж = 1 : 21) позволило существенно сократить время выщелачивания. Был выполнен цикл исследований по выщелачиванию анодной сетки 4 М раствором соляной кислоты при 60 и 90°C, получены растворы с идентичным содержанием металлов и остаточным содержанием соляной кислоты 3 моль/л. Процесс выщелачивания до полного растворения анодной сетки длился 7 и 2 ч соответственно.

Следует отметить, что во всех случаях происходило полное растворение анодной сетки. При этом целесообразно использовать более концентрированную соляную кислоту, а повышение

**Таблица 2.** Брутто-состав анодной сетки, определенный с использованием рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Содержание, мас. %	$\pm\Delta$
Ni	49.2	0.3
Fe	49.3	0.3
Mn	0.19	0.02
K	0.26	0.03
Ca	0.17	0.02
Cr	0.09	0.01
V	0.15	0.02
Ti	0.13	0.02
S	<0.01	—
P	<0.01	—

температуры до 90°C является неоправданным. Таким образом, в качестве наиболее благоприятного предложен следующий режим выщелачивания:  $C(\text{HCl}) = 4$  моль/л;  $t = 60^\circ\text{C}$ ; тв : ж = 1 : 21, 7 ч (табл. 3). Соответственно, дальнейшие исследования по разделению ионов железа(III) и никеля(II) были выполнены из растворов выщелачивания состава, моль/л:  $\text{Fe(III)} 0.875$ ,  $\text{Ni(II)} 0.817$ ,  $\text{HCl} 3$ .

Как было показано нами ранее [32], эффективное извлечение ионов  $\text{Fe(III)}$  из хлоридных растворов возможно в экстракционных системах на основе ППГ-425. Синтез экстракционной системы в этом случае проводится с использованием полимера, хлорида натрия и воды. В настоящем исследовании для экстракционного разделения исследуемой пары металлов мы использовали экстракционные системы двух типов, в которых образование гетерогенной системы с ППГ-425 происходило за счет использования в качестве фазообразователя имеющегося в растворе выщелачивания хлорида никеля(II) и за счет введения фазообразующего компонента — хлорида натрия.

В первом случае на основании данных о фазовых равновесиях в системах с ППГ-425 мы предположили, что гетерогенная система может быть образована на основе хлорида никеля без введения дополнительных высаливающих агентов. В раствор выщелачивания был введен ППГ-425 (30 мас. %). Эксперименты проводили при температурах 25, 40 и 60°C. В полученной системе коэффициент распределения железа(III) составил ~2.6, а никеля(II) — 0.12, что обеспечивало коэффициент разделения 22. Полученные данные (табл. 4) свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения металлов в данной экстракционной системе остаются постоянными в широком диапазоне температур. Это позволяет вести экстракцию при температуре 60°C без охлаждения раствора выщелачивания. Таким образом, нами впервые была получена и применена устойчивая гетерогенная система на основе ППГ-425 и хлорида никеля. Следует отметить, что в экстракционной системе на основе ППГ-425 и хлорида натрия уже при 40°C образуется трехфазная система (две жидкие и одна твердая фазы).

Ионы  $\text{Fe(III)}$  из хлоридных сред в двухфазных водных системах на основе водорастворимых полимеров экстрагируются в виде анионных комплексов состава  $[\text{FeCl}_4]^-$  [32]. Таким образом, увеличение концентрации хлорид-ионов в солевой фазе будет увеличивать коэффициент распределения железа(III). На основании данных о фазовых равновесиях в системе с ППГ-425 и хлори-

**Таблица 3.** Параметры и состав раствора выщелачивания анодной сетки Ni-MH-аккумулятора соляной кислотой

Условия выщелачивания	Концентрация, моль/л		
	Fe	Ni	HCl
$C(\text{HCl}) = 2$ моль/л; $t = 60^\circ\text{C}$ ; тв : ж = 1 : 21, 24 ч	0.875	0.812	0.7
$C(\text{HCl}) = 2$ моль/л; $t = 90^\circ\text{C}$ ; тв : ж = 1 : 21, 12 ч	0.878	0.819	0.7
$C(\text{HCl}) = 4$ моль/л; $t = 60^\circ\text{C}$ ; тв : ж = 1 : 21, 7 ч	0.875	0.817	3
$C(\text{HCl}) = 4$ моль/л; $t = 90^\circ\text{C}$ ; тв : ж = 1 : 21, 2 ч	0.879	0.818	3

дом натрия [38] нами был выбран состав, соответствующий устойчивой гетерогенной системе ППГ-425 (30 мас. %)–NaCl (8 мас. %)–H<sub>2</sub>O, который был получен путем добавления к раствору выщелачивания полипропиленгликоля-425 и хлорида натрия. Согласно установленным значениям коэффициентов распределения (табл. 4), предложенная система демонстрирует существенно большее значение коэффициента разделения ионов Fe(III) и Ni(II) ( $\beta_{\text{Fe/Ni}} = 63.2$ ).

Таким образом, показана возможность эффективного экстракционного разделения Fe(III) и Ni(II) как с использованием гетерогенной системы на основе раствора выщелачивания и ППГ-425, так и с добавлением хлорида натрия. При этом очевидно, что система без хлорида натрия представ-

ляется более перспективной, так как позволяет существенно увеличить число степеней свободы в управлении экстракционным разделением (широкий интервал температур и области двухфазного расслаивания), а также уменьшить количество реагентов для проведения процесса разделения, что обеспечит минимизацию коррозии экстракционного оборудования и в полной мере согласуется с принципами “зеленой” химии.

На основании проведенных исследований нами предложена и реализована принципиальная схема переработки анодной сетки Ni-MH аккумулятора, представленная на рис. 3.

Измельченную анодную сетку растворяли в 4 М растворе HCl при 60°C в течение 7 ч. Для экстракционного разделения металлов использовали двухфазную гетерогенную систему на основе ППГ-425 (30 мас. %) и раствора выщелачивания. Процесс был реализован в экстракционном каскаде из смесителей-отстойников в режиме противотока. Было установлено, что проведение пяти ступеней экстракции позволяет получить водно-солевой раствор, содержащий не менее 99 мас. % Ni(II), и водно-полимерный раствор, содержащий не менее 99 мас. % Fe(III). Учитывая, что обе фазы – рафинат и экстракт – водные (это одно из существенных преимуществ двухфазных водных систем по сравнению с гетерогенной системой вода–органический растворитель), возможно дальнейшее эффективное электроосаждение железа из экстракта и никеля из рафината [39, 40].

Оставшиеся после извлечения металлов растворы могут быть переработаны с выделением ППГ-425 и раствора соляной кислоты, которые далее будут направлены на стадию экстракционного разделения и выщелачивания соответственно.

**Таблица 4.** Коэффициенты распределения и коэффициенты разделения ( $\beta_{\text{Fe/Ni}}$ ) металлов в зависимости от состава экстракционной системы и температуры

Состав системы	$D_{\text{Fe}}$	$D_{\text{Ni}}$	$\beta_{\text{Fe/Ni}}$
Раствор выщелачивания ( $C(\text{HCl}) = 3$ моль/л) + ППГ-425 (30 мас. %), $t = 25^\circ\text{C}$	2.64	0.12	22
Раствор выщелачивания ( $C(\text{HCl}) = 3$ моль/л) + ППГ-425 (30 мас. %), $t = 40^\circ\text{C}$	2.56	0.12	21.3
Раствор выщелачивания ( $C(\text{HCl}) = 3$ моль/л) + ППГ-425 (30 мас. %), $t = 60^\circ\text{C}$	2.51	0.11	22.8
Раствор выщелачивания ( $C(\text{HCl}) = 3$ моль/л) + ППГ-425 (30 мас. %) + NaCl (8 мас. %), $t = 25^\circ\text{C}$	11.38	0.18	63.2

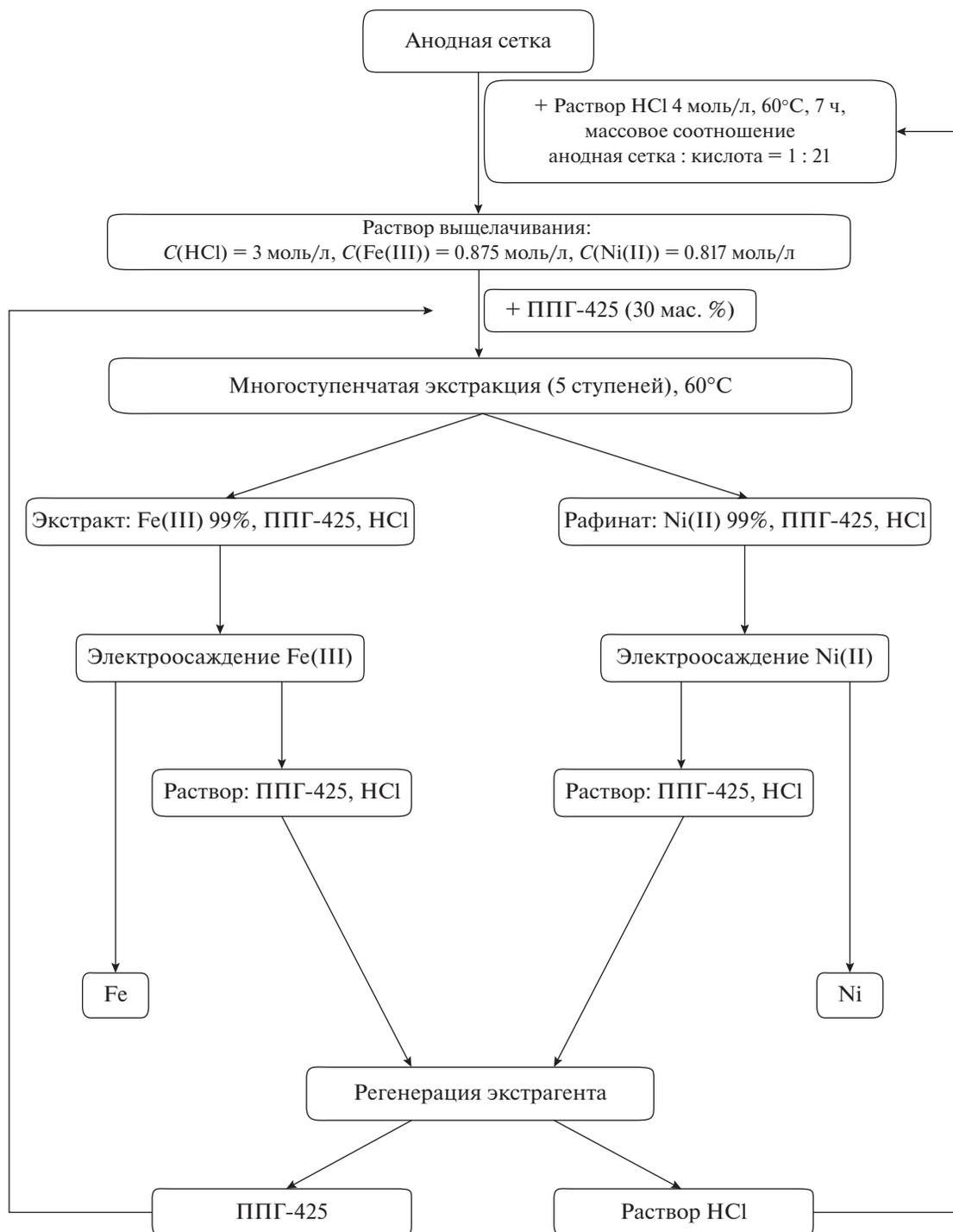


Рис. 3. Принципиальная схема переработки анодной сетки Ni-MH аккумулятора с получением железа и никеля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе нами проведено выщелачивание и последующее экстракционное разделение ионов Fe(III) и Ni(II) из анодной сетки отработанных Ni-MH аккумуляторов. Показано, что экстракционная система, полученная при смешении

раствора выщелачивания и полипропиленгликоля-425, обеспечивает разделение ионов Fe(III) и Ni(II) с коэффициентом разделения  $>22$ . Предложена принципиальная схема переработки Fe,Ni-содержащих элементов отработанных Ni-MH аккумуляторов с замкнутым циклом по реагентам. Таким образом, на стадии переработки

анодной сетки обеспечивается полное разделение и выделение железа и никеля в форме, пригодной для дальнейшего использования.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mao M., Xu J., Li Y., Liu Z. // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 3521. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04205-0>
2. Larina L.L., Alexeeva O.V., Almjasheva O.V. et al. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. P. 70. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-1-70-75>
3. Hohenberger S., Jochum J.K., Van Bael M.J. et al. // *Materials*. 2020. V. 13. P. 197. <https://doi.org/10.3390/ma13010197>
4. Kodinisev I.A., Martinson K.D., Lobinsky A.A., Popkov V.I. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. P. 573. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-5-573-578>
5. Ramos-Garcés M.V., Colón J.L. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 822. <https://doi.org/10.3390/nano10050822>
6. Dakshana M., Meyvel S., Malarvizhi M., Sathya P. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2020. V. 11. P. 230. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-230-236>
7. Assefi M., Maroufi S., Yamauchi Y., Sahajwalla V. // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020. V. 24. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.005>
8. Yi X., Huo G., Tang W. // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 192. Art. 105265. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105265>
9. Lin S.-L., Huang K.-L., Wang I.-C. et al. // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2016. V. 66. № 3. P. 296. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1131206>
10. Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L. et al. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 290. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.066>
11. Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Spivak N.Ya., Ivanov V.K. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. P. 1556. <https://doi.org/10.1134/S003602361413004X>
12. Shilova O.A., Nikolaev A.M., Kovalenko A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 426. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030134>
13. Urkasym kyzy S., Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E. et al. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. P. 1635. <https://doi.org/10.1134/S0022476619100093>
14. Sobianowska-Turek A. // *Waste Manage.* 2018. V. 77. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.046>
15. Korkmaz K., Alemrajabi M., Rasmuson A.C., Forsberg K.M. // *Metals*. 2018. V. 8. № 12. P. 1062. <https://doi.org/10.3390/met8121062>
16. Fernandes A., Afonso J.C., Dutra A.J.B. // *Hydrometallurgy*. 2013. V. 133. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017>
17. Li L., Xu S., Ju Z., Wu F. // *Hydrometallurgy*. 2009. V. 100. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>
18. Larsson K., Ekberg C., Ødegaard-Jensen A. // *Waste Manage.* 2013. V. 33. P. 689. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.001>
19. Yang X., Zhang J., Fang X. // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 279. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.027>
20. Liu C., Deng Y., Chen J. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 26. P. 7551. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01427>
21. Agarwal V., Khalid M.K., Porvali A. et al. // *Sustainable Materials and Technologies*. 2019. V. 22. A. e00121. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00121>
22. Lee M.-S., Lee K.-J. // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.010>
23. Hu F., Hu H., Yang J. et al. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 291. A. 111253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111253>
24. Olivier M.C., Dorfling C., Eksteen J.J. // *Miner. Eng.* 2012. V. 27–28. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.12.006>
25. Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2003. V. 48. № 4. P. 608. [Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. // *Журн. неорганической химии*. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.]
26. Voshkin A.A., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 387. [Вошкин А.А., Белова В.В., Заходяева Ю.А. // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 3. С. 362.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618030233>
27. Voshkin A.A., Kodin N.V., Kondakov D.F., Kostanyan A.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 5. P. 794. [Вошкин А.А., Кодин Н.В., Кондаков Д.Ф., Костанян А.Е. // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 5. С. 852.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610050220>
28. Voshkin A.A., Belova V.V., Zhilov V.I. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 49. № 8. P. 1278. [Вошкин А.А., Жидкова Т.И., Белова В.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2004. Т. 49. № 8. С. 1384.]
29. Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 3549. <https://doi.org/10.3390/molecules24193549>
30. Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'yeva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 4078. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
31. Zakhodyaeva Yu.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. № 5. P. 883. [Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Соловьева М.С., Вошкин А.А. // *Химическая технология*. 2016. Т. 17. № 12. С. 569.] <https://doi.org/10.1134/S0040579517050244>
32. Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 5. P. 735. [Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. // *Теорет. основы хим. технологии*. 2019. Т. 53. № 5.

- C. 510.]  
<https://doi.org/10.1134/S0040579519050373>
33. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 304.  
<https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>
34. Fedorova M.I., Zinovyeva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 313. [Федорова М.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 202.]  
<https://doi.org/10.1134/S0040579520020037>
35. da Rocha Patrício P., Mesquita M.C., da Silva L.H.M., da Silva M.C.H. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 193. P. 311.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>
36. Valadares A., Valadares C.F., de Lemos L.R. al. // Hydrometallurgy. 2018. V. 181. P. 180.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.006>
37. Yizhak M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. № 18. P. 2995.
38. Cheluget E.L., Gelinás S., Vera J.H., Weber M.E. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 1. P. 127.  
<https://doi.org/10.1021/je00013a036>
39. Torabinejad V., Aliofkhaeaei M., Assareh S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 841.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>
40. Oriňáková R., Strečková M., Trnková L. et al. // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 594. № 2. P. 152.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.031>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРИЛЕНА  
НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МОНОСЛОЯМИ  
ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА<sup>1</sup>

© 2021 г. А. И. Звягина<sup>а</sup>, Е. А. Гусарова<sup>а</sup>, А. А. Аверин<sup>а</sup>, М. А. Калинина<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: kalinina@phyc.ac.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020 г.

После доработки 23.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Выявление факторов, влияющих на перенос энергии в гибридных системах на основе органических сенсбилизаторов и двумерных углеродных материалов, представляет собой одну из актуальных проблем физикохимии тонких пленок, решение которой позволит рационализировать дизайн оптоэлектронных устройств нового типа. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) установлена роль заместителей в молекуле перилена в переносе энергии между хромофором и монослоем восстановленного оксида графена (ОГ). Показано, что адсорбция производного перилена с плоской геометрией на восстановленном ОГ приводит к тушению флуоресценции и усилению КР хромофора. В то же время при иммобилизации “плоского” хромофора на чистом кремнии или перилена с изопентильными заместителями на монослое восстановленного ОГ не удается зарегистрировать КР-полосы перилена несмотря на присутствие его пиков флуоресценции в спектрах. Эффект усиленного поверхностью КР обусловлен сильными взаимодействиями между незамещенным хромофором и восстановленным ОГ за счет ароматического стекинга, обеспечивающими эффективный перенос энергии между компонентами системы. Взаимодействия между замещенным хромофором и углеродным каркасом ослаблены из-за стерических затруднений, что выражается в отсутствии эффекта усиления КР.

*Ключевые слова:* спектроскопия КР, перенос заряда

DOI: 10.31857/S0044457X21020239

ВВЕДЕНИЕ

Оксид графена (ОГ) представляет собой окисленную форму графена, которая на сегодняшний день является одной из наиболее интенсивно изучаемых двумерных модификаций углерода. Интерес к оксиду графена обусловлен уникальной комбинацией физико-химических свойств и особой структурой латерально протяженного материала нанометровой толщины [1], при этом простота его получения из доступного сырья имеет большое значение с точки зрения практического применения материалов на основе ОГ. Как правило, оксид графена получают в виде гидрозолей частиц нанометровой толщины и с латеральными размерами от десятков нанометров до десятков микрон [2–4] путем расщепления графитовой пудры в водных растворах сильных окислителей [5–8]. Кислородсодержащие группы (гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные), распо-

ложенные по обеим сторонам плоскости углеродного каркаса ОГ, предоставляют возможность для его дальнейшей функционализации путем их химической модификации и/или прививки к ним различных молекулярных фрагментов, ассоциатов или других неорганических частиц [9–11]. При необходимости кислородные группы могут быть удалены из структуры ОГ с помощью термического отжига или химической обработки с образованием восстановленного ОГ, обладающего выраженными полупроводниковыми свойствами [12–15]. Специфическое строение двумерной частицы “Арлекин”, сочетающей в своей структуре гидрофобные участки и гидрофильные группы, позволяет использовать ОГ в качестве мягкого поверхностно-активного вещества для получения адсорбционных монослоев на межфазных границах и стабилизаторов эмульсий Пикеринга [16]. Наконец, ОГ и материалы на его основе обладают сенсорными и (фото)каталитическими свойствами, что делает ОГ особенно ценным базовым компонентом различных композитных материа-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020239.

лов и функциональных устройств [17, 18]. Двумерная структура ОГ позволяет легко интегрировать тонкие пленки и монослои на его основе в архитектуру слоистых систем различного назначения, таких как сенсоры, катализаторы, оптические переключатели, элементы оптических ячеек и т.д.

Благодаря сочетанию перечисленных качеств ОГ в настоящее время является одним из самых популярных наноразмерных материалов для сборки слоистых гибридных систем, в которых он выступает в качестве неорганической матрицы, объединенной с различными фотоактивными органическими соединениями, прежде всего полициклическими хромофорами, которые широко используются при создании фото- и электрофотокатализаторов, сенсibilизированных солнечных ячеек, фотовольтаических элементов и т.д. [19]. Одна из главных целей создания таких систем заключается в достижении синергетического эффекта за счет согласованного действия органического и неорганического компонентов, подразумевающего управление взаимодействиями между ними. Предполагается, что для систем на основе ОГ и его производных и органических хромофоров такие эффекты, как правило, реализуются при сильных взаимодействиях между углеродным каркасом и органическими молекулами за счет процессов эффективного переноса энергии и заряда, которые могут быть измерены различными оптическими, электрохимическими или электрофизическими методами [20–22]. В то же время по мере компактификации таких систем и перехода к ультратонким композитам, содержащим однослойные частицы и единичные молекулы или их ансамбли, прямая оценка силы этих взаимодействий связана со значительными экспериментальными трудностями в силу малого количества измеряемого материала. Поэтому особое значение приобретает поиск методов, которые могли бы прямо или косвенно определять силу взаимодействий и эффективность процессов переноса между ОГ и молекулами хромофора в тонкой пленке и тем самым обеспечивали бы возможность предварительного выбора оптимальной композиции слоистой структуры на основе ОГ.

В качестве одного из возможных подходов к решению этой задачи в настоящей работе предлагается использовать метод спектроскопии усиленного поверхностно комбинационного рассеяния (КР) [23–25], где ОГ может выступать в качестве субстрата за счет химического механизма усиления сигнала КР, основанного на переносе энергии и/или заряда между анализитом и субстратом [26–28]. Таким образом, спектры КР для ультратонкой системы ОГ–хромофор могут служить индикатором взаимодействий между углеродной матрицей и органическим компонентом.

Как и графен, ОГ способен эффективно тушить флуоресценцию хромофоров, адсорбированных на его поверхности. Это позволяет решить проблему фоновой люминесценции, мешающей регистрации сигнала КР в отсутствие тушителя [29–31]. Благодаря наличию функциональных групп на поверхности ОГ адсорбцией молекул на его поверхности можно управлять, подбирая оптимальное значение рН анализируемого раствора в зависимости от катионной или анионной природы хромофора [32]. Восстановление ОГ позволяет увеличить сопряжение в системе и ее гидрофобность и тем самым увеличить взаимодействие ОГ с поли- и макроциклическими соединениями. Существуют три основные стратегии получения тонких пленок на основе восстановленного ОГ для спектроскопии КР: а) химическое восстановление в объеме гидрозоля с последующим нанесением на предварительно силанизированную твердую подложку [26, 33]; б) химическое или термическое восстановление ОГ в уже сформированных на поверхности пленках [27]; в) соосаждение восстановленного ОГ с адсорбированными из раствора молекулами хромофора на подложку [33]. Как правило, эти методы приводят к образованию островковых или полислоистых пленок значительной толщины (до 200 мкм) и не позволяют формировать тонкие однородные пленки, пригодные для интеграции в наноразмерные слоистые архитектуры. В настоящей работе для формирования ультратонких однородных пленок восстановленного ОГ был использован разработанный нами ранее метод переноса адсорбционных слоев ОГ непосредственно с межфазной границы вода/масло с последующим восстановлением с помощью микроволнового излучения [16, 34].

Для оценки влияния строения молекул-хромофоров на интенсивность их взаимодействия с монослоем ОГ были выбраны два структурно различных производных перилена с различными заместителями: диангидрид перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA) и изопентилдиимид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (EP-PDI) (рис. 1). Производные перилена широко используются в органических солнечных элементах в качестве красителей-сенсibilизаторов [35]. Благодаря ароматической системе периленового фрагмента оба хромофора склонны к  $\pi$ – $\pi$ -стекингу. В то же время наличие в молекуле EP-PDI изопентильных заместителей, развернутых перпендикулярно к плоскости  $\pi$ -системы, должно затруднять взаимодействие такого хромофора с углеродным субстратом [36]. Напротив, плоская геометрия PTCDA должна обеспечивать максимально эффективный контакт между молекулами хромофора и двумерным углеродом [37].

С помощью спектроскопии КР и флуоресцентной микроскопии были исследованы оптические свойства ультратонких композитов на основе этих

соединений и монослоев восстановленного ОГ. На основе полученных данных проведена оценка влияния молекулярной структуры хромофора на эффективность его взаимодействия с однослойной пленкой восстановленного оксида графена как оптического субстрата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

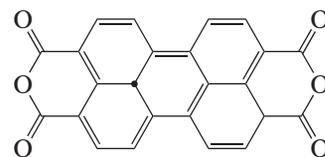
Гидрозоль ОГ с концентрацией 1.5 мас. % синтезировали по модифицированному методу Хаммера, описанному в [16]. Диангидрид перилентетракарбоновой кислоты изопентилдиимид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, *n*-гексан, ДМСО, хлороформ аналитической чистоты были приобретены у Sigma-Aldrich. Деионизированную воду с сопротивлением 16 МΩ, полученную с помощью системы “Водолей” (Химэлектроника), использовали для приготовления гидрозоля ОГ заданной концентрации. Кремниевые и кварцевые пластины очищали смесью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении 1 : 1 в течение 20 мин, промывали деионизированной водой 20 раз и затем сушили в сушильном шкафу при температуре 170°C на воздухе. Чистые подложки хранили в закрытом контейнере на воздухе.

Для получения монослоев ОГ на твердых подложках 25 мл гидрозоля ОГ с концентрацией 0.4 г/л наливали в стеклянный бюкс диаметром 40 мм и высотой 30 мм. Затем с помощью автоматического диппера в гидрозоль вертикально опускали очищенную пластину на 2/3 высоты. Поверх гидрозоля ОГ наслаивали 5 мл *n*-гексана. Полученную двухфазную систему оставляли на 40 мин для формирования адсорбционного слоя ОГ на границе фаз гидрозоль ОГ/*n*-гексан. Затем пластинку поднимали со скоростью 1 мм/мин, сохраняя межфазную границу на протяжении всего процесса переноса. Подложку с перенесенным таким способом монослоем ОГ сушили на воздухе в течение суток [16, 34].

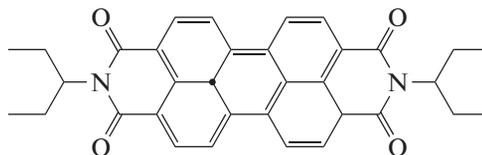
Для получения покрытий восстановленного ОГ монослой оксида графена восстанавливали с помощью нагрева в микроволновой печи Panasonic NN-DF383BZPE (1000 Вт) в атмосфере аргона. В случае кремниевой подложки время восстановления составляло 3 мин, для кварцевой подложки – 80 мин [16].

Для осаждения PTCDA на твердые подложки 25 мкл раствора PTCDA в ДМСО с концентрацией  $1 \times 10^{-6}$  М наносили на субстрат каплями по 5 мкл, затем сушили под вакуумом при 150°C в два этапа (40 мин и 12 ч) и промывали горячим ДМСО для удаления избытка красителя, после чего еще сушили под вакуумом 40 мин при 150°C.

Для иммобилизации EP-PDI подложки погружали в 1 мл раствора красителя в хлороформе с концентрацией  $1 \times 10^{-8}$  М, налитого в пеницил-



PTCDA



EP-PDI

Рис. 1. Структурные формулы диангидрида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDA) и изопентилдиимида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (EP-PDI).

линовый флакон диаметром 20 мм, и оставляли неплотно прикрытым до полного испарения растворителя.

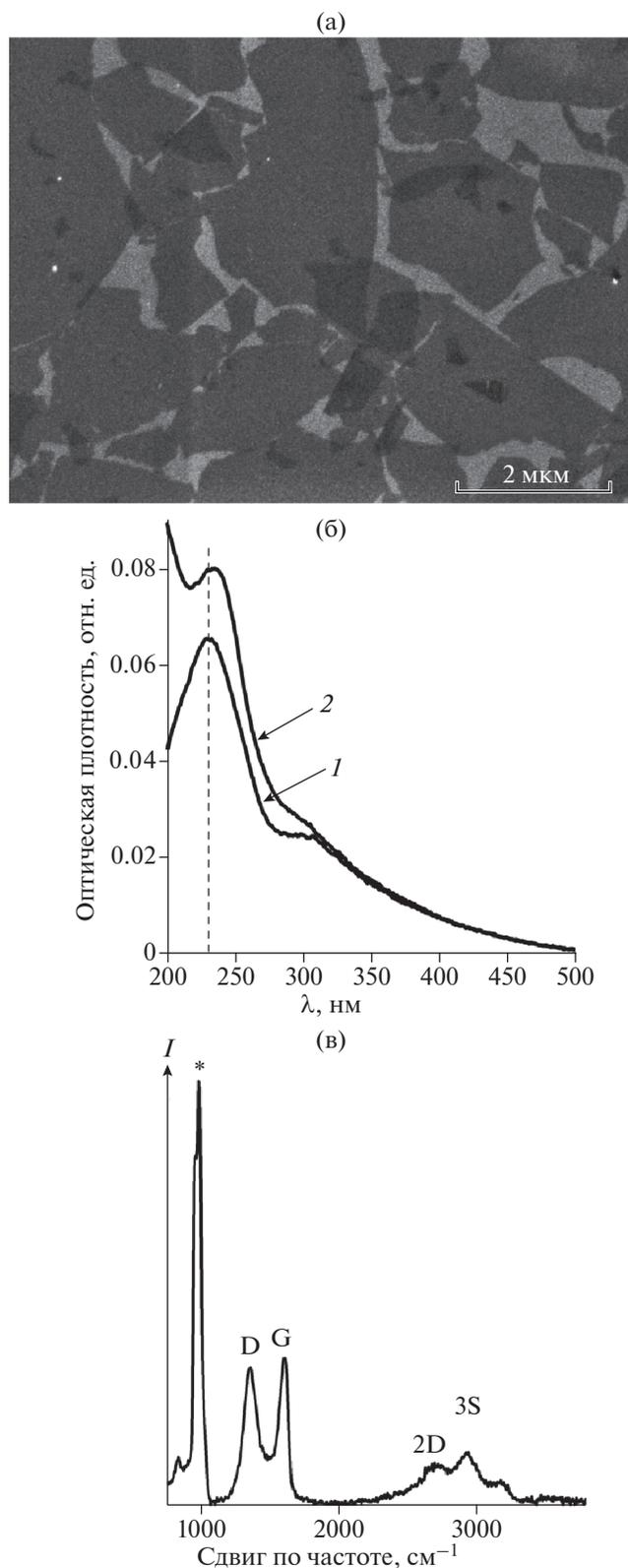
Спектры КР и флуоресценции монослоев восстановленного ОГ с иммобилизованными хромофорами регистрировали с помощью спектрометра КР Senterra фирмы Bruker. В качестве источника излучения использовали полупроводниковый Nd:YAG-лазер с длиной волны 532 нм. Фокусировку лазерного пучка проводили с использованием  $\times 20$  объектива (диаметр освещаемой площадки  $\sim 2$  мкм). Мощность лазера составляла  $< 0.2$  мВт.

Оптические микрофотографии получены с помощью микроскопа Ломо Микмед-2 в видимом свете и в свете флуоресценции с использованием  $\times 20$  объектива.

Для определения углов смачивания использовали KSV Contact Angles Measurement System-101, объем каплей составлял 5 мкл. Из-за маленького размера подложек ( $1 \times 1$  см) для одной подложки возможно только одно измерение. Для получения достоверных результатов монослой ОГ переносили на три кремниевые подложки, для каждой подложки углы смачивания измеряли до и после нагрева в микроволновой печи. Усредненный угол смачивания монослоев ОГ и восстановленного ОГ рассчитывали как среднее арифметическое полученных значений.

Электронные спектры поглощения исследуемых систем на кварцевых подложках регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 2450 PC в диапазоне длин волн 200–700 нм.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 с детектором вторич-



**Рис. 2.** СЭМ-фотография монослоя восстановленного ОГ на кремниевой подложке (а), оптические спектры поглощения монослоя ОГ до (1) и после (2) обработки в микроволновой печи (б), спектр КР монослоя ОГ на кремниевой подложке, звездочкой обозначена полоса кремния при  $975 \text{ см}^{-1}$  (в).

ных электронов, ускоряющее напряжение составляло 1 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве субстратов для спектроскопии КР использовали монослои восстановленного оксида графена. Во-первых, такая морфология субстрата исключает влияние контакта между слоями в пленке ОГ на взаимодействие между субстратом и органическими молекулами. Во-вторых, восстановление ОГ увеличивает долю сопряженных доменов на листе, что облегчает взаимодействие ароматического остова периленовых производных с электронной системой восстановленного ОГ. Монослои формировали на межфазной границе масло/вода, а затем переносили на твердые подложки по разработанной ранее методике [16, 34]. Для этого подложку вертикально погружали в гидрозоль ОГ на 2/3 высоты, поверхность водной фазы наслаивали *n*-гексаном и оставляли систему на некоторое время для формирования адсорбционного слоя ОГ. Затем подложку медленно поднимали, сохраняя межфазную границу жидкость/жидкость, и сушили на воздухе в течение суток. Для восстановления оксида графена подложки с монослоем ОГ нагревали в микроволновой печи в атмосфере аргона. Разогрев подложки при взаимодействии с микроволновым излучением приводит к быстрому восстановлению ОГ (время восстановления зависит от материала подложки и составляет от 4 до 80 мин). Данные СЭМ подтверждают формирование плотноупакованных монослоев с низкой долей перекрывания между листами (рис. 2а). По данным атомно-силовой микроскопии, толщина такого покрытия составляет  $\sim 1.5 \text{ нм}$ , что соответствует толщине одиночного листа ОГ [16, 34]. Исследование монослоев ОГ до и после обработки в микроволновой печи показало, что микроволновый нагрев приводит к увеличению угла смачивания от  $(23 \pm 1)^\circ$  до  $(49 \pm 1)^\circ$ . Кроме того, возрастает интенсивность основной полосы поглощения ОГ в области 230 нм в сочетании с bathochromic сдвигом на 5 нм (рис. 2б). Полученные данные указывают на восстановление сопряжения в электронной системе ОГ. Несмотря на это в спектрах КР монослоев ОГ до и после восстановления нет достоверных различий, что может быть связано с дефектностью листов на площади, соизмеримой с площадью пятна возбуждающего лазера. Как видно из рис. 2в, в спектре присутствует выраженная полоса G, характеризующая колебания системы  $sp^2$ -углеродных связей ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ), и полоса D, отвечающая дефектам в двумерной структуре ( $1354 \text{ см}^{-1}$ ), а также полосы второго порядка: 2D при  $2700 \text{ см}^{-1}$  и 3S в области  $2900 \text{ см}^{-1}$ , представляющая собой сумму полос D и G.

Процедура иммобилизации РТСДА на монослое восстановленного ОГ и чистой кремниевой

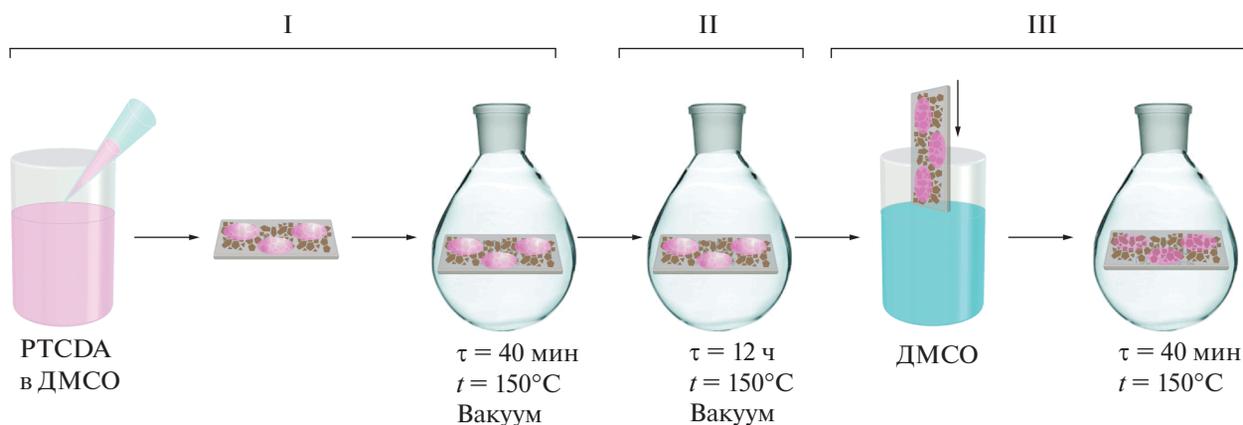


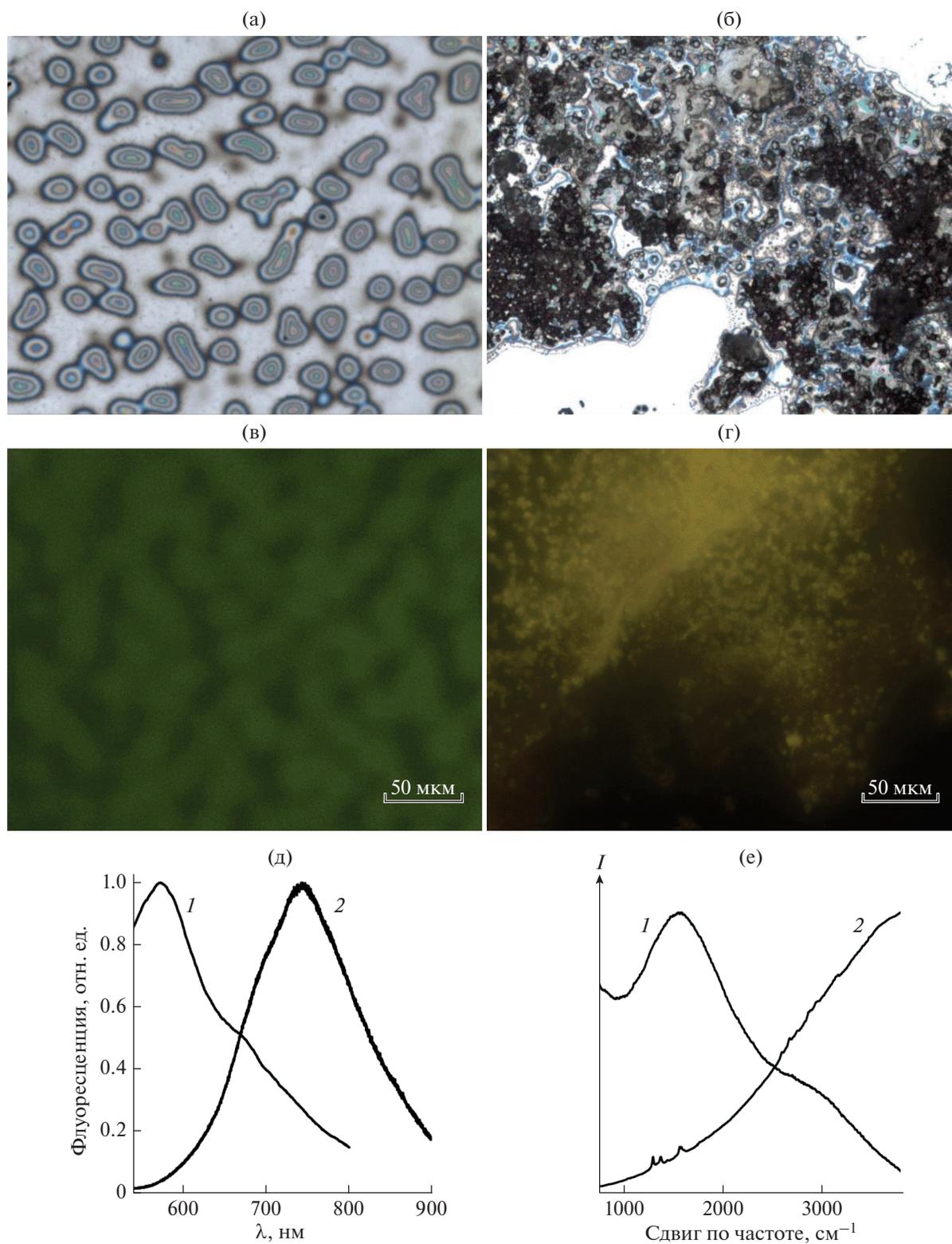
Рис. 3. Схема иммобилизации РТСДА на твердой подложке.

подложке включала три стадии (рис. 3). На первой стадии раствор РТСДА в ДМСО раскапывали на подложке и сушили под вакуумом 40 мин, на второй – образцы подвергали длительной сушке (в течение 12 ч), на третьей стадии подложки промывали большим объемом растворителя для удаления не связанного с субстратом хромофора и снова сушили.

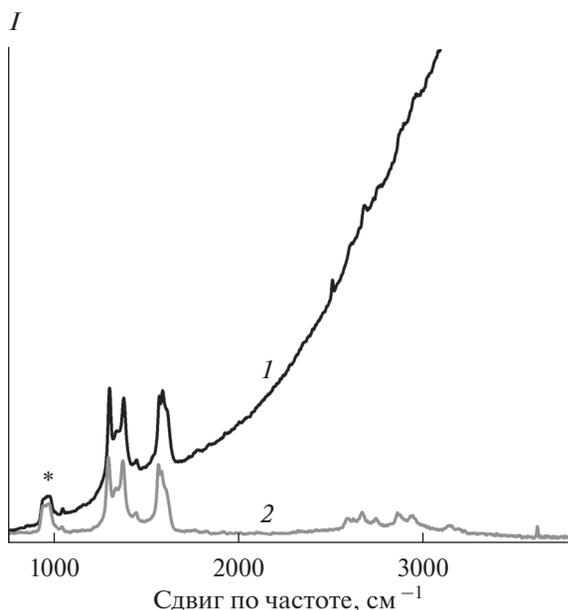
Как видно из рис. 4а, 4в, после первого этапа РТСДА формирует на поверхности восстановленного ОГ островковую пленку из люминесцирующих зеленым светом доменов. В спектре флуоресценции такой пленки присутствует основная полоса в области 575 нм с плечом при 670 нм (рис. 4д, кривая 1). Форма спектра повторяет флуоресценцию раствора РТСДА в мономерной форме (рис. S1), однако весь спектр смещен в длинноволновую область на 35 нм, что свидетельствует о сближении молекул в домене без формирования агрегатов. Регистрация КР-спектра такой пленки невозможна из-за перекрытия интенсивных полос флуоресценции и слабых сигналов от комбинационного рассеяния (рис. 4е, кривая 1). В то же время при адсорбции на чистом кремнии РТСДА образует сильно неоднородное покрытие из мелких агрегатов (рис. 4б, 4г). Максимум флуоресценции полученной пленки лежит в области 750 нм (рис. 4д, кривая 2), что отвечает формированию J-агрегатов. Из-за сильного смещения флуоресценции в длинноволновую область при образовании агрегатов перекрытие полос флуоресценции и комбинационного рассеяния уменьшается, благодаря чему на склоне пика флуоресценции проявляются слаборазрешенные полосы КР (рис. 4е, кривая 2). Следует отметить, что в случае адсорбции РТСДА на восстановленном ОГ скорость “выгорания” хромофора под пучком лазера значительно ниже, чем на поверхности чистого кремния. Эти результаты указывают на то, что при адсорбции РТСДА на монослой восстановленного ОГ протекают два конкуриру-

ющих процесса: взаимодействие молекул хромофора между собой с образованием агрегатов и их адсорбция на субстрате. Поскольку на поверхности восстановленного ОГ, в отличие от чистого кремния, хромофор не образует агрегаты, взаимодействие ароматической системы одиночной молекулы РТСДА с большой сопряженной  $\pi$ -системой восстановленного ОГ оказывается энергетически более выгодным, чем стеклинг с молекулой такого же размера. При осаждении на чистый кремний молекулы РТСДА взаимодействуют только друг с другом и минимизируют контакт с гидрофильной поверхностью кремния.

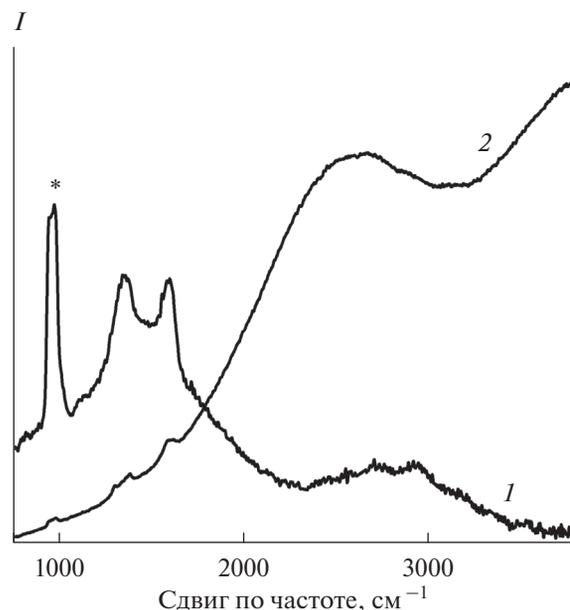
После длительной сушки образцов на второй стадии в спектре КР пленки РТСДА, адсорбированной на монослой восстановленного ОГ, проявляются хорошо разрешенные полосы хромофора (рис. 5, кривая 1). С одной стороны, это может быть следствием сильного тушения флуоресценции за счет переноса энергии между хромофором и субстратом. Анализируя спектры КР, невозможно судить об абсолютной интенсивности полос, поэтому при сравнении их нормируют относительно какой-либо референсной полосы. В данном случае была выбрана полоса кремния в области  $975\text{ см}^{-1}$ . Тот факт, что эта полоса видна в спектре образца после сушки, подтверждает низкую интенсивность флуоресценции системы. С другой стороны, удаление растворителя из пленки приводит к дополнительной агрегации не взаимодействующих с субстратом молекул РТСДА и смещению максимума флуоресценции в длинноволновую область, наблюдаемому также при адсорбции хромофора на чистом кремнии (рис. 4е, кривая 2). Удаление несвязанного РТСДА на третьей стадии с помощью промывки образца приводит к полному исчезновению фоновой люминесценции при сохранении интенсивности полос КР (рис. 5 кривая 2). Это означает, что вклад в комбинационное рассеяние вносят только молекулы, которые невозможно удалить механически



**Рис. 4.** Оптические микрофотографии РТСДА на монослое восстановленного ОГ (а, в) и РТСДА на чистой кремниевой подложке (б, г), полученные с помощью флуоресцентного микроскопа, в видимом свете (а, б) и в свете флуоресценции (в, г). Спектры флуоресценции (д) и комбинационного рассеяния (е) РТСДА на монослое восстановленного ОГ (1) и чистом кремнии (2). Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности. Анализ образцов проведен после первой стадии иммобилизации: раствор РТСДА в ДМСО нанесли на подложки и сушили под вакуумом 40 мин при 150°C.



**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния PTСDA на монослое восстановленного ОГ, записанные после сушки под вакуумом в течение 12 ч при 150°C (1) и последующей промывки горячим раствором ДМСО и сушки под вакуумом (2). Спектры нормализованы относительно полосы кремния при 975 см<sup>-1</sup>, отмеченной звездочкой.



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния EP-PDI, адсорбированного на монослое восстановленного ОГ (1) и чистом кремнии (2) при раскапывании раствора EP-PDI в хлороформе. Интенсивность кривой 1 увеличена в 10 раз по сравнению с кривой 2 относительно полосы кремния при 975 см<sup>-1</sup>, отмеченной звездочкой.

из-за сильного взаимодействия  $\pi$ -систем PTСDA и восстановленного ОГ.

Длительная сушка PTСDA на поверхности чистого кремния не влияет на спектральные характеристики агрегатов. После промывки подложки растворителем спектр флуоресценции смещается в коротковолновую область, что соответствует формированию тонкой неагрегированной пленки хромофора. Спектр флуоресценции перекрывает область комбинационного рассеяния PTСDA, в результате чего КР-полосы хромофора исчезают из спектра (рис. S2).

Таким образом, можно сделать вывод, что при адсорбции PTСDA на листах восстановленного ОГ между хромофором и субстратом возникает сильное взаимодействие за счет ароматического стеклинга периленового фрагмента PTСDA с сопряженными фрагментами листа восстановленного ОГ и перенос энергии между органическими молекулами и субстратом. Это взаимодействие определяет структуру пленки в случае избытка хромофора на подложке, препятствуя агрегации PTСDA, и приводит к тушению флуоресценции и усилению комбинационного рассеяния хромофора после удаления не связанного с субстратом органического материала.

Чтобы определить, как влияет геометрия молекулы хромофора на взаимодействие с восстановленным ОГ, использовали производное пери-

лена EP-PDI с двумя изопентильными заместителями, развернутыми перпендикулярно к плоскости периленового фрагмента. Для иммобилизации EP-PDI на углеродном субстрате кремниевую подложку с монослоем восстановленного ОГ горизонтально погружали в раствор EP-PDI в хлороформе и оставляли в темном месте до полного испарения растворителя. Аналогичным образом получали контрольную пленку EP-PDI на чистом кремнии. Как видно из рис. 6, общий вид КР-спектра EP-PDI на монослое восстановленного ОГ (кривая 1) соответствует спектру флуоресценции раствора мономеров EP-PDI (рис. S3). В спектре также присутствуют все характеристические полосы восстановленного ОГ и линия кремния, но не разрешены полосы EP-PDI. Форма КР-спектра EP-PDI на чистом кремнии отвечает спектру флуоресценции J-агрегатов (рис. 6, кривая 2). При этом на склоне пика флуоресценции видны слабо разрешенные КР-полосы хромофора. После промывки подложек избытком растворителя из КР-спектров систем исчезает флуоресценция хромофора, что говорит о полном удалении EP-PDI с подложки.

Таким образом, на поверхности чистого кремния молекулы EP-PDI ведут себя аналогично молекулам PTСDA, вступая между собой в стеклинговые взаимодействия с образованием J-агрегатов, КР-спектр которых плохо разрешен из-за

сильной фоновой люминесценции. При адсорбции на монослое восстановленного ОГ взаимодействие с субстратом подавляет агрегацию EP-PDI и приводит к практически полному тушению флуоресценции, однако этого взаимодействия недостаточно для усиления спектра КР. Снижение эффективности переноса заряда между органическими молекулами и субстратом связано со стерическими затруднениями, вызванными наличием разветвленных заместителей в молекуле EP-PDI.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа спектров КР периленовых производных, адсорбированных на монослоях восстановленного ОГ, установлена зависимость переноса энергии в системе от геометрии контакта между хромофором и углеродным субстратом. Продемонстрирована возможность использования метода спектроскопии КР для оценки взаимодействия между органическими соединениями и графеноподобными структурами. Показано, что производные перилена с планарной структурой вступают в сильные  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с восстановленным ОГ за счет полного перекрытия электронных систем периленого фрагмента хромофора и сопряженных доменов на листах восстановленного ОГ. Это взаимодействие приводит к эффективному переносу энергии, что проявляется в резком тушении флуоресценции и усилении КР хромофора. В случае периленовых производных с разветвленными заместителями стерические затруднения, вызванные разворотом заместителей относительно плоскости периленового фрагмента, уменьшают перекрытие электронных систем хромофора и субстрата, тем самым затрудняя перенос энергии между ними. Такие системы характеризуются лишь частичным тушением флуоресценции и слабым сигналом хромофора в спектрах КР.

Полученные результаты имеют принципиальное значение для разработки новых оптоэлектронных и фотовольтаических устройств, основанных на переносе энергии между производными перилена и двумерными углеродными материалами.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят ЦКП ИФХЭ РАН за проведение спектральных исследований методом комбинационного рассеяния.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00746 мол\_а).

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Спектры поглощения и флуоресценции раствора PTCDA в ДМСО.

Рис. S2. Спектр комбинационного рассеяния PTCDA, адсорбированного на чистой кремниевой пластинке, записанный после промывки подложки ДМСО для удаления не связанных с субстратом молекул.

Рис. S3. Спектры поглощения и флуоресценции раствора EP-PDI в хлороформе.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao W. // The Chemistry of Graphene Oxide. Graphene Oxide. Cham: Springer Int. Publ., 2015. P. 61. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3)
2. Dong L., Yang J., Chhowalla M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 23. P. 7306. <https://doi.org/10.1039/C7CS00485K>
3. Kim D.W., Kim D., Min B.H. et al. // Carbon. 2015. V. 88. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.076>
4. Kumar P., Shahzad F., Yu S. et al. // Carbon. 2015. V. 94. P. 494. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.032>
5. Hummers W.S., Offeman R.E. // JACS. 1958. V. 80. № 6. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
6. Xu Y., Bai H., Lu G. et al. // JACS. 2008. V. 130. № 18. P. 5856. <https://doi.org/10.1021/ja800745y>
7. Alam S.N., Sharma N., Kumar L. // Graphene. 2017. V. 6. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
8. Zaaba N., Foo K., Hashim U. et al. // Procedia Eng. 2017. V. 184. P. 469. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
9. Huang X., Yin Z., Wu S. et al. // Small. 2011. V. 7. № 14. P. 1876. <https://doi.org/10.1002/smll.201002009>
10. Jiang X., Ruan G., Huang Y. et al. // J. Sep. Sci. 2020. P. jssc.201900694. <https://doi.org/10.1002/jssc.201900694>
11. Buslaeva E. Yu., Kraevskii S.V., Groshkova Yu.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010040>
12. Mattevi C., Eda G., Agnoli S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 16. P. 2577. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>
13. Renteria J.D., Ramirez S., Malekpour H. et al. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. № 29. P. 4664. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501429>
14. Bocharov G.S., Eletsii A.V. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 4. P. 806. <https://doi.org/10.1134/S0022476618040091>

15. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
16. Zvyagina A.I., Melnikova E.K., Averin A.A. et al. // Carbon. 2018. V. 134. P. 62.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.075>
17. Rowley-Neale S.J., Randviir E.P., Abo Dena A.S. et al. // Appl. Mater. Today. 2018. V. 10. P. 218.  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.010>
18. Toda K., Furue R., Hayami S. // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 878. P. 43.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>
19. Georgakilas V., Tiwari J.N., Kemp K.C. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5464.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
20. Yang L., Wang P., Yin J. et al. // Appl. Catal., B. Environ. 2019. V. 250. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.076>
21. Li X. // J. Chem. 2018. V. 2018. P. 1.  
<https://doi.org/10.1155/2018/8050524>
22. Stylianakis M., Viskadourous G., Polyzoidis C. et al. // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 2. P. 137.  
<https://doi.org/10.3390/nano9020137>
23. Lai H., Xu F., Zhang Y. et al. // J. Mater. Chem B. 2018. V. 6. № 24. P. 4008.  
<https://doi.org/10.1039/C8TB00902C>
24. Lin J., Zhang N., Tong L. et al. // ACS Symposium Series. 2016. V. 1246. P. 97.  
<https://doi.org/10.1021/bk-2016-1246.ch005>
25. Hu Y., López-Lorente Á.I., Mizaikoff B. // ACS Photonics. 2019. V. 6. № 9. P. 2182.  
<https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b00645>
26. Yin F., Wu S., Wang Y. et al. // J. Solid State Chem. 2016. V. 237. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.015>
27. Yu X., Cai H., Zhang W. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 2. P. 952.  
<https://doi.org/10.1021/nn102291j>
28. Yan T., Zhang L., Jiang T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 373.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.052>
29. Xie L., Ling X., Fang Y. et al. // JACS 2009. V. 131. № 29. P. 9890.  
<https://doi.org/10.1021/ja9037593>
30. Thrall E.S., Crowther A.C., Yu Z. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 3. P. 1571.  
<https://doi.org/10.1021/nl204446h>
31. Kozhemyakina N.V., Englert J.M., Yang G. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 48. P. 5483.  
<https://doi.org/10.1021/nl204446h>
32. Liu Z., Li S., Hu C. et al. // J. Raman Spectrosc. 2013. V. 44. № 1. P. 75.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.4142>
33. Yu S., Wang X., Yao W. et al. // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. № 6. P. 3278.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06259>
34. Zvyagina A.I., Gusarova E.A., Baranchikov A.E. et al. // Surf. Innov. 2019. V. 7. № 3–4. P. 210.  
<https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00003>
35. Macedo A.G., Christopholi L.P., Gavim A.E.X. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. № 17. P. 15803.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02019-z>
36. Wiatrowski M., Dobruchowska E., Maniukiewicz W. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 8. P. 2266.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.037>
37. Wang Q.H., Hersam M.C. // Nat. Chem. 2009. V. 1. № 3. P. 206.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.212>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-161.6;54-03;538.911

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ФАЗОВОЙ  
ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

© 2021 г. С. А. Козюхин\*

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

\*e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 26.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Рассмотрено применение методов химической модификации для аморфных тонких пленок материалов фазовой памяти на примере халькогенидного соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  для управления функциональными характеристиками данных материалов. В качестве легирующих элементов предложены висмут и олово, в качестве способов получения аморфных пленок – методы термического напыления в вакууме и магнетронного распыления мишени с последующей ионной имплантацией легирующей примеси. В результате комплексных исследований модифицированных тонких пленок, включающих в себя структурные, оптические, электрические и термические измерения, установлено, что оптимизация функциональных свойств материалов для устройств фазовой памяти является многофакторным процессом, в основе которого лежит выявление базовых корреляций состав–структура ближнего порядка–свойство.

*Ключевые слова:* халькогениды, тонкие пленки, кристаллизация, легирование

DOI: 10.31857/S0044457X21020100

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1955 г. халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) показало, что некристаллические материалы с размерами областей упорядочения атомной структуры (области ближнего порядка в расположении атомов)  $<1$  нм обладают полупроводниковыми свойствами [1, 2]. Это открытие позволило создавать различные полупроводниковые приборы на основе ХСП, но также выявило, что изменения электронной структуры при переходе от монокристаллических к неупорядоченным полупроводникам влияют не только на свойства материала, но и на эффективность методов управления этими свойствами [3]. Причина явления заключается в том, что из-за отсутствия дальнего порядка и мягкой структурной сетки происходит релаксация структуры стекла и примесные атомы становятся электрически неактивными. Кроме того, даже если при легировании расплава образовалось некоторое количество электрически активных атомов примеси, например доноров, то перестройка структуры ХСП приводит к изменению соотношения между положительно и отрицательно заряженными собственными дефектами, концентрация которых достаточно высока и составляет  $\sim 10^{17}–10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  [4, 5]. Сложность управления свойствами ХСП путем легирования донорными и акцепторными приме-

сями явилась серьезным тормозом в вопросах создания приборов на основе этих материалов, и одним из путей решения данной проблемы стало развитие метода химической модификации свойств.

К настоящему времени в данном методе сформировалось два основных направления: 1) поиск эффективных легирующих элементов (примером могут служить работы по влиянию кислорода на электрические и оптические свойства целого ряда ХСП, таких как Se,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , стекла в системе La–Ga–S и др. [6–8]) и 2) направление, которое условно можно назвать “технологическим”, связанное с выявлением наиболее эффективных препаративных методов легирования. При этом надо учитывать, что высокая плотность собственных состояний в запрещенной зоне остается, поэтому количество вводимой примеси должно быть существенно больше, чем при легировании кристаллических полупроводников; это десятки доли либо даже единицы процентов. На этих принципах в [9] был разработан и введен в практику метод химической модификации пленок ХСП, а наилучшие результаты были получены при применении таких методов, как сораспыление халькогенидного соединения и примеси на холодную подложку, а также ионная имплантация атомов примеси в аморфную пленку. В частности, инте-

ресные результаты были получены при легировании ХСП такими металлами, как Ni, Cu, Bi и др. [10–13].

В последнее время одним из наиболее востребованных и перспективных направлений исследований в области функциональных неупорядоченных халькогенидных полупроводников является получение материалов, получивших название “материалы фазовой памяти” (Phase Change Memory (PCM) materials) и демонстрирующих стабильный эффект электронного переключения. Данное явление в аморфных тонких пленках (ТП) ХСП сложного состава, открытое в начале 60-х годов практически одновременно в США А.Д. Пирсоном с соавт. [14] и в СССР Б.Т. Коломойцем и Э.А. Лебедевым [15], в настоящее время нашло широкое применение не только в устройствах оптической и электрической памяти [16, 17], но и в таких компонентах нанопотоники и оптоэлектроники, как кольцевые резонаторы, интерферометры Маха–Цендера и т.д. (например, обзор и соответствующая литература в [18]). Феноменологически эффект выглядит достаточно просто: под действием низкоэнергетического воздействия (электрический импульс или монохроматический свет) материал реверсивным образом может переходить из аморфного в кристаллическое состояние и наоборот. Данные фазовые переходы сопровождаются заметным изменением физико-химических свойств, что можно трактовать как наличие двух логических состояний материала: “0” и “1”.

Несмотря на кажущуюся простоту эффекта, потребовалось не одно десятилетие интенсивных исследований многих материаловедческих научных групп, чтобы найти халькогенидные составы с соответствующим набором характеристик, позволивших использовать данные материалы для коммерческого применения. Реально известно не так много составов, которые являются не просто “перспективными”, а нашли практическое применение, и в первую очередь здесь нужно отметить PCM-материалы тройной системы Ge–Sb–Te (GST), обладающие не только высокими, но и стабильными функциональными характеристиками [19, 20]. Эти сплавы демонстрируют большой оптический контраст в широком диапазоне длин волн, хорошую цикличность и очень маленькое время кристаллизации. В совокупности это дало мощный толчок для развития оптических систем хранения информации (оптических дисков) – в 1998 г. Matsushita Electric (Panasonic Corporation) выпустила перезаписываемые диски формата DVDs-RW, а в 2003 г. на рынок вышел формат Blu-Ray. И в настоящее время большинство устройств фазовой памяти использует в качестве функционального материала сплавы, лежащие на линии квазибинарного разреза GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, преж-

де всего состав Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST225). Этот состав является также модельным соединением для PCM-материалов. Следует упомянуть еще один класс материалов фазовой памяти – легированный Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, в котором в качестве допантов часто применяют In и Ag [21].

Помимо оптических дисков и устройств электрической фазовой памяти с произвольным доступом ТП GST, благодаря высокой скорости фазовых превращений (<16 нс), большой величине оптического контраста и возможности формирования более десяти состояний с различной степенью кристалличности, вызывают активный интерес исследователей в связи с поиском новых областей их применения. За последние пять лет предложены варианты реализации тонкопленочных отражающих дисплеев [22], активных антенн среднего ИК-диапазона [23], теплового камуфляжа [24], устройств нанопотоники [25].

Несмотря на достигнутые коммерческие успехи и очевидные перспективы дальнейшего развития, при изготовлении и исследовании устройств на основе GST225 возникает ряд проблем, требующих решения. К таким проблемам относятся: структурно-релаксационные процессы и дрейф ключевых параметров функциональных областей тонких пленок PCM-материалов в аморфном состоянии; относительно высокое энергопотребление; сбои при операциях записи/стирания информации вследствие недостаточной изученности структурных преобразований и, как следствие, проблемы в подборе программируемых импульсов; недостаточно высокая скорость записи информации (длительность протекания процесса кристаллизации Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> составляет ~50 нс) по сравнению с устройствами типа DRAM, в которых переход 1Т–1С занимает ~10 нс. При этом требует улучшения контрастность свойств между аморфным и кристаллическим состояниями, непосредственно влияющая на соотношение сигнал–шум, а также возможность дальнейшего увеличения количества логических состояний, которые могут быть записаны в одной ячейке.

Следует отметить, что перечисленные проблемы разрабатываемых устройств зависят от многих факторов, которые зачастую могут противоречить друг другу. Например, достичь уменьшения энергопотребления можно за счет снижения энергии, необходимой для записи информации, что соответствует кристаллизации аморфной фазы, но в то же время это может привести к уменьшению стабильности аморфного состояния и повышению вероятности спонтанной кристаллизации при эксплуатационных температурах, т.е. к потере информации.

Таким образом, необходимо оптимизировать не просто какой-то один определенный пара-

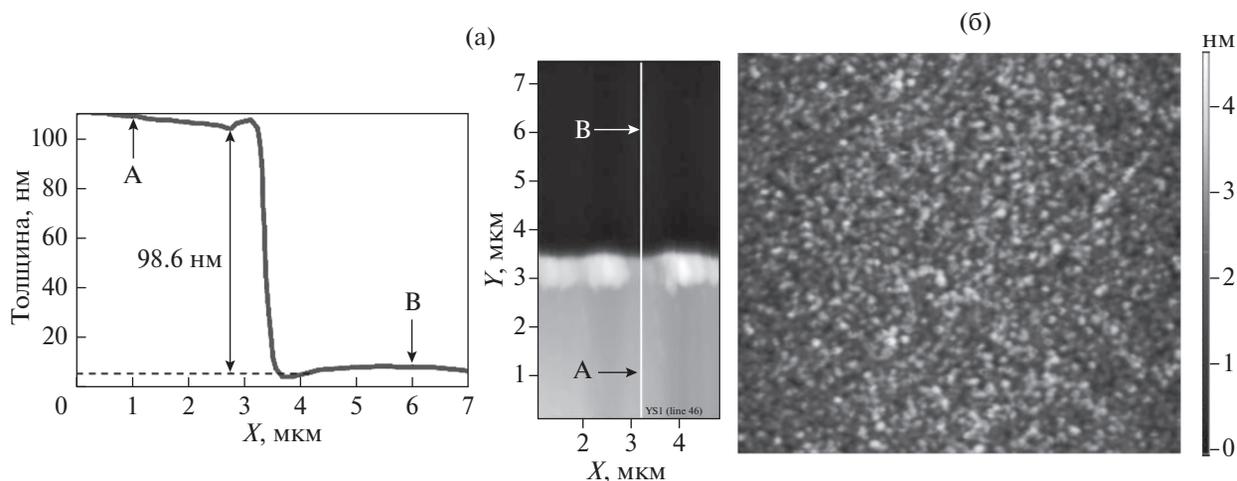


Рис. 1. Определение толщины (а) и морфологии поверхности (б) аморфной ТП  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (I) с помощью атомно-силовой микроскопии.

метр, а целый комплекс физико-химических характеристик, что требует разработки эффективного метода управления свойствами РСМ-материалов. Один из подходов для решения указанной задачи состоит в применении методов химической модификации, и в настоящей работе на примере соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  продемонстрировано влияние примесей висмута и олова на физико-химические свойства тонких пленок, критичные для функционирования устройств фазовой памяти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ТП состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  двух типов: 1) пленки, сформированные методом магнетронного распыления поликристаллической мишени (степень чистоты 99.999%, ACI Alloys Inc.) при давлении аргона во время напыления  $5.7 \times 10^{-1}$  Па и мощности 100 Вт (I); 2) пленки, полученные вакуумным термическим испарением порошка из предварительно синтезированного соединения (II). В последнем случае применяли кварцевую ячейку Кнудсена и многоступенчатый нагрев с максимальной температурой  $750^\circ\text{C}$ , это позволило получить аморфные пленки удовлетворительного качества. Выбор подложки определялся последующим экспериментом с ТП, поэтому использовали подложки монокристаллического Si (100) (с-Si), окисленного кремния (с-Si +  $\text{SiO}_2$ ), с подслоем металла (с-Si + W) и подложки из оптического стекла К8 или кварца. Вакуумный синтез объемного соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  выполняли из реактивов полупроводниковой степени чистоты (4N) по методике, описанной в [26].

Контроль морфологии поверхности и толщины (рис. 1) исходных образцов с применением атомно-силовой микроскопии (Solver P47-Pro)

выявил, что при толщине исследуемых пленок  $\sim 100$  нм средняя арифметическая шероховатость не превышала 1 нм.

Результаты исследований на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan Themis 200-80 с использованием метода рентгеновского энергодисперсионного микроанализа показали, что аморфные ТП I обладают равномерным распределением основных компонентов по толщине и соотношением, близким к стехиометрическому  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . В случае аморфных ТП II интегрально элементный состав соответствует соединению  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , но при этом существуют отклонения по составу на интерфейсах толщиной  $\sim 10$  нм, что было выявлено методом Оже-спектроскопии на приборе Perkin Elmer PHI-660 (рис. 2). Причина отклонения заключается в существенной разнице давлений паров теллурида германия и теллурида сурьмы, что оказывает влияние при термическом напылении.

Структура ТП GST225 исследована методом рентгенофазового анализа ( $2\theta$ -scan Rigaku Smart Lab.,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Результаты анализа показали, что на рентгенограммах исходных аморфных ТП  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеется широкое аморфное гало, свидетельствующее о некристаллической фазе пленок. Отжиг аморфных ТП при  $t = 250^\circ\text{C}$  приводит к появлению рефлексов, положение которых характерно для  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , обладающего кубической структурой типа NaCl [27]. Для структурного исследования аморфных ТП был также использован метод комбинационного рассеяния света (КРС) (Horiba LabRAM HR Evolution); возбуждение  $\lambda = 514.5$  нм (аргоновый лазер), мощность возбуждающего излучения была ограничена величиной 0.1 мВт для исключения кристаллизации аморфной пленки вследствие термического нагрева.

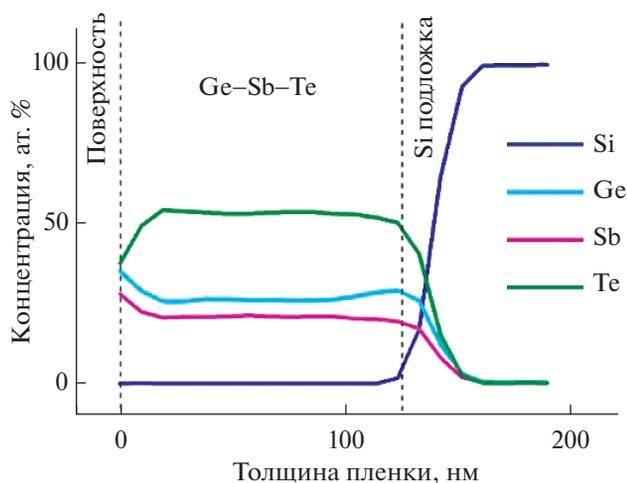


Рис. 2. Распределение основных компонентов по толщине аморфной ТП  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (II) по данным Ожэ-спектроскопии.

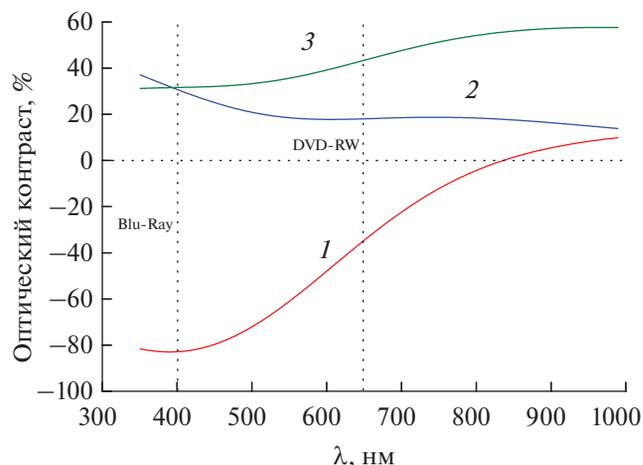


Рис. 3. Оптический контраст аморфных ТП GST225 (II) с разным содержанием Вi: 1 – 0.024, 2 – 0.053, 3 – 0.14 ат. % Вi.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Модифицирование ТП $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ висмутом

Выбор висмута в качестве модифицирующего элемента был обусловлен следующими причинами. Во-первых, Вi является изоморфным и изоэлектронным аналогом одного из основных компонентов – сурьмы и имеет близкие параметры: примерно одинаковые ковалентные радиусы ( $R_{\text{Sb}} = 1.39 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Bi}} = 1.48 \text{ \AA}$ ), но при этом энергия химической связи Вi–Те меньше, чем энергия связи Sb–Те (232 и 277.4 кДж/моль соответственно [28]). Следовательно, можно предположить, что висмут будет встраиваться в решетку GST225, замещая позиции сурьмы, но не внося при этом сильных искажений. Во-вторых, висмут является единственным химическим элементом, введение которого в ХСП позволило поменять тип проводимости с *p*-типа на *n*-тип [29].

В настоящем исследовании изучали аморфные ТП GST225 (I), модифицированные с применением ионной имплантации (ионы  $\text{Bi}^+$  и  $\text{Bi}^{2+}$ , ускоряющее напряжение 80 кВ, дозы облучения 96 и 560 мкКл/см<sup>2</sup>, что соответствовало концентрации ионов висмута 0.024 и 0.14 ат. %); ТП GST225 (II), полученные методом термического осаждения легированных поликристаллических соединений. В последнем случае, согласно данным обратного резерфордского рассеяния [30], концентрация висмута в аморфных ТП соответствовала значениям 0.024, 0.053 и 0.14 ат. %. На рис. 3 показаны зависимости оптического контраста в видимом диапазоне длин волн для аморфных ТП с разным содержанием висмута. Оптический контраст – показатель, определяющий эффективность считывания информации в оптических устройствах памяти и рассчитывае-

мый на основе экспериментальных данных о дисперсии оптических констант ТП.

Как видно из рис. 3, введение висмута позволяет существенно улучшить оптический контраст (кривые 2 и 3), эффект достигает ~40% при длине волны 650 нм, соответствующей области функционирования оптических дисков формата DVDs-RW, и обусловлен увеличением коэффициента экстинкции при введении такого тяжелого элемента, как Вi. Однако, как указывалось выше, функциональные параметры PCM-материалов определяются совокупностью ряда свойств материала. Поэтому термические свойства ТП были определены методом ДСК (DSC-50, Shimadzu) и установлено, что введение висмута в концентрации  $N_{\text{Bi}} = 0.14$  ат. % увеличивает время кристаллизации (рис. 4) и способствует росту температуры начала кристаллизации с 139.4 до 173.8°C [30].

Как следует из анализа данных на рис. 3 и 4, оптимальной концентрацией висмута является значение 0.053 ат. %, поскольку при этом значении улучшается оптический контраст и практически не меняются кристаллизационные характеристики относительно нелегированного GST225. Изучение аморфных ТП методом КРС показало, что при  $N_{\text{Bi}} = 0.053$  и 0.14 ат. % спектры практически не отличаются от спектра нелегированной ТП: имеются два типичных для GST225 пика при  $125 \pm 1$  и  $151 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , которые приписываются соответственно моде  $A_1$  колебаний тетраэдров  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n = 1, 2$ ) и колебаниям связи Sb–Те в структурных единицах  $\text{SbTe}_{3/2}$  [31]. Можно предположить, что висмут встраивается в подрешетку теллурида германия, не вызывая сильных искажений в структуре ближнего порядка аморфной матрицы, но при этом меняя плотность состояний в запрещенной зоне, что отражается на оптических

(рис. 3) и электрических свойствах ТП. В последнем случае меняется удельная проводимость ( $\rho$ ) и энергия активации проводимости аморфной фазы ( $E_a$ ), что показано в табл. 1. При оптимальной концентрации  $N_{\text{Bi}} = 0.053$  ат. % существенно возрастает отношение  $\rho_{\text{ам}}/\rho_{\text{кр}}$ , что является положительным результатом для функционирования данного состава в устройствах электрической памяти.

#### Модифицирование ТП $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ оловом

Выбор олова в качестве модифицирующей добавки для аморфных ТП  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  обусловлен тем обстоятельством, что он, в отличие от висмута, который встраивается в подрешетку теллурида сурьмы, предположительно, может встраиваться в подрешетку теллурида германия, замещая позиции германия. Радиус олова имеет несколько большие размеры по сравнению с германием ( $R_{\text{Sn}} = 1.62 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Ge}} = 1.22 \text{ \AA}$  [32]), но при этом энергия химической связи Sn–Te заметно меньше, чем энергия связи Ge–Te (319.2 и 402 кДж/моль соответственно [28]), т.е. мотивация в выборе легирующей добавки такая же, как и в случае с висмутом, но изменились следующие параметры, в частности тип подрешетки, в которую, предположительно, будет встраиваться атом примеси, а также концентрация примеси: она составляла 0.006, 0.009 и 0.04 ат. % для аморфных ТП GST225 (II). Для аморфных ТП GST225 (I), полученных при имплантации ионов, концентрация олова, согласно расчетам и экспериментальному профилю ионного пучка, составляла 0.1, 0.5, 1, 2 и 5 ат. % [33].

На рис. 5 представлены спектры КРС для аморфных ТП GST225 (II) с различной концентрацией олова.

Анализ полученных спектров выявил, что характеристические для аморфных ТП GST225 пики В и С смещаются в низкоэнергетическую область по сравнению с нелегированной пленкой. В случае  $N_{\text{Sn}} = 0.006$  ат. % полосы наблюдаются при  $\sim 117$  и  $145 \text{ см}^{-1}$ , а при  $N_{\text{Sn}} = 0.04$  ат. % пики В и С фиксируются при  $108$  и  $140 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Смещение полосы В в низкоэнергетическую область можно объяснить тем, что легирование происходит по принципу замещения Ge на Sn и появлением в матрице наряду со структурными единицами  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n = 1, 2$ ) и фрагментов SnTe. Смещение пика С в низкочастотную область обусловлено возможным замещением атома Sb на Sn, в результате этого в подрешетке  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  появляются фрагменты SnTe, поскольку известно, что полоса при  $130 \text{ см}^{-1}$  является одним из интенсивных пиков в спектре КРС теллурида олова [34]. Таким образом, из сравнения спектров КРС аморфных ТП GST225 (II) следует, что механизмы внедрения висмута и олова различаются: атомы олова встраиваются не только в позиции гер-

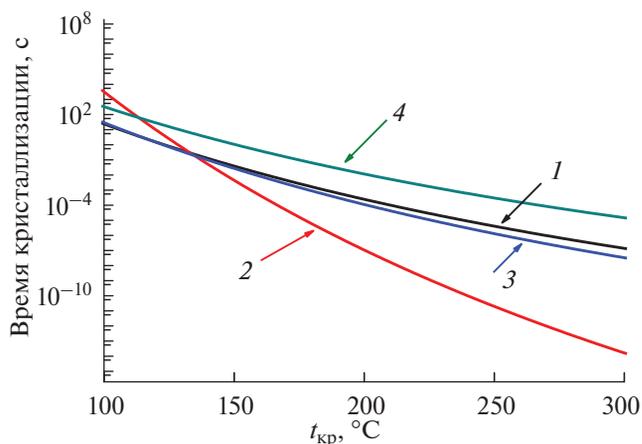


Рис. 4. Зависимость времени кристаллизации аморфных ТП GST225 (II) с разным содержанием Bi: 1 – 0, 2 – 0.024, 3 – 0.053, 4 – 0.14 ат. % Bi.

мания, но и могут замещать сурьму. При этом обе подрешетки претерпевают более сильные искажения, несмотря на существенно меньшую концентрацию примеси, что может быть обусловлено большей разницей в ковалентных радиусах олова и основных компонентов – германия и сурьмы. Какое влияние будет оказывать подобное модифицирование на оптические или термические характеристики аморфных ТП GST225, т.е. на те свойства, которые, как отмечалось выше, критичны для РСМ-материалов?

На рис. 6 показаны спектральные зависимости оптического контраста для ТП с различной концентрацией олова.

Как видно из данных зависимостей, наибольший положительный эффект наблюдается при минимальной концентрации примеси. Увеличение содержания олова (кривые 2 и 3) приводит либо к минимальному эффекту, либо даже к снижению оптического контраста, это можно объяснить искажением структуры ближнего порядка в расположении атомов, что не наблюдалось в случае висмута.

Кристаллизационные характеристики, не столь чувствительные к изменению ближнего порядка, а в большей степени “реагирующие” на энергию химических связей, так как сам процесс

Таблица 1. Электрические параметры ТП GST225 (II)

$N_{\text{Bi}}$ , ат. %	$\rho_{\text{ам}}$ , Ом см	$\rho_{\text{кр}}$ , Ом см	$\rho_{\text{ам}}/\rho_{\text{кр}}$	$E_a$ , эВ
0	$2.8 \times 10^4$	1.0	$2.8 \times 10^4$	0.32
0.024	$2.5 \times 10^5$	0.8	$1.4 \times 10^5$	0.25
0.053	$8.9 \times 10^4$	1.0	$8.9 \times 10^4$	0.28
0.14	$8.3 \times 10^4$	0.9	$9.1 \times 10^4$	0.28

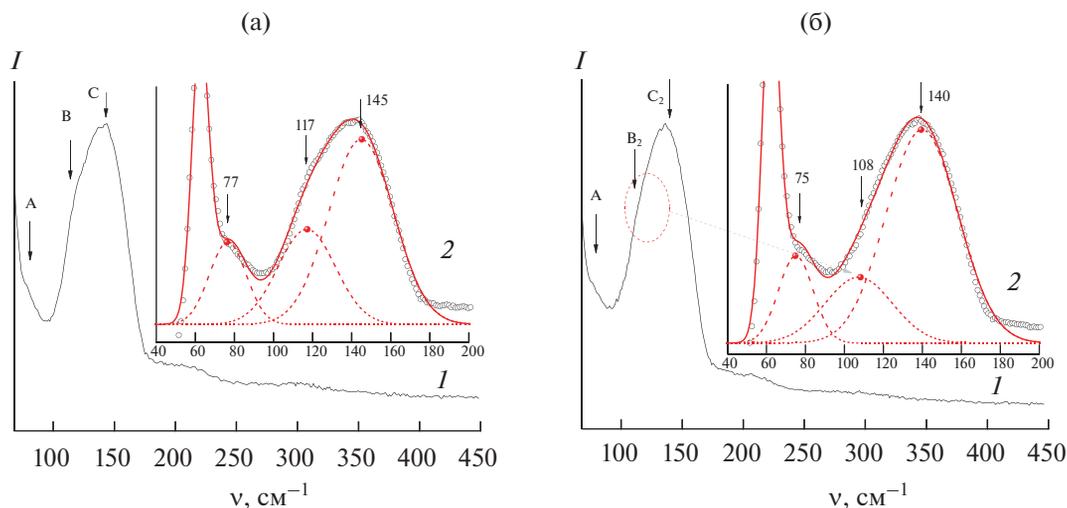


Рис. 5. Спектры КРС аморфных ТП GST225 (II) с  $N_{\text{Sn}} = 0.006$  ат. % (а) и  $N_{\text{Sn}} = 0.04$  ат. % (б): 1 – эксперимент, 2 – после аппроксимации распределением Гаусса.

кристаллизации происходит за счет их переключения, при введении олова меняются заметным образом, что подтверждает полученные ранее результаты о снижении температуры кристаллизации аморфных ТП GST225 при легировании оловом [35]. На рис. 7 показаны зависимости параметра, определяемого как порог кристаллизации, от числа импульсов лазера фемтосекундной длительности ( $\lambda = 1030$  нм,  $\tau = 180$  фс) для аморфных ТП GST225 (I) и аналогичной пленки после имплантации в нее олова. Порог кристаллизации – величина, соответствующая плотности лазерного излучения, которая вызывает кристаллизацию аморфной пленки, все подробности определения параметра описаны в работе [33].

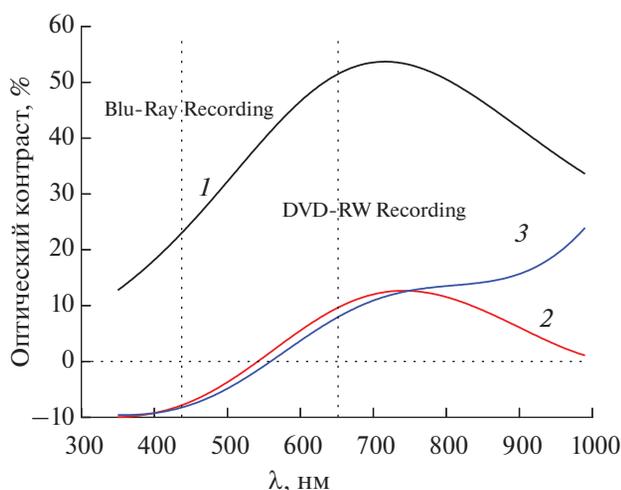


Рис. 6. Оптический контраст для аморфных ТП GST225 (II) с разным содержанием Sn: 1 – 0.006, 2 – 0.009, 3 – 0.04 ат. %.

Как видно из рис. 7, введение олова существенно ускоряет кристаллизационные процессы в аморфной ТП GST225. Известно, что аморфные пленки состава SnTe кристаллизуются при температуре ниже комнатной (для сравнения для аморфных ТП GST225 температура кристаллизации лежит в районе  $140^\circ\text{C}$ ), что обусловлено большой ионной составляющей связи Sn–Te [36]. Соответственно, если в аморфной матрице GST225 имеются фрагменты SnTe (рис. 5), то при кристаллизации в первую очередь именно они будут центрами зародышеобразования и последующего роста кристаллов, что и обеспечит ускоренную кристаллизацию с меньшими энергетическими затратами.

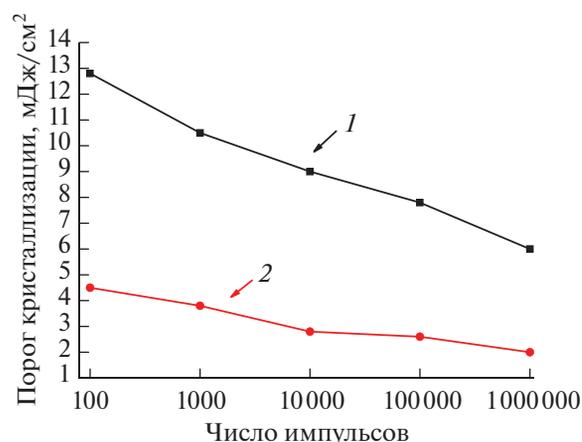


Рис. 7. Зависимости порога кристаллизации аморфной ТП GST225 (I) от числа лазерных импульсов до (I) и после имплантации олова (2),  $N_{\text{Sn}} = 2$  ат. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что химическое модифицирование аморфных тонких пленок материалов фазовой памяти состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  позволяет управлять функциональными характеристиками данных материалов. На примере модифицирующих примесей висмута и олова установлено, что оптимизация свойств материалов для устройств фазовой памяти является многофакторным процессом, в основе которого лежит выявление базовых корреляций состав–структура ближнего порядка–свойство.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Часть работы по синтезу материалов фазовой памяти выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Оптические характеристики и морфология поверхности тонких пленок исследованы при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00379).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. // ЖТФ. 1955. Т. 25. № 6. С. 984.
2. Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. // ЖТФ. 1955. Т. 25. № 12. С. 2069.
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 663 с.
4. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
5. Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 277 с.
6. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Сметанин С.В. и др. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 11. С. 1389.
7. Twanddell V.A., Lacourse W.C., Mackenzie J.D. // J. Non-Cryst. Solids. 1972. V. 8–10. P. 831.
8. Seddon A.B., Furniss D., Iovu M.S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. V. 326–327. 2003. P. 278.
9. Ovshinsky S.R. // Proc. 7th Int. Conf. Amorf. and Liq. Semicond. Edinburgh, 1977. P. 519.
10. Васильев В.А. // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 5. С. 584.
11. Turnbull D.A., Bishop S.G. // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 213–214. P. 288.
12. Elliott S.R., Steel A.T. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 1316.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1316>
13. Okano S., Suzuki M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. P. 1635.
14. Pearson A.D., Northover W.R., Dewald J.F., Peck Jr. W. // Adv. Glass Tech., N.Y.: Plenum Press, 1962. P. 357.
15. Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А. // Радиотехника и электроника. 1963. № 8. С. 2097.
16. Phase Change Materials. Science and Applications / Ed. Wuttig M., Raoux S. Springer, 2009.
17. Phase Change Memory. Device Physics, Reliability and Applications / Ed. Redaelli A. Springer International Publ. AG, 2018.
18. Wuttig M., Bhaskaran H., Taubner T. // Nature Photonics. 2017. V. 11. P. 465.
19. Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 2849.
20. Yamada N. // MRS Bulletin. 1996. V. 21. № 9. P. 48.
21. Wuttig M., Yamada N. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 824.
22. Raeis-Hosseini N., Rho J. // Materials. 2017. V. 10. P. 1046.  
<https://doi.org/10.3390/ma10091046>
23. Qu Y., Li Q., Cai L. et al. // Light Sci. Appl. 2018. V. 27. P. 26.  
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0038-5>
24. Michel Ann-Katrin U., Chigrin Dmitry N., Maß Tobias W.W. et al. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 3470.  
<https://doi.org/10.1021/nl4006194>
25. Tseng Ming Lun, Chen Jie, Wu Pin Chieh et al. // Laser Photonics Rev. 2016. V. 10. № 6. P. 1600106.  
<https://doi.org/10.1002/lpor.201600106>
26. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 2. С. 204.
27. Matsunaga T., Yamada, Kubota Yosh // Acta Crystallogr., Sect. B. 60. 2004. P. 685.
28. CRC Handbook Chemistry and Physics, 90th ed. / Ed. Lide D.R. Boca Raton, Fla.: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009.
29. Vikhrov S., Nagels P., Bhat P. // Recent Developments in Condensed Matter Physics. New York: Plenum, 1981. V. 2. P. 333.
30. Kozuyukhin S., Sherchenkov A., Babich A. et al. // Can. J. Phys. 2014. V. 92. № 7/8. P. 684.  
<https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0607>
31. Kozuyukhin S., Veres M., Nguyen H.P. et al. // Phys. Procedia. 2013. V. 44. P. 82.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.04.011>
32. Kelly A., Groves G.W. Crystallography and Crystal Defects. Addison-Wesley. Reading. Mass., 1970.
33. Seleznev D., Kozlov A., Kulevoy T. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2019. V. 90. P. 123313.  
<https://doi.org/10.1063/1.5128561>
34. Chandrasekhar H.R., Humphreys R. G., Zwick U., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2177.
35. Kojima R., Yamada N. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 10. P. 5930.
36. Lencer D., Salinga M., Grabowski B. et al. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 972.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2330>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31:544.774.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СУЛЬФАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА  
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ОЛОВА

© 2021 г. Е. А. Страумал<sup>а, \*</sup>, Л. Л. Юркова<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>б</sup>, В. П. Казаченко<sup>а</sup>,  
Т. Н. Фурсова<sup>с</sup>, С. А. Лермонтов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: lenochka.chg@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 29.08.2020 г.

Аэрогели диоксида олова синтезированы с использованием пропиленоксида в качестве гелирующего агента с последующей сверхкритической сушкой в CO<sub>2</sub>. Поверхность полученных аэрогелей модифицирована в газовой фазе с применением различных сульфатирующих агентов: SO<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub>F, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>. Полученные образцы обладают высокой кислотностью, функция кислотности наиболее активного образца составляет  $H_0 \leq -16.04$ . Каталитическая активность проверена в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Максимальная конверсия равна 100%.

*Ключевые слова:* суперкислоты, аэрогели

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020197

ВВЕДЕНИЕ

Получение высокооктанового топлива без использования токсичных ароматических соединений в качестве добавок является одним из основных направлений современного нефтехимического синтеза. Наиболее перспективным подходом для решения этой задачи считается изомеризация и олигомеризация неразветвленных олефинов. В качестве катализаторов для проведения такой реакции традиционно используют серную и фтороводородную кислоты. Однако их применение в современной химической промышленности стараются ограничить из-за высокой токсичности и большого количества отходов. В связи с этим множество работ посвящено поиску подходящих твердых катализаторов.

Оксидные материалы, в том числе материалы на основе SnO<sub>2</sub>, широко применяются, например, в качестве сенсоров [1, 2], а также катализаторов различных химических процессов [1, 3, 4].

Показано, что многие оксиды металлов, такие как TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> [5–10], проявляют сильные кислотные свойства после нанесения на их поверхность сульфатных или фторидных групп. Во многих случаях подобная модификация поверхности позволяет получить так называемые твердые суперкислоты – вещества, кислотность которых выше, чем у 100%-ной серной кислоты ( $H_0 \leq -11.93$ )

[11]. Ранее было показано, что одной из наиболее сильных твердых суперкислот является сульфатированный диоксид олова. Его функция кислотности может достигать значения  $H_0 \leq -16.04$  [12].

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора и обуславливается активацией исходного вещества за счет взаимодействия с каталитическим центром. Таким образом, для успешного протекания реакции необходимо, чтобы исходное вещество адсорбировалось на поверхности катализатора, а это, в свою очередь, означает, что увеличение удельной площади поверхности катализатора может значительно увеличить его каталитическую активность.

Одним из перспективных классов оксидных материалов с точки зрения их применения в качестве гетерогенных катализаторов и носителей для катализаторов являются аэрогели. Аэрогели – это твердые вещества, сочетающие в себе высокую пористость и удельную площадь поверхности. Получают аэрогели, как правило, золь-гель синтезом с последующей сверхкритической сушкой. Сочетание простого метода синтеза, высокой удельной поверхности и открытой пористости позволяет считать аэрогели перспективными катализаторами и носителями для катализаторов, в том числе для создания твердых суперкислот.

Однако существует всего несколько работ, посвященных получению твердых суперкислотных катализаторов на основе аэрогелей [13, 14]. Основной сложностью для получения таких катализаторов является неприменимость стандартных методов нанесения сульфат-ионов на поверхность субстрата. Обычно для сульфатирования поверхности применяется метод пропитки порошков оксидов металлов растворами серной кислоты или сульфата аммония с последующим высокотемпературным отжигом [15]. Однако данный метод неприменим к аэрогелям, так как контакт с жидкой фазой может разрушить пористую структуру аэрогеля. Ранее нами был предложен эффективный метод сульфатирования поверхности аэрогеля в газовой фазе [16, 17].

Известно, что природа сульфатирующего агента может влиять как на структуру кислотных центров, так и на активность получаемого катализатора [18, 19]. По этой причине мы решили исследовать структуру модифицированных аэрогелей диоксида олова и их каталитическую активность в реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1 в зависимости от природы сульфатирующего агента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропанол (99.5%, Acros), пропиленоксид (99%, Aldrich), пентагидрат хлорида олова(IV) ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Fluka), фторсульфоновою кислоту ( $\text{HSO}_3\text{F}$ , 97%, Aldrich), сульфурилхлорид ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Acros), олеум (65%, Merck), гексен-1 (97%, Acros) использовали без дополнительной очистки.

**Получение лиогелей  $\text{SnO}_2$ .** Синтез лиогелей проводили по методике, аналогичной [20].

Навеску  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 1.7 г ( $4.9 \times 10^{-3}$  моль) растворяли в 3.7 мл смеси воды и изопропанола (1 : 1 по объему), затем к полученному раствору при непрерывном перемешивании добавляли пропиленоксид (1.2 мл,  $17.4 \times 10^{-3}$  моль). Во избежание закипания реакционной смеси пропиленоксид добавляли порционно (по 200 мкл). Полученный золь перемещали в герметичные цилиндрические полипропиленовые контейнеры. Время гелирования составляло 1–2 мин с момента добавления всего необходимого количества пропиленоксида. Образовавшиеся гели оставляли при комнатной температуре на 7 сут для старения. Для удаления хлорид-ионов гели промывали дистиллированной водой один раз в сутки в течение 15 дней. После полного удаления  $\text{Cl}^-$  (отсутствие хлорид-ионов подтверждали методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) и качественной реакцией с нитратом серебра) гели промывали изопропанолом (один раз в сутки в течение 5 дней) и высушивали в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

**Сверхкритическая сушка.** Сверхкритическую сушку в  $\text{CO}_2$  проводили на установке, состоящей из насоса высокого давления для  $\text{CO}_2$  Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, USA). Образцы гелей промывали жидким  $\text{CO}_2$  в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим  $\text{CO}_2$  в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного, автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

**Сульфатирование аэрогелей.** Для модификации поверхности аэрогелей  $\text{SnO}_2$  были выбраны различные соединения серы:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$  и  $\text{SO}_3$ .

Для удаления воды с поверхности аэрогеля образец предварительно прокаливали при 400°C в течение 2 ч в атмосфере сухого воздуха, а затем охлаждали до 200°C и обрабатывали парами необходимого сульфатирующего агента. Для этого поток предварительно осушенного воздуха пропускали через барботер с сульфатирующим агентом. При использовании  $\text{SO}_2$  его получение проводили по методике, описанной в работе [21].

**Оценка каталитической активности аэрогелей.** Непосредственно перед проведением каталитических экспериментов образец прокаливали при 600°C в течение 2 ч для активации кислотных центров.

В колбу, снабженную рубашкой для жидкостного охлаждения, помещали полученный катализатор (600 мг) и добавляли 2 г (3 мл, 0.024 моль) гексена-1. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой. Отбор проб осуществляли через 1 и 24 ч после начала реакции. После этого реакционную смесь нагревали до 40°C, перемешивали в течение часа и отбирали пробу. Затем смесь нагревали до 60°C, перемешивали в течение часа и снова отбирали пробу.

Определение конверсии исходного продукта реакции проводили по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  путем сравнения сигналов, соответствующих группе  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$  (исходного гексена-1) и группе  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (продуктов изомеризации и олигомеризации).

**Методы анализа.** Удельную площадь поверхности аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ 06 (Катакон, Россия) с помощью модели Брюнауэра–Эммета–Теллера по пяти точкам в интервале парциальных давлений азота 0.05–0.20. В качестве адсорбтива использовали азот (ос. ч.), в качестве газа-носителя – гелий (марка А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия (1 атм) при 200°C в течение 35 мин.

**Таблица 1.** Основные физико-химические характеристики полученных образцов

Образец*	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер ОКР, нм	$H_0$	$C_{кц}$ , мг/экв пиридина на 1 г катализатора**
SnO <sub>2</sub> (исх)	265	3	—	—
SnO <sub>2</sub> (после отжига)	33–55	10	—	—
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub>	48	15	≤ –16.04	0.39
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48	12	≤ –16.04	0.32
SnO <sub>2</sub> /HSO <sub>3</sub> F	123	5	–13.75 ≤ $H_0$ ≤ –16.04	1.21
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub>	106	5	≤ –16.04	0.65

\* Фазовый состав образцов – касситерит (PDF2 41-1445).

\*\*  $C_{кц}$  – концентрация кислотных центров, определенная методом ТГА образцов, предварительно насыщенных парами пиридина.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H в CDCl<sub>3</sub> регистрировали на спектрометре Bruker DPX 200 с рабочей частотой 200 МГц относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта.

Рентгенофазовый анализ твердофазных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK<sub>α</sub>-излучение) при скорости вращения гониометра 5° 2θ/мин.

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Vertex 80v в спектральном диапазоне 400–6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Образец наносили на подложку KBr.

Элементный анализ проводили на спектрофотометре Agilent Cary 100 с использованием анализатора CarloErba 1106.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss N Vision 40, снабженного анализатором Oxford Instruments X-MAX (80 мм<sup>2</sup>), при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Дополнительные тесты для подтверждения полного удаления хлорид-ионов с поверхности аэрогеля проводили с помощью раствора AgNO<sub>3</sub>.

Термогравиметрический анализ образцов для определения концентрации кислотных центров осуществляли на термоанализаторе Pyris 6 TGA (Perkin–Elmer) в диапазоне 30–700°C.

Предварительно прокаленные образцы сульфатированных аэрогелей охлаждали до 150°C и обрабатывали парами пиридина. Полученные порошки массой от 30 до 40 мг с помещали в алунодовые тигли и нагревали в атмосфере сухого аргона (ос. ч.). Скорость нагревания образцов в диапазоне 30–700°C составляла 10 град/мин, точность измерения массы – 0.1 мг в диапазоне 30–700°C.

Определение функции кислотности ( $H_0$ ) проводили методом визуальной оценки изменения окраски индикаторов Гаммета.

К предварительно прокаленному и охлажденному в сухой атмосфере образцу катализатора (0.2 г) добавляли раствор индикаторов Гаммета в сульфурилхлориде (0.2 мг индикатора на 2 мл SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Суспензию тщательно встряхивали, затем визуально оценивали изменение окраски поверхности катализатора (от белой к желтой). В качестве индикаторов использовали *n*-нитрофторбензол ( $H_0 = -12.44$ ), 2,4-динитротолуол ( $H_0 = -13.75$ ) и 1,3,5-тринитротолуол ( $H_0 = -16.04$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При обсуждении полученных результатов обозначим образцы аэрогелей SnO<sub>2</sub>, обработанные SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub>F и олеумом, как SnO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F и SnO<sub>2</sub>/олеум соответственно.

В работе [16] нами показано, что использование хлорида олова в качестве прекурсора для приготовления гелей приводит к содержанию на поверхности аэрогеля значительного количества хлорид-ионов, которые не могут быть удалены с поверхности последующим отжигом образцов. Кроме того, известно, что хлорид-ион, являясь основанием, может в значительной мере снижать активность суперкислотного катализатора. Во избежание описанного “отравления” катализатора лиогели были дополнительно промыты дистиллированной водой. Для подтверждения полного удаления Cl<sup>-</sup> использовали метод РСМА. Образцы, в которых не было найдено хлорид-ионов методом РСМА, были дополнительно проверены на присутствие Cl<sup>-</sup> с помощью AgNO<sub>3</sub>.

Одной из основных характеристик пористых материалов, в том числе аэрогелей, является величина их удельной площади поверхности. Значения удельной поверхности исходных аэрогелей, а также аэрогелей с модифицированной поверхностью представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, удельная площадь поверхности исходного аэрогеля SnO<sub>2</sub> составляет 265 м<sup>2</sup>/г. После отжига при 600°C в течение 2 ч площадь поверхности уменьшается до 33–53.5 м<sup>2</sup>/г. Уменьшение удельной поверхности при высокотемпературном отжиге является хорошо известным и предсказуемым процессом [22, 23]. Оно происходит за счет укрупнения частиц геля и усадки его пористой структуры. После сульфатирования SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> удельная площадь поверхности аэрогелей практически не меняется ( $S_{уд} = 48$  м<sup>2</sup>/г). Однако при использовании олеума и фторсульфоновой кислоты наблюдается значительное увеличение площади удельной поверхности. Она составляет 106 и 123 м<sup>2</sup>/г для образцов SnO<sub>2</sub>/олеум и SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F соответственно.

Известно, что жидкости могут конденсироваться в узких капиллярах при давлении пара, меньшем, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью данной жидкости. Иными словами, для жидкости, находящейся в капилляре, температура кипения выше, чем для этой же жидкости в свободном состоянии.

Температуры кипения SO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> составляют –10 и 69.4°C соответственно, в то время как температура кипения фторсульфоновой кислоты 163°C. Можно предположить, что при модификации поверхности выбранным методом (при 200°C) высококипящая фторсульфоновая кислота может частично конденсироваться в порах аэрогеля.

Для обработки поверхности аэрогеля парами SO<sub>3</sub> был использован олеум (концентрация составляла 67%). Согласно [24], его температура кипения составляет 65°C. Однако необходимо учитывать, что в парах помимо мономерной модификации SO<sub>3</sub> присутствует также модификация (SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, а при наличии даже следовых количеств воды серный ангидрид может полимеризоваться, образуя длинные зигзагообразные цепные структуры вида (–SO<sub>2</sub>–O–SO<sub>2</sub>–). Такие “полимерные” модификации, очевидно, обладают значительно более высокой температурой кипения и могут конденсироваться в порах аэрогеля.

Конденсация сульфатирующих агентов в порах (как в случае с фторсульфоновой кислотой и SO<sub>3</sub>) может приводить к частичному растворению стенок пор геля и увеличению удельной поверхности образца.

Анализ порошковых дифрактограмм аэрогелей показал, что фазовый состав образцов не меняется в зависимости от условий их обработки.

Все полученные образцы состояли из нанокристаллического касситерита (PDF2 41-1445). Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера. Данные проведенных расчетов представлены в табл. 1. Из представленных данных видно, что при обработке аэрогеля SO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> происходит незначительное увеличение ОКР. Возможно, это связано с увеличенным временем воздействия повышенной температуры: отожженный (несульфатированный) образец был выдержан в течение 2 ч при 600°C, а сульфатированные образцы были дополнительно выдержаны 2 ч при 400°C и 1 ч при 200°C. Для образцов SnO<sub>2</sub>/олеум и SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F наблюдали значительное уменьшение размера ОКР (до 5 нм). Необходимо отметить, что этот результат хорошо согласуется с данными по удельной поверхности образцов. Уменьшение ОКР может быть связано с частичным растворением твердотельного каркаса геля за счет конденсации сульфатирующих агентов.

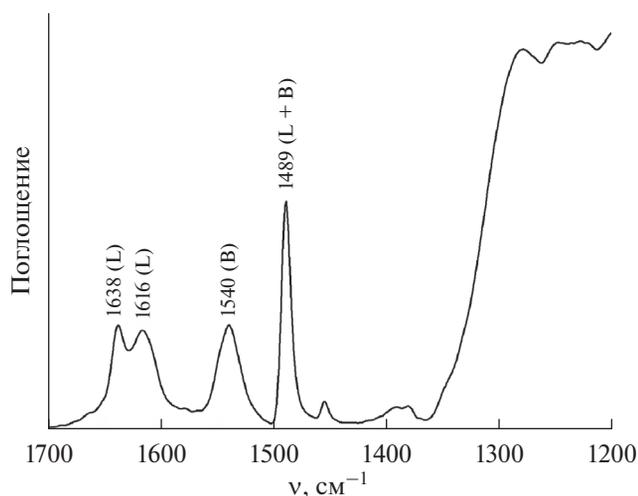
Одной из основных характеристик суперкислот является функция кислотности Гаммета ( $H_0$ ). Величину  $H_0$  определяли титрованием индикаторами Гаммета в хлористом сульфуриле. Значения  $H_0$  для полученных образцов представлены в табл. 1. Необходимо отметить, что для всех полученных образцов выполнялось соотношение  $H_0 \leq -11.93$ , это позволяет считать их суперкислотами по определению [11].

Известно, что поверхности оксидов металлов, модифицированные фторид-анионами, также могут проявлять суперкислотные свойства [25]. Использование фторсульфоновой кислоты в качестве модификатора могло привести к образованию фторидных кислотных центров (КЦ) на поверхности аэрогеля. Для проверки данного предположения был проведен элементный анализ, показавший отсутствие анионов фтора на поверхности.

Как правило, на поверхности сульфатированных оксидов металлов присутствует два типа кислотных центров – льюисовские (Л) и бренстедовские (Б). Содержание этих центров на поверхности образца обычно определяют методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Характерный спектр представлен на рис. 1.

Установлено, что все полученные образцы содержат на поверхности оба типа кислотных центров, что соответствует данным [16, 26]. Количество льюисовских кислотных центров составило 63–68% от общего числа для SnO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 56–58% для SnO<sub>2</sub>/олеум и SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F.

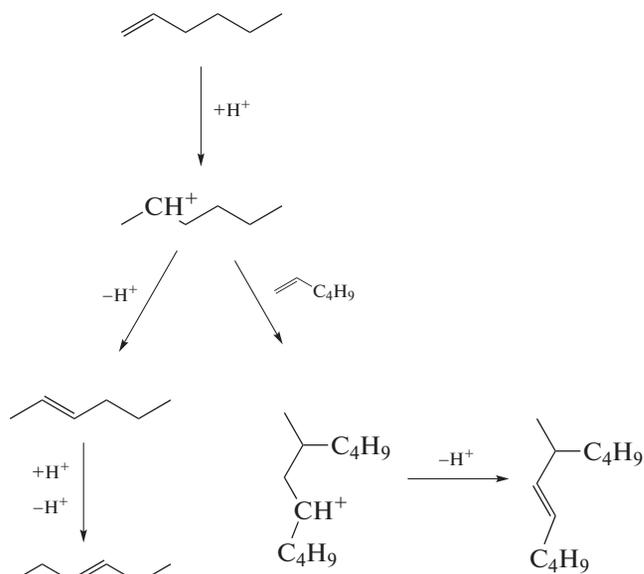
Каталитическая активность полученных образцов была протестирована в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Схема реакции приведена на рис. 2.



**Рис. 1.** Характерный ИК-спектр сульфатированного образца аэрогеля SnO<sub>2</sub>. Буквами В и L обозначены полосы поглощения, соответствующие бренstedовским и льюисовским КЦ.

В табл. 2 собраны наиболее значимые результаты каталитических экспериментов (конверсия гексена-1 в зависимости от типа используемого катализатора при различных температурно-временных условиях проведения реакции).

Необходимо отметить, что несulfатированные образцы также были проверены с точки зрения их каталитической активности. Однако при использовании таких образцов конверсии гексена-1 не наблюдалось. Из представленных в табл. 2 данных видно, что каталитическая активность образца сильно зависит от природы использованного сульфатирующего агента. Применение оксидов серы(IV) и серы(VI), а также сульфурилхлорида приводит к образованию высокоактивных катализаторов: конверсия исходного гексена-1 достигает 100% при комнатной температуре за 1 ч. Катализатор SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F обладает несколько



**Рис. 2.** Схема реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1.

меньшей активностью: максимальная степень конверсии составила 88% при 60°C за 1 ч.

Различия в активности полученных катализаторов могут быть обусловлены двумя факторами: различной силой кислотных центров и их различной концентрацией на поверхности образца. Значения функций кислотности Гаммета для каждого образца представлены в табл. 1. Видно, что SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F демонстрирует наиболее низкую силу КЦ ( $13.75 \leq H_0 \leq -16.04$ ), в то время как для остальных образцов  $H_0 \leq -16.04$ .

Данные о концентрации КЦ на поверхности аэрогелей представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что SnO<sub>2</sub>/HSO<sub>3</sub>F и SnO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> демонстрируют повышенное содержание кислотных центров (1.21 и 0.65 мг/экв пиридина на 1 г катализатора соответственно) по сравнению с образ-

**Таблица 2.** Степень конверсии гексена-1 в зависимости от условий проведения реакции

Тип катализатора	Степень конверсии гексена-1			
	1 ч при комнатной температуре	24 ч при комнатной температуре	1 ч при 40°C	1 ч при 60 °C
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub>	100	—	—	—
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub>	100	—	—	—
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	—	—	—
SnO <sub>2</sub> /HSO <sub>3</sub> F	12	34	52	88

цами  $\text{SnO}_2/\text{SO}_2$  и  $\text{SnO}_2/\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (0.39 и 0.32 мг/экв пиридина на 1 г катализатора соответственно). В настоящее время невозможно однозначно ответить на вопрос, почему использование олеума и фторсульфоновой кислоты приводит к значительному увеличению концентрации КЦ по сравнению с другими сульфатирующими агентами. Тем не менее можно предположить две причины наблюдаемого эффекта. Как уже было упомянуто ранее, при использовании олеума и фторсульфоновой кислоты на поверхности образца осаждаются высококипящие вещества, которые могут конденсироваться в порах аэрогеля при выбранных условиях модификации поверхности. Таким образом, можно предположить, что повышенная концентрация кислотных центров при использовании  $\text{HSO}_3\text{F}$  и олеума связана с 1) неполным удалением свободного сульфатирующего агента из пор образца при отжиге и 2) более эффективным взаимодействием жидкого сульфатирующего агента с поверхностью  $\text{SnO}_2$ .

Тем не менее следует отметить, что значительное количество КЦ на поверхности образца  $\text{SnO}_2/\text{HSO}_3\text{F}$  не приводит к его высокой каталитической активности.

Таким образом, можно заключить, что на активность катализаторов в большей мере влияет сила кислотных центров, чем их поверхностная концентрация.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы аэрогели  $\text{SnO}_2$ . Поверхность полученных аэрогелей модифицирована сульфатными группами с применением сульфатирующих агентов различной природы:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Показано, что основные характеристики (удельная площадь поверхности, размер кристаллитов,  $N_0$ ) зависят от природы сульфатирующего агента. Полученные катализаторы протестированы в модельной реакции изомеризации и олигомеризации гексена-1. Установлено, что каталитическая активность также напрямую зависит от выбора сульфатирующего агента.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ЦКП Института физики твердого тела РАН за исследование образцов методом ИК-спектроскопии.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06014). Часть работы выполнена в

рамках государственного задания ИФВ РАН (тема № 0090-2019-0002).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 431. <https://doi.org/10.1134/S003602361904017x>
2. Haiduk Y.S., Savitsky A.A., Khort A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 717. <https://doi.org/10.1134/S003602361906007X>
3. Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1419. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110098>
4. Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088. <https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
5. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. P. 1148. <https://doi.org/10.1039/C39790001148>
6. Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1979. V. 8. № 10. P. 1259. <https://doi.org/10.1246/cl.1979.1259>
7. Hino M., Kobayashi S., Arata K. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 21. P. 6439. <https://doi.org/10.1021/ja00515a051>
8. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980. P. 851. <https://doi.org/10.1039/C39800000851>
9. Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1980. V. 9. № 8. P. 963. <https://doi.org/10.1246/cl.1980.963>
10. Yamaguchi T., Jin T., Tanabe K. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 14. P. 3148. <https://doi.org/10.1021/j100405a022>
11. Olah G.A., Prakash G.K., Sommer J. // J. Sci. 1979. V. 206. № 4414. P. 13. <https://doi.org/10.1126/science.206.4414.13>
12. Matsuhashi H., Hino M., Arata K. // Chem. Lett. 1988. V. 17. № 6. P. 1027. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.1027>
13. Younes M.K., Ghorbel A., Rives A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 32. P. 349. <https://doi.org/10.1007/s10971-004-5815-3>
14. Ward D.A., Ko E.I. // J. Catal. 1994. V. 150. № 1. P. 18. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1319>
15. Corma A., Martínez A., Martínez C. // Appl. Catal., A. Gen. 1996. V. 144. № 1–2. P. 249. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00111-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00111-1)
16. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
17. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010137>

18. *Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 20. P. 4794.  
<https://doi.org/10.1021/j100411a017>
19. *Baumann T.F., Kucheyev S.O., Gash A.E. et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 12. P. 1546.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200500074>
20. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 56–57
21. *Torres-Rodríguez J., Kalmár J., Menelaou M. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 149. P. 54.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.02.011>
22. *Keysar S., Shter G.E., Hazan de Y. et al.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2464.  
<https://doi.org/10.1021/cm970208s>
23. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 4. 326 с. ISBN 5-85270-008-8
24. *Yurkova L.L., Lermontov S.A., Malkova A.N. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 5. P. 479.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514050215>
25. *Dalai A.K., Sethuraman R., Katikaneni S.P.R. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 10. P. 3869.  
<https://doi.org/10.1021/ie980091x>
26. *Gomez R., Lopez T., Ortiz-Islas E. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 193. № 1–2. P. 217.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00473-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00473-9)